

УДК 537.311.33

*А. П. ОДРИНСКИЙ¹, Н. М. КАЗЮЧИЦ², Л. Ф. МАКАРЕНКО².***PICTS-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО НРНТ-АЛМАЗА
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 300–550 К**¹*Институт технической акустики НАН Беларуси,*²*Белорусский государственный университет.**(Поступила в редакцию 05.06.2014)*

Введение. Снижение себестоимости производства синтетического алмаза и его уникальные свойства обуславливают перспективность расширения области применения этого материала для ряда технических приложений, в частности, детекторов ионизирующих излучений, потоков заряженных частиц и т. д. Преимуществом детекторов на основе алмаза является их высокая радиационная стойкость, обеспечивающая длительную работоспособность в условиях радиации (в ускорителях заряженных частиц [1], в открытом космосе [2], в радиационной терапии [3]).

Характеристики этих приборов зависят от дефектного и примесного составов алмазных подложек. Например, для изготовления дозиметрических детекторов используют специально отобранные алмазы, содержащие примесь азота в диапазоне концентраций 10^{18} – 10^{19} см⁻³ [4, 5]. В то же время быстродействующие детекторы изготавливают из алмазов с высоким содержанием примеси азота и низким содержанием структурных дефектов [6]. Поляризация детекторов, связанная с захватом свободных носителей заряда, также определяется спектром энергетических уровней примесей и дефектов в запрещенной зоне алмаза [7]. Свойства некоторых дефектов исследованы теоретически на основе расчетов из первых принципов [8–10]. Вместе с тем экспериментальные исследования электрически активных дефектов затруднены вследствие высокого удельного сопротивления синтетических алмазов. Большинство экспериментов выполнено на поликристаллических алмазных пленках, для которых интерпретация результатов исследования затруднена из-за сложности учета влияния потенциальных барьеров на границах зерен.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрически активных дефектов в монокристалле синтетического алмаза, выращенном методом высоких давлений и высоких температур (НРНТ-метод). В экспериментах использована разновидность нестационарной спектроскопии глубоких уровней со световым возбуждением образца – фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия (PICTS) [11].

Подготовка образцов, методика регистрации и обработка результатов измерений. Монокристаллы синтетического алмаза выращены методом температурного градиента [12, 13] в металлуглеродной системе Fe–Ni–C в течение 60–70 ч при давлении 4,5–5,0 ГПа и температуре 1350–1450 °С. Содержание железа в металлуглеродной системе составляло 70 мас. %, содержание никеля – 30 мас. %. Синтез проходил в беспрессовых аппаратах высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в РУП «Адамас БГУ» [14]. Образцы для исследований изготавливали в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной около 300 мкм, вырезанных из центральной части кристалла вдоль плоскости (100) параллельно основанию. На освещаемой поверхности пластины имплантацией ионов бора с последующим активационным отжигом внедренной примеси формировалась система парных встречно-штыревых контактов. Площадь поверхности, занимаемая одной контактной парой, составляла $1,0 \times 0,8$ мм². На противоположной поверхности пластины по аналогичной технологии формировался сплошной контакт. Подключение соответствующей пары контактов по планарной либо «сэндвич»-схеме позволяло исследо-

вать различные участки пластины. Качество контактов оценивали по вольт-амперной характеристике, которая была линейной при комнатной температуре в диапазоне прикладываемого напряжения ± 100 В.

Возбуждение образцов проводилось прямым излучением ксеноновой лампы ДКСШ-500, содержащим ультрафиолетовую составляющую с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны алмаза $E_g = 5,5$ эВ [15]. Свет падал перпендикулярно поверхности пластины. Периодичность освещения задавалась механическим модулятором с частотой 10 Гц и отношением длительности светового интервала к темновому интервалу 1:5.

Все измерения проводились с использованием типичной схемы регистрации фототока с подачей внешнего напряжения 60 В на последовательно соединенные образец и сопротивление нагрузки 0,1–0,33 МОм. Изменение падения напряжения на сопротивлении нагрузки после усиления широкополосным усилителем подавалось на аналогово-цифровой преобразователь, связанный с персональным компьютером. При регистрации релаксации фототока проводились поточечное накопление и усреднение кинетики сигналов (64 реализации), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени выборки $\Delta t_s = 56$ мкс. Измерения проводились при нагреве образца со скоростью примерно 2 К/мин в диапазоне 300–550 К с шагом 1 К. Для обработки результатов использовали широко распространенную методику анализа данных нестационарной спектроскопии глубоких уровней с расчетом в ряде температурных точек набора функций-спектров:

$$P_j(T) = \int_0^{\infty} i_n(t, T) F_j(t) dt, \quad (1)$$

где $j = 1, \dots, k$ – номер спектра, $i_n(t, T)$ – зарегистрированный при температуре T сигнал релаксации фототока, нормированный на величину стационарного фототока, $F_j(t)$ – весовая функция, описываемая таким образом:

$$F_j(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t \leq \Delta t + \tau_j, \\ +1 & \text{при } \Delta t + \tau_j < t \leq \Delta t + 2\tau_j, \\ -1 & \text{при } \Delta t + 2\tau_j < t \leq \Delta t + 3\tau_j, \\ 0 & \text{при } t > \Delta t + 3\tau_j, \end{cases} \quad (2)$$

