

02

Катодолюминесценция НРНТ-алмаза типа IIa с концентрацией бора до 0.03 ppm

© В.А. Кравец¹, И.В. Клепиков^{2,3,4}, Е.А. Васильев⁵

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

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

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

⁴ Санкт-Петербургский университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский Горный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.09.2024 г.

В окончательной редакции 24.10.24 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Проведено исследование монокристаллической многосекторной пластины из НРНТ-алмаза типа IIb с минимальным детектируемым по IR-спектрам поглощения уровнем бора. В секторах роста {111} и {110} концентрация бора составила 0.03 и 0.01 ppm. В секторах роста {100}, {113}, {115} концентрация бора меньше предела обнаружения по спектрам поглощения. В спектрах катодолюминесценции всех секторов при температуре 77 К выявлены широкие бесструктурные полосы с максимумами 2.3 и 3.3 eV. Полоса с максимумом 2.3 eV имеет две компоненты с временами затухания в диапазонах 5–14 μ s и 0.2–2 μ s соответственно, отличающимися в разных секторах роста. Время затухания полосы с максимумом 3.3 eV меньше 100 ns. Выявлено различие в интенсивности люминесценции секторов при возбуждении светом 220 nm и катодолюминесценции. Интенсивность фотолюминесценции минимальна в секторах {110} и {115}, а катодолюминесценция сектора {110} самая интенсивная. Сравнение с ранее проведенными исследованиями показало, что при уменьшении концентрации бора в НРНТ-алмазе снижается интенсивность и время затухания катодолюминесценции.

Ключевые слова: НРНТ- алмаз, катодолюминесценция, сектор роста, внутреннее строение, алмаз типа IIa.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59966.7039-24

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]. Алмаз типа IIa обладает электрооптическими характеристиками диэлектрика. Свойства алмаза как диэлектрика получены воспроизводимо только в CVD-алмазах, выращенных из высокочистых газов. Бор и остальные примеси в таких кристаллах находятся на уровне менее 1 ppb. На данный момент существует проблема в определении граничного значения, когда алмаз переходит к типу IIa от типов Ia, Ib, IIb. В геммологической литературе для природных и синтетических алмазов часто используется значение 1 ppm, ниже которого алмаз относится к типу IIa. Его удобно использовать еще потому, что метод ИК спектроскопии уже не детектирует примесь азота ниже данного значения, для природных алмазов это основной параметр. Но для определения концентрации примеси

бора данный метод на несколько порядков чувствительнее. При массовом производстве НРНТ-алмазов вопрос отнесения алмаза к тому или иному типу стал еще более актуальным, так как практически во всех НРНТ-алмазах присутствуют примеси бора и азота на уровне десятков-сотен ppb (зависит от примесной чистоты металла-катализатора). По физической классификации и цветовым характеристикам такие алмазы относятся к типу IIa, однако примесь бора в таких концентрациях все еще может придавать ему характеристики полупроводника.

Природные и синтетические алмазы содержат в структуре множество дефектно-примесных центров, активных в люминесценции [2–5]. Люминесценция НРНТ-алмазов с примесью бора 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 характери-

стики полосы должны зависеть от концентрации легирующей примеси в алмазах (бор и азот), но систематические исследования затруднены сложностью контроля дефектно-примесного состава. В работе [8] на основании изучения фосфоресценции HPHT-алмазов предложен новый вариант происхождения этого свечения: зеленовато-голубое связывают с добавлением бора и железа, оранжевое - с добавлением бора и натрия. Объяснение дано с помощью моделирования и теоретических расчетов.

В продолжение работ [9–11] в проведенном исследовании получены данные о спектрально-временных характеристиках люминесценции в разных секторах роста бесцветного выращенного методом HPHT-монокристалла алмаза типа IIa с концентрацией бора до 0.03 ppm. Такие кристаллы обладают интенсивной зеленовато-голубой и слабой оранжевой фосфоресценцией при возбуждении коротковолновым ультрафиолетовым излучением, по своей природе близкой или аналогичной ранее исследованной в алмазах типа IIb.

