

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для структур Al/SiO₂/n-Si, облученных ионами гелия с энергией 5 МэВ, функции плотности поверхностных состояний с эффективными временами перезарядки ≈ 160 мкс и $\approx 0,16$ мкс существенно отличны. Установлено, что при облучении флюенсом 10^{11} см⁻² на поверхностных состояниях, эффективные времена перезарядки которых лежат в интервале $160 \text{ мкс} < \tau < 0,16 \text{ мкс}$, может накапливаться заряд ≈ 70 мкКл/см².

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Sze, S.M. Physics of semiconductor devices / S.M. Sze, K.K. Ng. – N.Y.: Wiley, 2007. – 832 p.
2. Nicollan, E.H. The Si-SiO₂ interface electrical properties as determined by metal-insulator-silicon conductance technique / E.H. Nicollan, A. Goetzberger // The Bell System Technical Journal. 1967. – V. XLVI, № 6. – P. 1055–1133.
3. Берман, Л.С. Емкостные методы исследования полупроводников / Л.С. Берман. – Л.: Наука, 1972. – 104 с.
4. Kochowski, S. Description of the frequency behaviour of metal-SiO₂-GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element / S. Kochowski, K. Nitsch // Thin Solid Films. – 2002. – V. 415, № 1-2. – P. 133–137.
5. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / Eds. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – Hoboken: Wiley, 2005. – 595 p.
6. Поклонский, Н.А. Комплексная электрическая емкость структур Al/SiO₂/n-Si, облученных высокоэнергетическими ионами ксенона / Н.А. Поклонский [и др.] // Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018: сб. науч. статей I Междунар. науч.-техн. конф., Минск, Беларусь, 22–26 окт. 2018 г. / Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАНБ; ред. Н.С. Казак, А.С. Чиж, В.В. Малютин-Бронская. – Минск: Институт физики НАНБ, 2018. – С. 132–135.

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВАКУУМНОГО ОТЖИГА

Г. А. Гусаков¹, Г. В. Шаронов¹, О. В. Королик²

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7,
220145 Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

Исследовано влияние термообработки в вакууме в температурном интервале 800–1600 °С на дефектно-примесную структуру монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод). Установлено, что при $T > 900$ °С начинается активная перестройка никельсодержащих дефектов, ответственных за полосы поглощения 658 и 680 нм. В результате отжига никельсодержащих дефектов происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в НРНТ-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров. Показано, что вакуумный отжиг при высоких температурах приводит к повышению степени совершенства кристаллической решетки НРНТ-алмазов.

Ключевые слова: синтетический алмаз; примеси; вакуумный отжиг.

MODIFICATION OF SYNTHETIC DIAMONDS BY HIGH-TEMPERATURE VACUUM ANNEALING

G. A. Gusakov¹, G. V. Sharonov¹, O. V. Korolik²

¹⁾ A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str., 7, 220145 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The effect of vacuum heat treatment in the temperature range of 800–1600 °C on the defect-impurity structure of synthetic diamond single crystals grown by the temperature gradient method (HPHT method) was studied. It was found that at $T > 900$ °C, active rearrangement of nickel-containing defects responsible for the absorption bands of 658 and 680 nm begins. As a result of annealing of nickel-containing defects, vacancies are generated, which, interact with impurity nitrogen atoms present in HPHT diamonds to form NV-centers. It was shown that vacuum annealing at high temperatures leads to an increase the perfection of the crystal lattice of HPHT diamonds.

Key words: synthetic diamond; impurities; vacuum annealing.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наметился существенный прогресс в технологии эпитаксиального наращивания монокристаллических алмазных слоев на алмазных подложках методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод) [1]. Этот метод обеспечивает высокую химическую чистоту и однородность получаемого материала, а также возможность его легирования в процессе синтеза. Появились сведения о выращивании CVD-методом алмазных пластин большого размера [1]. Этот материал открывает новые перспективы для развития электроники на алмазе [2]. Таким образом, решающее значение для успешного серийного производства оптоэлектронных устройств на алмазе имеет дальнейшее развитие CVD-технологии выращивания высококачественных монокристаллов алмаза, что, в свою очередь, требует создания высококачественных алмазных подложек [3]. Известно, что постростовый высокотемпературный отжиг при стабилизирующем давлении (НРНТ-обработка) существенно улучшает оптические характеристики и теплопроводность синтетических алмазов [4]. Данный эффект достигается за счет агрегации примесных атомов азота и никеля с образованием сложных дефектных комплексов [5]. Однако, такая обработка весьма дорога и не может быть использована при серийном производстве. Альтернативой НРНТ-обработке является отжиг без давления в вакууме, инертных газах или водороде – так называемая ЛРНТ-обработка [6, 7]. Исходя из этого, в настоящей работе была поставлена задача изучения влияния постростовой термообработки в вакууме на дефектно-примесную структуру монокристаллов НРНТ алмазов с целью улучшения их физических характеристик и получения структурно однородных алмазных подложек.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовались монокристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента (НРНТ-метод) в системах металла-катализатора Ni-Fe-C. Для проведения экспериментов было отобрано 6 образцов НРНТ алмазов различным содержанием примеси никеля. Отбор кристаллов производился по спек-

