

07.3

## Высокотемпературный светоизлучающий алмазный $p-i-n$ -диод на азот-вакансионных центрах люминесценции

© С.Г. Буга, Н.В. Корнилов, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько,  
С.А. Тарелкин, Т.Е. Дроздова, В.Д. Бланк

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия  
E-mail: buga@tisnum.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2023 г.

В окончательной редакции 24 октября 2023 г.

Принято к публикации 30 ноября 2023 г.

Изготовлен алмазный светоизлучающий  $p-i-n$ -диод на основе легированного азотом синтетического монокристалла алмаза ( $n$ -тип проводимости), выращенного при высоком давлении и температуре, и тонких слоев, выращенных методом гомоэпитаксиального роста из газовой фазы:  $i$ -слоя слаболегированного алмаза с азот-вакансионными оптически активными центрами и слоя, сильно легированного бором ( $p$ -тип проводимости). Впервые исследованы вольт-амперные характеристики и спектры электролюминесценции при температурах в диапазоне 300–680°C. Спектр излучения при  $T = 450^\circ\text{C}$  имеет максимум в области 590–610 nm и аналогичен спектрам электролюминесценции азот-вакансионных центров, наблюдавшимся ранее при комнатной температуре в алмазных  $p-i-n$ -диодах с  $n$ -слоями, легированными фосфором. Интенсивность излучения возрастает пропорционально электрической мощности тока диода.

**Ключевые слова:** легированный азотом алмаз, алмазный  $p-i-n$ -диод, вольт-амперные характеристики, электролюминесценция, высокие температуры.

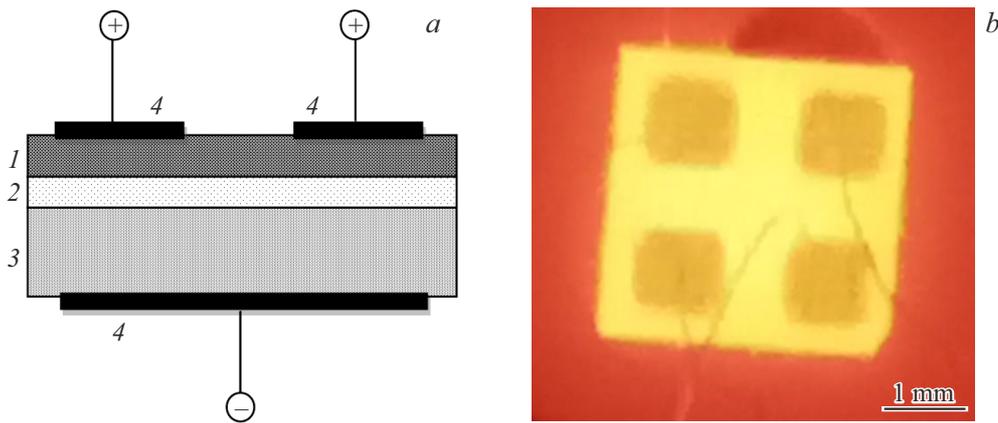
DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57184.19778

Светоизлучающие алмазные  $p-i-n$ -диоды на азот-вакансионных (NV) оптически активных центрах разрабатываются как источники одиночных фотонов с электрической накачкой [1–4]. Также исследуется возможность разработки фемтосекундных алмазных лазеров с высокой мощностью [5,6]. В качестве  $p$ -типа материала в таких диодах обычно используется алмаз, легированный бором, а в качестве  $n$ -типа — алмаз, легированный фосфором [1–4]. При этом  $i$ -слой содержит оптически активные NV-центры, а также незначительную концентрацию одиночных атомов замещения азота (C-центров) и в некоторых случаях атомов фосфора [4]. В работе [3] применена комбинированная структура слоя  $n$ -типа: легированный азотом слой, поверх которого для большей эффективности эмиссии электронов изготовлены дополнительные структуры из алмаза, сильно легированного фосфором. Азот в виде одиночных атомов в позиции замещения, так же как и фосфор, является легирующим элементом донорного типа для алмаза. Ранее нами была продемонстрирована возможность создания диодов Шоттки  $n$ -типа на основе алмаза, легированного азотом [7]. Потенциал ионизации азота в алмазе существенно больше, чем в случае фосфора: 1.7 eV [8,9] и 0.57 eV [10] соответственно. В связи с этим при комнатной температуре концентрация свободных электронов в алмазе, легированном азотом, крайне низка. При концентрациях C-центров в диапазоне  $10^{18}$ – $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> проводимость электронов по делокализованным состояниям в алмазе наблюдается либо при облучении светом [8,9], либо при нагреве более 300°C [7,8]. Предсказывается также эффект

суперинжекции носителей заряда в  $i$ -область, благодаря чему с повышением напряжения эффективность электролюминесценции должна увеличиваться [11].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния нагрева до 680°C на вольт-амперные характеристики и спектры электролюминесценции вертикального алмазного  $p-i-n$ -диода с легированным азотом слоем  $n$ -типа проводимости.