1. Образец

Исследована бесцветная многосекторная алмазная пластина $4 \times 4 \times 0.5$ mm HPHT-алмаза типа IIa. Синтез кристаллов производился на кубическом прессе высокого давления SK-850 в диапазоне температур $1450\text{--}1550^\circ\text{C}$ при давлении 5.5 GPa. В качестве металла-катализатора использовался сплав Fe–Co с добавлением геттеров азота и бора. Пластина вырезана лазером резки перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$ из центральной части монокристалла HPHT-алмаза, близкого к типу IIa. Далее пластина была механически отполирована на ограночном диске. В морфологии кристалла преобладали грани $\{111\}$ и $\{100\}$, менее развиты были простые формы $\{110\}$, $\{113\}$, $\{115\}$. Образец выращивался без намеренного легирования бором, бор присутствует в алмазе, вероятно, за счет содержания низких концентраций в металле-катализаторе. В ячейке высокого давления располагались 4 затравки, ориентированные гранью $\{100\}$.

2. Методы исследования

Оценка содержания примеси бора проводилась по спектрам IR-поглощения. Спектры поглощения регистрировались на спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Hyperion 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 [12–16]:

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

где I_{2802} — интегральный коэффициент поглощения полосы с максимумом около 2800 cm^{-1} .

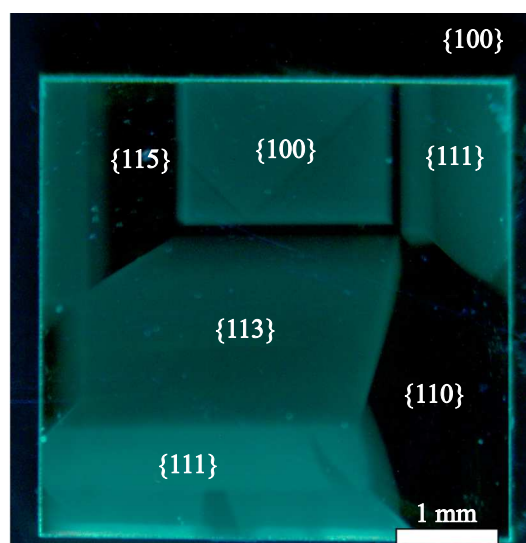


Рис. 1. Изображение секторального внутреннего строения изучаемой алмазной пластины, полученное методом фотолюминесцентной микроскопии (при возбуждении $\lambda = 220\text{ nm}$).

Визуализация секторального строения алмазной пластины производилась на приборе Diamond Inspector при возбуждении эксимерной лампой на длине волны 220 nm. Максимально возможная плотность возбуждения при этом составляет по оценке не более 1 W/m^2 . Спектры катодолюминесценции (CL) регистрировались на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX (Самеса, Франция), оснащенный оптическим микроскопом и совмещенном с CL-станцией оригинальной конструкции [17]. Прибор на основе микроанализатора CAMEBAX позволяет получать оптические изображения образца в отраженном свете, измерять времена затухания и разгорания 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, поглощенном образцом токе 20 nA и диаметре электронного пучка $3\text{ }\mu\text{m}$ при 77 K. Плотность возбуждения при этом составляет около 300 W/m^2 .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Люминесцентная микроскопия

На рис. 1 представлены изображения образца, полученные методом фотолюминесцентной микроскопии. На изображениях наблюдается характерный для HPHT-алмазов контраст. Исходя из морфологии кристалла и расположения пирамид роста граней простых форм были идентифицированы ростовые секторы $\{100\}$, $\{110\}$, $\{113\}$, $\{115\}$, $\{111\}$.

Таблица 1. Концентрация бора и азота в разных секторах алмаза

Сектор	B, ppm (2802 cm^{-1})	N, ppm (not detected)
{111}	0.03 ± 0.01	< 0.5
{110}	$0.01 - 0.005$	< 0.5
{113}	(< 0.005) not detected	< 0.5
{115}	(< 0.005) not detected	< 0.5
{100}	(< 0.005) not detected	< 0.5

3.2. Примесный состав и спектры IR-поглощения

На рис. 2 представлены спектры IR-поглощения, зарегистрированные в разных секторах роста алмазной пластины. На спектрах наблюдается полоса 2802 cm^{-1} , характеризующая наличие в кристалле примеси бора [13]. Интенсивность этой полосы достаточна для расчета концентрации только в секторах {111} и {110}.