трам поглощения света в диапазоне 600–800 нм, где расположены полосы поглощения никельсодержащих дефектов. Исходные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с ориентацией (100). Примесный состав образцов НРНТ-алмаза до и после вакуумного отжига исследовались методами поглощения света в спектральной области 0,2–25 мкм. Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0,2 до 0,9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Carry 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Структура образцов контролировалась при метода комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР и люминесценции регистрировались на микро-Рамановском спектрометре Nanofinder (LotisTII, Беларусь-Япония) при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм.

Отжиг образцов производился в графитовых тиглях в вакуумной печи СШВЭ2,5 (ВакЭТО, Россия) при остаточном давлении газов 10^{-2} Па в температурном интервале от 800 до 1600 °С с шагом 100 °С. Длительность термообработки (время нахождения при максимальной температуре) во всех экспериментах составляла 1 час. Остывание образцов происходило вместе с печью. Перед регистрацией спектров образцы обрабатывались в хромовой смеси при $T = 120$ °С в течение 2 часов, а затем многократно промывались дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные кристаллы относились к типу Ib с высоким содержанием примеси азота преимущественно в форме С-дефекта (одионый атом в положении замещения). Общая концентрация примеси азота варьировалась в диапазоне от 140 до 280 ppm (частиц на миллион атомов углерода). Доля А-дефектов (пара атомов азота в соседних узлах решетки) составляла 5–20 %.

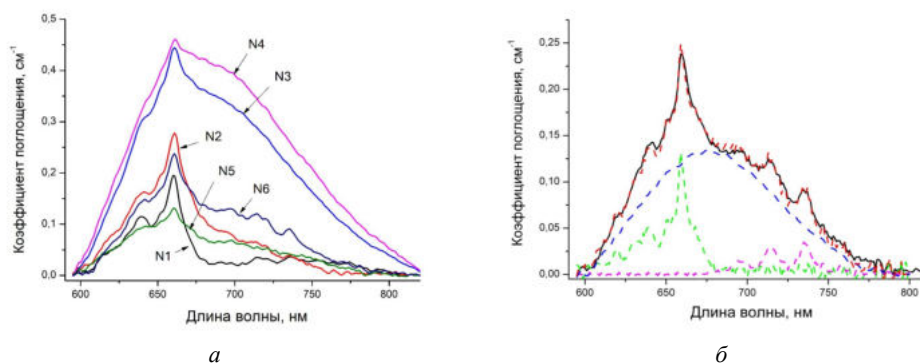


Рис. 1. Спектры поглощения исходных образцов в диапазоне 600–800 нм (а) и пример декомпозиции спектра никельсодержащих дефектов (б)

В видимом диапазоне спектра в области 600–800 нм (рисунок 1) регистрируются системы полос 658 нм и 732 нм, связанные с примесью никеля. Система 658 нм соответствует отрицательно заряженному иону никеля в положении замещения, а система 732 нм – сложному комплексу, содержащему атомы никеля и азота и вакансии [15]. Для большинства исследованных образцов системы полос 658 нм и 732 нм реги-

стрируется на фоне широкой бесструктурной полосы с максимумом ~ 680 нм. Природа этой полосы до сих пор не ясна. Однако, ее тоже связывают с примесью никеля в кристаллах алмаза [16]. На рисунке 1, б показан пример декомпозиции спектра никельсодержащих дефектов в НРНТ-алмазах. На основании анализа спектров поглощения нами было выделено 2 группы образцов. Первая группа (образцы №№ 3 и 4) содержала большое количество примеси никеля. Вторая группа (образцы №№ 1, 2, 5 и 6) содержала в 2–4 раза меньше примеси никеля, чем образцы из первой группы.

Все исследованные образцы выдержали термообработку в вакууме при $T = 1500^\circ\text{C}$ без видимых повреждений. При $T = 1600^\circ\text{C}$ для двух из шести исследованных образцов наблюдалось образование локальных графитовых включений. Таким образом, температура $T = 1500^\circ\text{C}$, по-видимому, является предельной для термообработки НРНТ-алмазов в вакууме.