Экспериментальные образцы (рис. 1) были изготовлены на подложках из легированного азотом алмаза типа Ib, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT-метод) [12,13], с концентрацией азота в виде C-центров  $2.4 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. На этих подложках (размером  $3.5 \times 3.5 \times 0.3$  mm) были последовательно выращены методом гомоэпитаксиального роста из газовой фазы (CVD-метод) [13] слой алмаза толщиной 6  $\mu\text{m}$  с низкой концентрацией NV-центров ( $i$ -слой) и слой, легированный бором в концентрации  $\sim 1 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, толщиной 7  $\mu\text{m}$  ( $p^+$ -слой). После CVD-роста из полученных трехслойных кристаллических структур методом лазерной резки были вырезаны квадратные пластины размером около  $3.0 \times 3.0 \times 0.3$  mm. Одна из боковых поверхностей изготовленных пластин была отполирована для улучшения выхода оптического излучения, обеспечения наблюдения области электролюминесценции с помощью оптического микроскопа и анализа спектров излучения. Со стороны HPHT-подложки методом магнетронного напыления через контактную маску был создан сплошной омический контакт Ti–Pt размером  $2.5 \times 2.5$  mm, а со стороны легированного бором CVD-слоя — четыре



**Рис. 1.** *a* — схема алмазного  $p-i-n$ -диода. 1 —  $p^+$ -слой, легированный бором; 2 —  $i$ -слой, содержащий NV-центры; 3 —  $n$ -слой, легированный азотом; 4 — омические контакты Ti–Pt. *b* — электролюминесценция алмазного  $p-i-n$ -диода при  $T = 680^\circ\text{C}$ ,  $I = 20\text{ mA}$ .

контакта размером  $1.0 \times 1.0\text{ mm}$ . Перед изготовлением металлических контактов образцы отжигались в воздушной среде при температуре  $680^\circ\text{C}$  для удаления графитизованного поверхностного слоя, образующегося в процессе лазерной резки, и возможных поверхностных загрязнений.