В работах [9–11] были исследованы алмазы, легированные бором, которые синтезированы на том же прессовом оборудовании, что и исследуемый в настоящей статье образец. В настоящей работе, как и в проведенных ранее исследованиях, азот и другие примеси, кроме бора в образце не обнаружены, — ниже предела обнаружения. Расчет концентрации бора в секторах {111} и {110} по спектрам IR приведен в табл. 1.

Из полученных данных видно, что в секторах {100}, {113}, {115} многосекторного образца из монокристалла НРНТ-алмаза методом IR-спектроскопии не удается зарегистрировать наличие примеси бора при толщине пластины 0.5 mm : его концентрация составляет менее 5 ppb .

3.3. CL-исследования

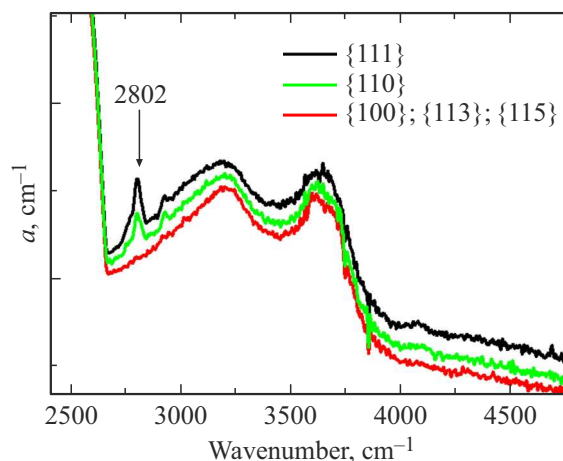
Спектры CL выявленных секторов роста алмазной пластины представлены на рис. 3. Форма спектров CL каждого сектора соответствует суперпозиции широких полос с максимумами около 2.3 и 3.0 eV .

В предыдущих работах были исследованы алмазные пластины, синтезированные в схожих условиях, но с уровнем легирования бором до 15 [10] и 60 ppm [11]. В спектрах CL-пластин из работ [10,11] наблюдалась полоса 2.3 eV и полоса с максимумом 3.0 eV . В спектрах исследованного образца выявлены две широкие полосы с максимумами 2.3 и 3.3 eV . Очевиден сдвиг максимума полосы с более высокой энергией — от 3.0 до 3.3 eV .

Рекомбинационная модель люминесценции предполагает [6,18–21] наличие зависимости положения максимума полосы 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

**Рис. 2.** Спектры IR-поглощения секторов роста {111}, {110}, {100}, {113}, {115} НРНТ-алмаза в спектральной области с полосой поглощения бора 2802 cm^{-1} .

акцептора и донора, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, r — расстояние между донором и акцептором. При этом сдвиг максимума полосы 3.3 eV в зависимости от сектора находится в рамках погрешности.

В работе [21] было определено соотношение концентрации азота в алмазе как $1 : 10 : 46 : 100$ для секторов соответственно {110} : {113} : {100} : {111}. В работах [9,11] было определено соотношение концентрации бора в алмазах как $2 : 16 : 34 : 100$ для секторов соответственно {100} : {113} : {110} : {111}. Однако эти соотношения меняются в широких пределах в зависимости от скорости роста, состава среды, температуры. В общем случае грань {111} наиболее активна к захвату примесей азота и бора, грань {113} находится на третьей позиции по активности к захвату примесей и азота, и бора. А грани {110}, {100} имеют разную активность к захвату азота и бора, и меняются местами: {110} более активна к захвату бора, {100} — азота. Интенсивность исследуемых полос CL, вероятно, не зависит напрямую от содержания только бора или только азота в ростовом секторе, определяется также соотношением этих элементов.