где τ_j – характеристическое время регистрации j -го спектра, Δt – временная задержка.

Полагая наличие существенного вклада в кинетику релаксации термоэмиссии неравновесного заполнения ловушек, зависимость функции $i_n(t, T)$ от температуры следующая:

$$i_n(t, T) = f + A \exp(-t/\tau_x(T)), \quad (3)$$

где f и A – параметры, изменением которых с температурой можно пренебречь. Кинетика релаксации фототока определяется вторым слагаемым уравнения (3), обусловленным термоэмиссией неравновесного заполнения ловушек с характеристическим временем релаксации $\tau_x(T)$. При наличии вклада в релаксацию фототока термоэмиссии с одного вида ловушек функция $P_j(T)$ с учетом уравнений (1)–(3) имеет максимум при

$$\tau_x = \tau_j / \ln[1 + 2 \tau_j / (\tau_j + \Delta t)]. \quad (4)$$

Правая часть равенства (4) полностью определяется выбранными параметрами F_j . При использованных условиях регистрации данных анализ проводился в диапазоне характеристического времени релаксации 0,2–40 мс. Условия и методика регистрации данных более подробно описаны в [16].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. На рис. 1 приведены PICTS-спектры синтетического алмаза, полученные с использованием «сэндвич»-схемы подключения контактов в центральной области пластины. Спектры содержат широкий пик в области $\Delta T = 420$ –550 К, наблюдавшийся также в спектрах других исследованных областей пластины синтетического алма-

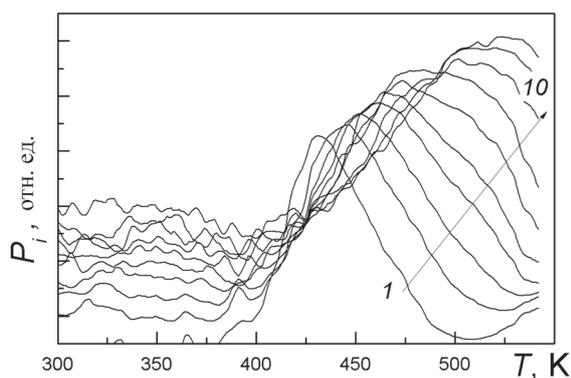


Рис. 1. PICTS-спектры синтетического алмаза, соответствующие различным характеристическим временам релаксации (τ_x , мс) в максимуме: кривая 1 – 39; 2 – 16; 3 – 10; 4 – 6,2; 5 – 4,8; 6 – 3,2; 7 – 2,5; 8 – 1,6; 9 – 1,2; 10 – 0,9

мом сигнале вклада перезарядки нескольких дефектов. Кривые релаксации фототока (рис. 2) подтверждают данное предположение. На них можно выделить несколько основных составляющих, различающихся постоянной времени спада фототока. При низких температурах на начальном участке хорошо различима быстрая компонента релаксации фототока, которую следует сопоставлять с рекомбинацией неравновесных свободных носителей заряда. Последующая более медленная релаксация содержит как минимум две компоненты.

Для выделения вкладов отдельных процессов в релаксацию фототока мы использовали аппроксимацию зарегистрированной кинетики релаксации суммой двух экспоненциальных составляющих:

$$Y(t) = A_0 \exp(-t/\tau_\alpha) + B_0 \exp(-t/\tau_\beta) + C_0, \quad (6)$$

$\tau_\alpha > \tau_\beta$ – характеристические времена релаксации соответственно α - и β -компоненты. Аппроксимация проводилась в каждой температурной точке из области регистрации пика ΔT . Использовался специальный программный модуль для итерационного определения параметров модели методом согласованного градиентного спуска с возможностью изменения соотношения масштабов приращений параметров в процессе подгонки. Как видно из рис. 2, полученные в результате моделирования кривые хорошо описывают кинетику релаксации фототока.