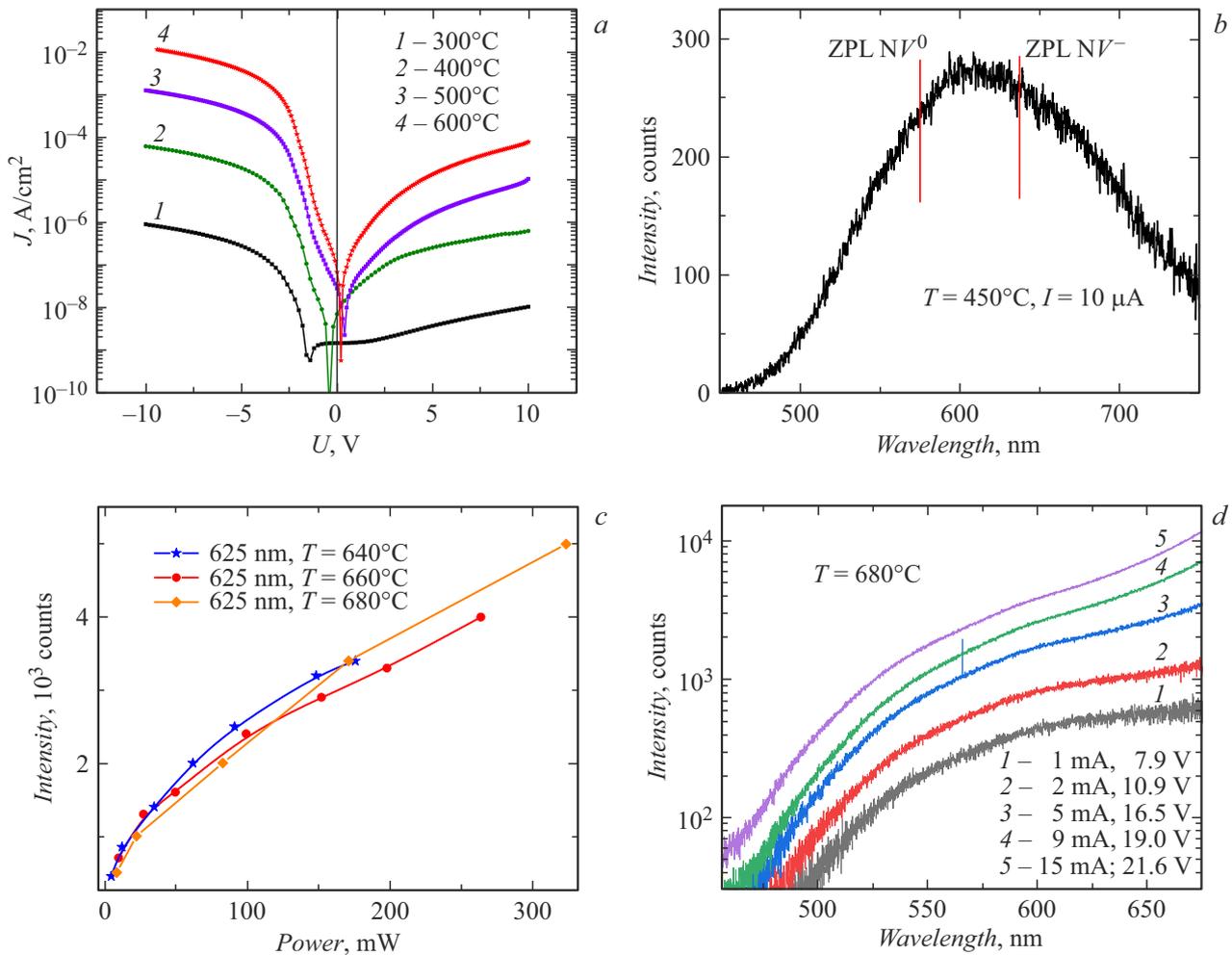
При протекании тока диода в прямом направлении и температурах выше  $400^\circ\text{C}$  наблюдалось свечение диода (рис. 1, *b*). Нагрев производился в атмосфере аргона в герметичном нагревательном столе с оптическим окном Linkam 1000TS. Были исследованы вольт-амперные характеристики диодов при температурах  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  (рис. 2, *a*) с помощью измерителя электрических характеристик полупроводниковых устройств Keithley 4200A. Спектры электролюминесценции были исследованы с использованием конфокального рамановского спектрометра Renishaw inVia Reflex с объективом  $\times 50$  и диаметром фокального пятна  $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ . Для этих измерений диод располагался в нагревателе перпендикулярно выходному оптическому окну таким образом, чтобы можно было снимать спектр излучения с полированной торцевой поверхности. При этом яркая область излучения наблюдалась в  $i$ -слое у границы с  $p^+$ -слоем. Перед началом измерений спектров электролюминесценции при каждом значении температуры производилась съемка спектра фонового излучения нагретого диода в отсутствие тока. Впоследствии спектры излучения нагревателя вычитались из измеренных спектров при включенном токе диода.

На рис. 2, *a* приведены вольт-амперные характеристики диода при температурах  $300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ . Напряжение открытия диода  $U_{on}$  уменьшается от  $\sim 2.0$  до  $1.5\text{ V}$  при увеличении температуры в указанном диапазоне. Максимальная плотность тока в открытом состоянии при  $T = 680^\circ\text{C}$  составила  $j = 0.1\text{ A/cm}^2$ . При этом сопротивление в открытом состоянии равно  $R_{on} = 1.3\text{ k}\Omega$ , что соответствует сопротивлению легированной азотом НРНТ-подложки указанных выше размеров с удельным

сопротивлением  $\rho = 4\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  при данной температуре [14].

При  $T = 450^\circ\text{C}$  спектр электролюминесценции после вычитания спектра излучения нагревателя представляет собой широкую полосу полушириной  $\sim 150\text{ nm}$  с максимумом в области  $590\text{--}610\text{ nm}$  (рис. 2, *b*). При более высоком значении температуры и более высоких значениях тока диода интенсивность излучения существенно возрастает, однако при этом возрастает и интенсивность теплового излучения в области  $\lambda > 700\text{ nm}$ , которое наблюдается в спектрах (рис. 2, *d*) после вычитания спектра нагревателя. Это может быть вызвано собственным дополнительным разогревом диода при протекании тока и выделением тепловой мощности, обусловленной главным образом достаточно большим сопротивлением подложки. Для предотвращения саморазогрева диода необходимо проведение измерений спектров в импульсном режиме протекания тока с относительно низким коэффициентом заполнения. Кроме того, возможно улучшение конструкции диодов путем уменьшения толщины подложки до  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ , например, при помощи lift-off-технологии, использованной нами при изготовлении тонких алмазных диодов Шоттки  $p$ -типа [15], а также путем оптимизации концентрации С-центров в подложке и NV-центров в  $i$ -слое.