Наиболее интенсивные CL-полосы 2.3 и 3.3 eV наблюдаются в секторах {111} и {110}, характеризующихся максимальной концентрацией бора. Соотношение интенсивностей полос 2.3 и 3.3 eV в каждом секторе разное (табл. 2), и прямая зависимость интенсивности CL от содержания бора или азота не выявляется. Регистрируемая интенсивность спектров CL не соответствует распределению интенсивности фотолюминесценции (PL) при возбуждении 220 nm (рис. 1). В PL минимальной интенсивностью характеризуются секторы {110} и {115}. В CL сектор {115} люминесцирует сильнее, чем {111}. Объяснение этого эффекта может заключаться в том, что в CL в отличие от PL может происходить инверсия по интенсивности люминесценции секторов из-за разной

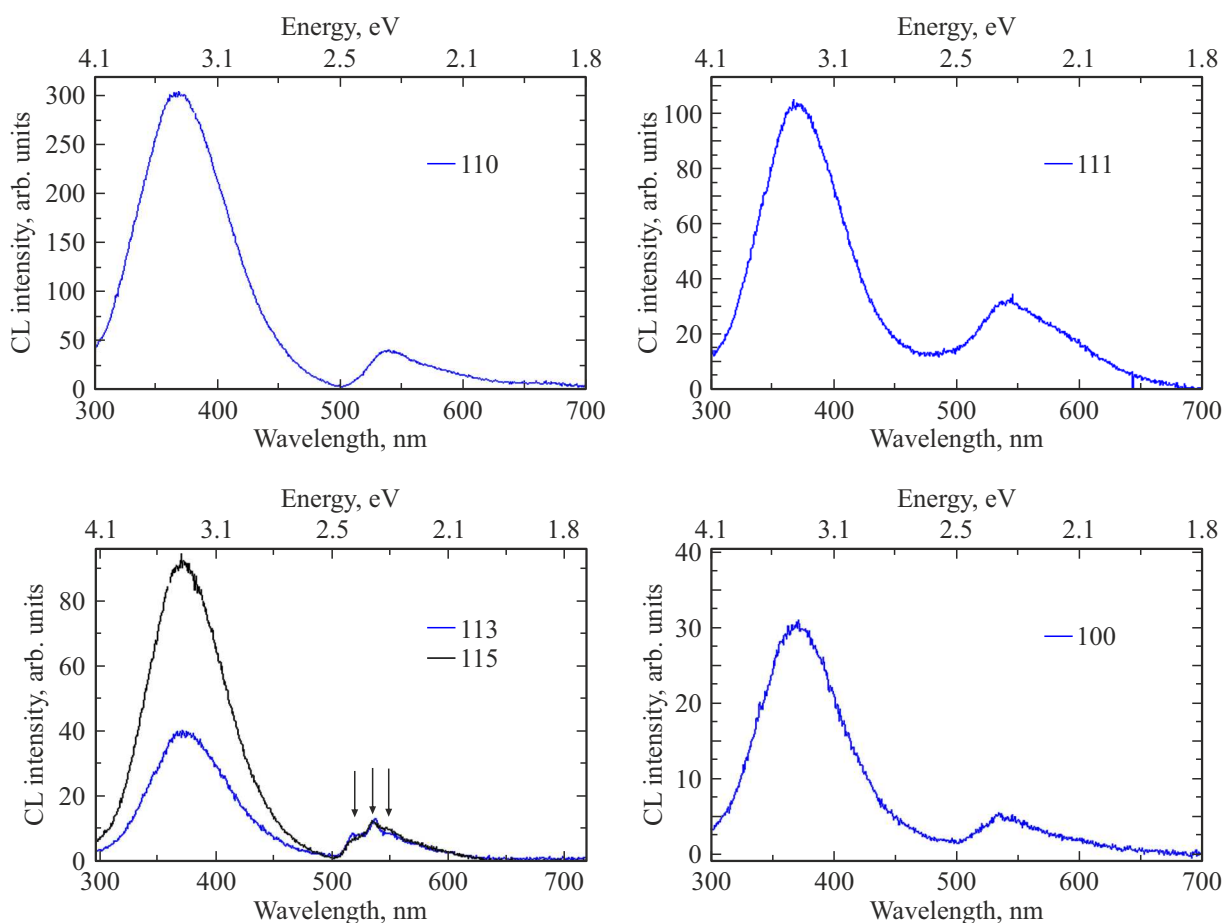


Рис. 3. CL-спектры образца при 77 K, полученные для разных секторов роста исследуемого образца.