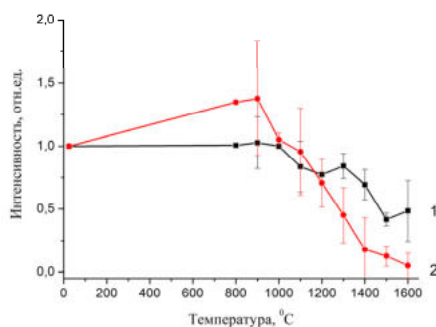


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения в полосе 680 нм от температуры вакуумного отжига: (1) кристаллы с высоким содержанием примеси никеля; (2) кристаллы с низким содержанием примеси никеля

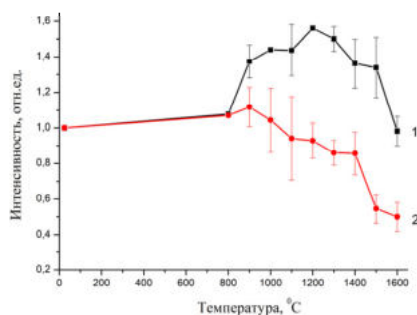


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения в полосе 658 нм от температуры вакуумного отжига: (1) кристаллы с высоким содержанием примеси никеля; (2) кристаллы с низким содержанием примеси никеля

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости относительной интенсивности полос поглощения 658 и 680 нм, связанных с никельсодержащими дефектами в алмазе, от температуры вакуумного отжига. Для удобства анализа все данные были нормированы на интенсивность полосы соответствующего примесного центра в исходном образце. Видно, что отжиг дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм, начинается при $T > 900^\circ\text{C}$. Причем для кристаллов с низким содержанием примеси никеля наблюдается практически полное исчезновение этой полосы при $T = 1600^\circ\text{C}$. Для кристаллов с высоким содержанием примеси никеля эта полоса сохраняется после отжига при $T = 1600^\circ\text{C}$, хотя ее интенсивность и снижается ~ 2 раза по сравнению с исходными образцами.

Для кристаллов с низким содержанием примеси никеля интенсивность полосы 658 нм, также как и полосы 680 нм, начинает снижаться при $T > 900^\circ\text{C}$. При максимальной температуре отжига ($T = 1600^\circ\text{C}$) интенсивность поглощения в полосе 658 нм составляет $\sim 40\%$ от исходных значений. Для кристаллов с высоким содержанием примеси никеля наблюдается рост интенсивности поглощения в полосе 658 нм вплоть до $T = 1200^\circ\text{C}$. Причем увеличение интенсивности составляет $\sim 50\%$. При более высоких температурах начинается постепенное снижение интенсивности

поглощения в этой полосе, и она возвращается к исходным значениям при максимальной температуре отжига. Сравнивая зависимости интенсивностей полос 680 и 658 нм от температуры вакуумного отжига для кристаллов первой и второй групп можно сделать предположение о том, что отжиг никельсодержащих дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм, приводит к росту интенсивности поглощения в полосе 658 нм. Для исходных кристаллов из первой группы интенсивность поглощения в полосе 680 нм в 4–6 раз выше, чем для кристаллов второй группы. С этим, по-видимому, и связан наблюдаемый аномальный рост поглощения в полосе 658 нм для кристаллов из первой группы.

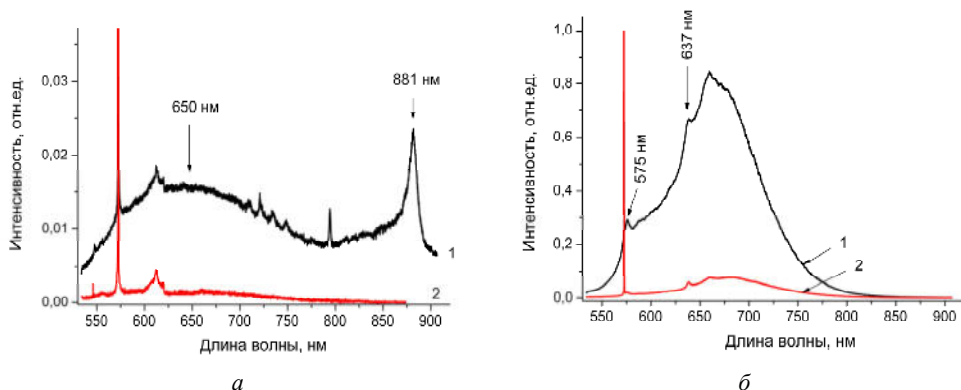


Рис. 4. Спектры люминесценции исходных образцов НРНТ-алмаза (а) и образцов после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ (б):
1 – кристаллы с высоким содержанием примеси никеля;
2 – кристаллы с низким содержанием примеси никеля