На рис. 3, а представлены изменения с температурой показателей степени экспоненциальных составляющих в результате аппроксимации «медленного» участка кинетики релаксации $\Delta t_r = 2-100$ мс модельной функцией, заданной уравнением (6). На графике наблюдается устойчивый рост наименьшего показателя степени $1/\tau_\alpha$, тогда как

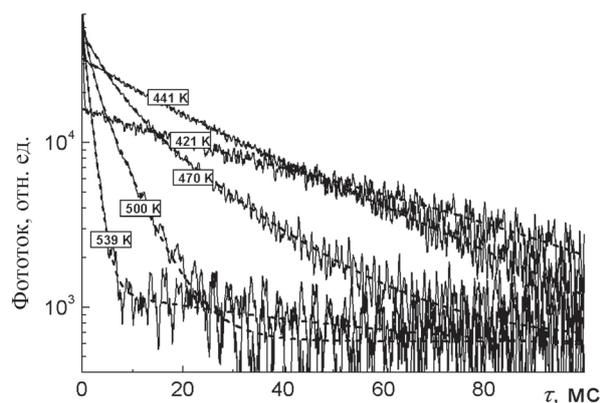


Рис. 2. Кривые релаксации фототока, записанные при различных температурах. Штриховыми линиями показаны результаты аппроксимации в соответствии с выражением (6)

за. Положение максимума пика смещается в область более высоких температур с уменьшением характеристического времени регистрации спектра, что находится в соответствии с увеличением скорости термоэмиссии по закону Аррениуса:

$$1/\tau_x(T) = e_t(T) = \sigma_t T^2 B \exp[-E_t/kT], \quad (5)$$

где σ_t – эффективное сечение захвата, T – температура, B – константа для данного материала, E_t – энергия термоактивации эмиссии, k – постоянная Больцмана.

Наряду со смещением максимума пика наблюдается его ассиметричное уширение, возрастающее с уменьшением характеристического времени регистрации. Такое искажение формы пика позволяет предположить наличие в регистрируе-

мом сигнале вклада перезарядки нескольких дефектов. Кривые релаксации фототока (рис. 2) подтверждают данное предположение. На них можно выделить несколько основных составляющих, различающихся постоянной времени спада фототока. При низких температурах на начальном участке хорошо различима быстрая компонента релаксации фототока, которую следует сопоставлять с рекомбинацией неравновесных свободных носителей заряда. Последующая более медленная релаксация содержит как минимум две компоненты.

Для выделения вкладов отдельных процессов в релаксацию фототока мы использовали аппроксимацию зарегистрированной кинетики релаксации суммой двух экспоненциальных составляющих:

$$Y(t) = A_0 \exp(-t/\tau_\alpha) + B_0 \exp(-t/\tau_\beta) + C_0, \quad (6)$$

$\tau_\alpha > \tau_\beta$ – характеристические времена релаксации соответственно α - и β -компоненты. Аппроксимация проводилась в каждой температурной точке из области регистрации пика ΔT . Использовался специальный программный модуль для итерационного определения параметров модели методом согласованного градиентного спуска с возможностью изменения соотношения масштабов приращений параметров в процессе подгонки. Как видно из рис. 2, полученные в результате моделирования кривые хорошо описывают кинетику релаксации фототока.

На рис. 3, а представлены изменения с температурой показателей степени экспоненциальных составляющих в результате аппроксимации «медленного» участка кинетики релаксации $\Delta t_r = 2-100$ мс модельной функцией, заданной уравнением (6). На графике наблюдается устойчивый рост наименьшего показателя степени $1/\tau_\alpha$, тогда как $1/\tau_\beta$ практически не меняется в области температуры 420–440 К. При дальнейшем повышении температуры (более 440 К) параметр $1/\tau_\beta$ также растет. В области температур выше 460 К зависимость τ_α и τ_β от температуры типична для термоэмиссии носителей заряда с уровней дефекта (уравнение (5)).

Изменения с температурой амплитуды экспоненциальных составляющих представлены на рис. 3, б. В области температур $T < 490$ К вклады α - и β -компонент в релаксацию фототока приблизительно одинаковы и растут с температурой, тогда как при более высокой температуре вклад амплитуды β -компоненты выходит на насыщение и в дальнейшем убывает.