Таблица 2. Люминесцентные характеристики изучаемых полос люминесценции

Сектор	Соотношение интенсивностей полос $I(3.3 \text{ eV})/I(2.3 \text{ eV})$	Время затухания люминесценции полосы 2.3 eV		Время затухания люминесценции полосы 3.3 eV
		$t_1 \mu\text{s}$	$t_2 \mu\text{s}$	$t_1 \text{ ns}$
{111}	3.2 ± 0.3	14 ± 2	2 ± 1	< 100
{110}	7.4 ± 0.5	6 ± 1	≤ 0.2	< 100
{113}	4.8 ± 0.5	4 ± 1	≤ 0.2	< 100
{115}	11.5 ± 0.7	6 ± 1	≤ 0.2	< 100
{100}	7.3 ± 0.5	5 ± 1	≤ 0.2	< 100

диффузионной длины носителей заряда, что влияет на размер области генерации CL. Также разность может объясняться тем, что плотностью накачки при CL отличается более чем в 100 раз, чем при возбуждении лампой 220 nm.

На спектрах CL для секторов {113} и {115} на фоне широкой полосы 2.3 eV отчетливо регистрируется узкая линия около 2.32 eV (535 nm) и также едва различимые пики 2.4 eV (517 nm) и 2.29 eV (547 nm). В алмазах в

данной области CL-спектра обычно может регистрироваться дефект H3 [22].

Значения времени затухания люминесценции полос с максимумами 2.3 и 3.3 eV представлены в табл. 2. В работе [23] показано, что полоса в области 3.0 eV имеет значение времени затухания порядка 10 ns. В настоящей работе в области 3.3 eV было зафиксировано минимально возможное регистрируемое установкой время ~ 100 ns.

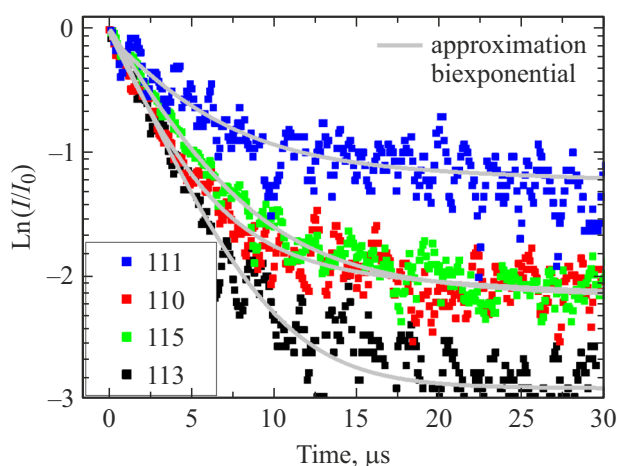


Рис. 4. Кривые затухания CL в области полосы 2.3 eV.

На рис. 4 представлены кривые затухания, полученные в области полосы люминесценции 2.3 eV. Наблюдается две компоненты времени затухания. Первая компонента в разных секторах роста аппроксимируется значением от 14 до $5\mu\text{s}$, вторая более короткая компонента аппроксимируется временем от 2 до $\leq 0.2\mu\text{s}$. Это значительно отличается от результатов измерения методами фото- и рентгенолюминесценции [24] времени затухания полосы А в природных алмазах. В работе [24] отмечено, что в области полосы 2.3 eV время затухания около 5–7 ms. В нашей же работе зарегистрированы времена затухания на 3 порядка меньше. Это может быть объяснено различием формирования центров люминесценции в синтетических алмазах и в природных алмазах, исследованных в работе [24]. Также данное различие может объясняться различием в способе возбуждения, поскольку электронный пучок превышает по плотности энергии накачки фотолюминесцентные (УФ) или рентгенолюминесцентные источники на несколько порядков. Известно, что вклад в люминесценцию более короткоживущих состояний при большой плотности накачки увеличивается, а вклад более долгоживущих состояний может быть на уровне погрешности. Этот аспект поведения системы люминесценции требует дополнительного исследования.

Таким образом, при уменьшении концентрации бора в НРНТ-алмазе снижается интенсивность и время затухания CL. В рамках модели рекомбинации DA время затухания должно увеличиваться при снижении концентрации донора и акцептора, поэтому полученные результаты дают основание для поиска альтернативной модели полосы CL с максимумом 2.3 eV.