Вид спектра на рис. 2, *b* в целом соответствует спектрам электролюминесценции  $\text{NV}^0$ -центров  $p-i-n$ -диодов с  $n$ -слоем, легированным фосфором [1–4] при комнатной температуре. Основное отличие заключается в том, что при комнатной температуре на общем фоне широкой полосы наблюдаются отдельные узкие пики небольшой интенсивности, обусловленные фоновыми повторениями бесфоновой линии люминесценции (ZPL)  $575\text{ nm}$ , которые при перекрытии формируют широкую полосу [1–4]. На рис. 2, *c* приведены зависимости интенсивности излучения на длине волны  $625\text{ nm}$  от электрической мощности, потребляемой диодом при температурах  $640, 660$  и  $680^\circ\text{C}$ . Видно, что при повыше-



**Рис. 2.** *a* — вольт-амперные характеристики алмазного  $p-i-n$ -диода по постоянному току при  $T = 300\text{--}600^\circ\text{C}$ . *b* — спектр излучения диода при температуре  $450^\circ\text{C}$  и прямом токе  $10\ \mu\text{A}$ . Вертикальные линии указывают длины волн люминесценции бесфоновых линий оптических центров  $\text{NV}^0$  и  $\text{NV}^-$ . *c* — зависимости интенсивности излучения на длине волны  $625\ \text{nm}$  от электрической мощности, потребляемой диодом при температурах  $640$ ,  $660$  и  $680^\circ\text{C}$ . *d* — спектры излучения диода при температуре  $680^\circ\text{C}$  и величинах тока  $1\text{--}15\ \text{mA}$ .

нии температуры интенсивность люминесценции в области мощности до  $100\ \text{mW}$  снижается на  $\sim 10\%$ , однако с повышением температуры концентрация свободных электронов увеличивается и благодаря этому интенсивность излучения растет в  $1.5\text{--}2$  раза пропорционально увеличению электрической мощности от  $100$  до  $320\ \text{mW}$ . Таким образом, нами продемонстрирована работоспособность светоизлучающих алмазных  $p-i-n$ -диодов на NV-центрах в области температур  $300\text{--}680^\circ\text{C}$ . Имеются возможности дальнейшего улучшения их характеристик для повышения плотности тока и разработки алмазного инжекционного лазера.

### Благодарности

Исследование проведено с использованием экспериментального оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ ([www.tisnum.ru/suec/suec.html](http://www.tisnum.ru/suec/suec.html)).

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-22-00817 (<https://rscf.ru/project/22-22-00817>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] 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. Mizuochoi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Yamasaki, *Nat. Photon.*, **6**, 299 (2012). DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.75

- [3] 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
- [4] 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
- [5] V.G. Vins, E.V. Pestryakov, *Diamond Rel. Mater.*, **15**, 571 (2006). DOI: 10.1016/j.diamond.2005.11.038
- [6] A. Savvin, A. Dormidonov, E. Smetanina, V. Mitrokhin, E. Lipatov, D. Genin, S. Potanin, A. Yelisseyev, V. Vins, *Nat. Commun.*, **12**, 7118 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-27470-7
- [7] 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. технология*, **65** (11), 27 (2022). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.7y
- [8] R.G. Farrer, *Solid State Commun.*, **7**, 685 (1969). DOI: 10.1016/0038-1098(69)90593-6
- [9] 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
- [10] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6365 (2004). DOI: 10.1063/1.1840119
- [11] I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin, *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 03LT03 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab0569
- [12] Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, I.N. Kupriyanov, A.G. Sokol, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3169 (2010). DOI: 10.1021/cg100322p
- [13] 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
- [14] С.Г. Буга, Г.М. Квашнин, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, М. Яо, *ФТП*, **57** (5), 370 (2023). DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56206.4748
- [15] V.S. Bormashov, S.A. Terentiev, S.G. Buga, S.A. Tarelkin, A.P. Volkov, D.V. Teteruk, N.V. Kornilov, V.D. Blank, *Diamond Rel. Mater.*, **75**, 78 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006