На рисунке 4 приведены спектры люминесценции исследованных образцов, зарегистрированные при возбуждении на длине волны 532 нм. Для удобства сравнения все спектры нормированы на интенсивность линии КР алмаза. Для исходных кристаллов с высоким содержанием примеси никеля в спектре наблюдается широкая полоса с максимумом ~ 650 нм на коротковолновом плече которой проявляются линии КР алмаза первого и второго порядков (рис. 4, а). Присутствует также интенсивная полоса с максимумом 881 нм, связанная с одиночными атомами никеля в решетке алмаза [8]. Кроме того, в диапазоне 700–800 нм присутствуют несколько узких слабых линий, которые, по-видимому, связаны с никельсодержащими комплексами. Для кристаллов с низким содержанием примеси никеля в спектрах присутствует только слабая полоса с максимумом ~ 650 нм. В результате вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ интегральная интенсивность люминесценции увеличивается $\sim$ в 50 раз (рис. 4, б). При этом в спектре доминируют полосы центров N-V^0 (575 нм) и N-V^- (637 нм). Отсюда следует, что в результате отжига никельсодержащих дефектов (прежде всего, дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм) происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в НРНТ-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров.

На рисунке 5 приведено сравнение линий КР алмаза, зарегистрированных в одной и той же точке образца до и после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$. Видно, что в результате отжига происходит уменьшение полуширины этой линии.

В данном случае эффект составляет $0,12 \text{ см}^{-1}$ (полуширина линии уменьшилась с $1,83$ до $1,71 \text{ см}^{-1}$).

Схожий эффект наблюдался и для остальных исследованных образцов. Известно [8], что полуширина линии КР алмаза может выступать в качестве меры степени совершенства кристаллической решетки. Таким образом, можно утверждать, что вакуумный отжиг приводит к улучшению структуры НРНТ-алмазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вакуумный отжиг позволяет эффективно воздействовать на дефектно-примесную структуру НРНТ-алмазов. При $T > 900^\circ\text{C}$ начинается активная перестройка никельсодержащих дефектов, ответственных за полосы поглощения 658 и 680 нм . В результате отжига никельсодержащих дефектов (прежде всего, дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм) происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в НРНТ-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров. В целом, вакуумный отжиг при высоких температурах приводит к повышению степени совершенства кристаллической решетки НРНТ-алмазов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Large-area high-quality single crystal diamond / M. Schreck, et. al. // MRS Bull. – 2014. - Vol. 39. - P. 504–510.
2. Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices / H. Umezawa // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2018. - Vol. 78. - P. 147–156.
3. Hicks, M.L. Polishing, preparation and patterning of diamond for device applications / M.L. Hicks, A.C. Pakpour-Tabrizi, R.B. Jackman // Diam. Relat. Mater. – 2019. -Vol. 97. - P.107424 (1–29).
4. Dobrinets, I.A. HPHT-treated Diamonds / I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev - Berlin: Springer, 2013. – 257 p.
5. Yelisseyev, A.P. Optical centers related to 3d transition metals in diamond / A.P. Yelisseyev, H. Kanda // New Diamond Front. Carbon Technol. - 2007. - Vol. 17. – P. 127–178.
6. APHT treatment of brown type Ia natural diamonds: Dislocation movement or vacancy cluster destruction? / V.G. Vins, et. al. //Diam. Relat. Mater.- 2010. – Vol. 19. – P. 829–832.
7. Comparison of HPHT and LPHT annealing of Ib synthetic diamond / Kazuchits N.M., et. al. // Diam. Relat. Mater. - 2018. – Vol. 91. – P. 156–164.
8. Zaitsev, A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook / A.M. Zaitsev – Berlin: Springer, 2001 – 502 p.

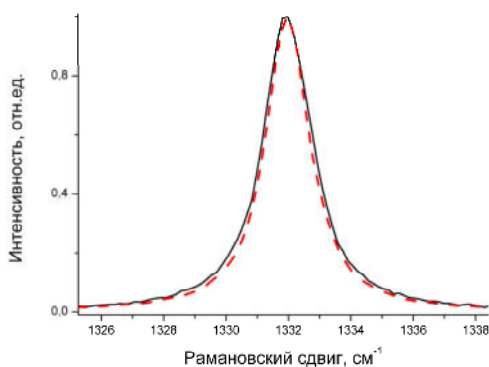


Рис. 5. Линии КР алмаза для исходного образца (----) и образца после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ (- - -)