4. Выводы

В исследованном НРНТ-алмазе с концентрацией бора на пределе обнаружения ИР спектроскопией каждый сектор роста представляет собой отдельный материал

со своими параметрами люминесценции и примесным составом. В спектрах CL всех секторов роста выявляются две полосы CL с максимумами 2.3 и 3.3 eV. Интенсивность люминесценции секторов при возбуждении 220 nm не соответствует интенсивности полос CL. Интенсивность CL максимальна в секторах с роста {111} и {100} с концентрацией бора соответственно 0.03 и 0.01 ppm. Полоса 3.3 eV характеризуется временем затухания менее $0.1\mu\text{s}$. Полоса 2.3 eV имеет две компоненты с временем затухания, которое в секторе {111} максимально с величиной 2 и $14\mu\text{s}$. Таким образом, при уменьшении концентрации бора в НРНТ-алмазе снижаются интенсивность и время затухания CL.

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] T. Kwak et al. Phys. Status Solidi A, **217** (12), 1900973 (2020). DOI:10.1002/pssa.201900973
- [2] T. Shao, F. Lyu, X. Guo, J. Zhang, H. Zhang, X. Hu, A.H. Shen. Carbon., **167**, 888 (2020). DOI:10.1016/j.carbon.2020.05.061
- [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). DOI:10.1088/0268-1242/4/8/001
- [5] J. Walker. Rep. Prog. Phys., **42** (10), 1605 (1979). DOI: 10.1088/0034-4885/42/10/001
- [6] P.J. Dean. Phys. Rev., **139** (2A), 588 (1965). DOI: 10.1103/PhysRev.139.A588
- [7] H. Kwarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura, A. Hiraki. J. Appl. Phys., **67** (2), 983 (1990). DOI: 10.1063/1.345708
- [8] K. Zhang, C. Shen, L. Yan, Y. Ku, C. Zhao, Q. Lou, J. Zang, C. Niu, S. Cheng, S. Li, C. Shan. Nano Today, **55**, 102176 (2024). DOI: 10.1016/j.nantod.2024.102176
- [9] I.V. Klepikov, A.V. Koliadin, E.A. Vasilev. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **286**, 012035 (2017). DOI:10.1088/1757-899X/286/1/012035
- [10] В.А. Кравец, И.В. Клепиков, Е.А. Васильев. ФТТ, **65** (11), 1995 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56555.99
- [11] В.А. Кравец, И.В. Клепиков, Е.А. Васильев. Опт. и спектр., **131** (11), 1587 (2023). DOI: 10.61011/OS.2025.02.59966.7039-24
- [12] I. Kiflawi, A.R. Lang. Phil. Mag., **30** (1), 219 (1974). DOI:10.1080/14786439808206549
- [13] S.J. Pennycook, L.M. Brown, A.J. Craven. Phil. Mag., **41** (4), 589 (1980). DOI:10.1080/01418618008239335

- [14] N. Yamamoto, J.C.H. Spence, D. Fathy. *Phil. Mag. B*, **49** (6), 609 (1984). DOI: 10.1080/13642818408227648
- [15] A.T. Collins, A.W.S. Williams. *J. Phys. C*, **4**, 1789 (1971). DOI:10.1088/0022-3719/4/13/030
- [16] B. Dishler. *Handbook of spectral lines in diamond* (Springer, 2012).
- [17] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.*, **47** (4), 477 (2004). DOI:10.1023/B:INET.0000038392.08043.d6
- [18] D. Fisher, S.J. Sibley, C.J. Kelly. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (36), 364213 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364213
- [19] S. Karna, D.V. Martyshkin, Y.K. Vohra, S.T. Weir. *MRS Proc.*, **1519** (1), 327 (2013). DOI:10.1557/opl.2012.1759
- [20] 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.
- [21] 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). DOI:10.1016/0022-0248(90)90126-6
- [22] L.H.G. Tizei et al. *Phys. Status Solidi A*, **210** (10), 2060 (2013). DOI 10.1002/pssa.201300044
- [23] P.B. Klein, M.D. Crossfield, J.A. Freitas Jr, A.T. Collins. *Phys. Rev. B*, **51** (15), 9634 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevB.51.9634
- [24] V.P. Mironov et al. *AIP Conf. Proc.*, **2392**, 020010 (2021). DOI: 10.1063/5.0061972