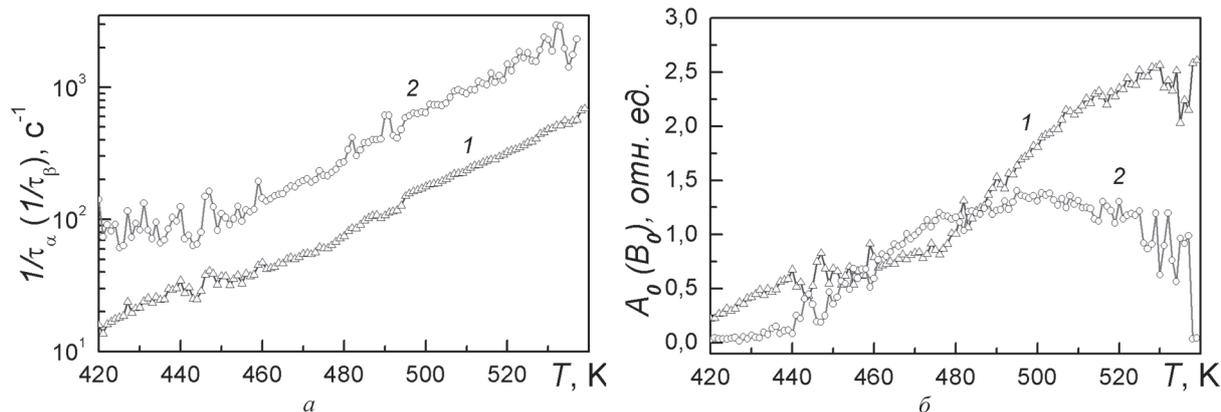


Рис. 3. Изменение с температурой показателя степени характеристических времен релаксации (а) и амплитуд (б) экспоненциальных составляющих кинетики спада фототока: 1, 2 – α - и β -компоненты соответственно

На рис. 4 приведен график Аррениуса (кривая 1), полученный по стандартной методике определения характеристического времени релаксации, согласно уравнению (4), отслеживанием смещения температурного положения максимума пика в наборе PICTS-спектров. Здесь же представлены результаты анализа с использованием аппроксимации кинетики релаксации двухуровневой моделью (уравнение (6)). Отметим близкое расположение характеристических времен релаксации, определенных по стандартной процедуре обработки спектров PICTS, и β -компоненты спада фототока, выделенной в соответствии с уравнением (6).

Значение энергии термической активации α -ловушек, рассчитанное по наклону кривой 3 (рис. 4), составляет $E_t = 0,688$ эВ, а величина эффективного сечения захвата дырок этими ловушками – $\sigma_p = 2,3 \cdot 10^{-18}$ см². Параметры β -ловушек (кривая 2) $E_t = 0,723$ эВ, $\sigma_p = 2,1 \cdot 10^{-17}$ см². Из-за малого сечения захвата для обнаруженных в настоящей работе ловушек следует ожидать высоких значений их концентраций.

На рис. 4 линиями 4, 5 представлены температурные зависимости характеристического времени релаксации доминирующих ловушек в поликристаллическом CVD-алмазе [17]. Линии 4 соответствуют параметрам $E_t = 1,14$ эВ, $\sigma = 4,0 \cdot 10^{-13}$ см², а линии 5 – $E_t = 1,23$ эВ, $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-14}$ см². Поскольку энергии активации и сечения захвата значительно отличаются для CVD- и HPHT-алмазов, тем не менее скорости эмиссии носителей этими ловушками находятся в одном и том же диапазоне значений при 460–520 К. Этот факт следует учитывать при интерпретации спектров PICTS.

Модель с двумя экспоненциальными компонентами хорошо описывает кинетику релаксации фототока в рассматриваемой области температур. Однако представленная на рис. 3, б зависимость амплитуды β -компоненты от температуры, а именно ее убывающий характер в области температур более 500 К, указывает на возможную связь между экспоненциальными компонентами релаксации, не учтенную в уравнении (6). Следовательно, убывающий характер амплитуды β -компоненты не позволяет интерпретировать процесс релаксации фототока как термоэмиссию с двух независимых локальных уровней, как это будет показано ниже.

Рассмотрим случай неравновесного заполнения двух независимых ловушек дырок в по-

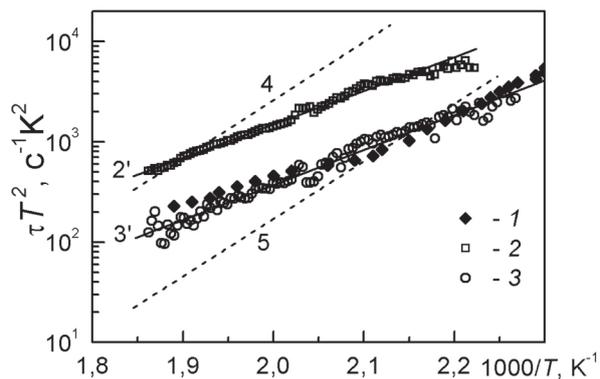


Рис. 4. Зависимости от температуры характеристического времени перезарядки дефекта с учетом T^2 -коррекции, определенные по изменению температурного положения максимума PICTS-спектров (1), и с использованием подгонки кривых релаксации по формуле (6) для α -компоненты (2) и β -компоненты (3). Линиям 2', 3' соответствуют энергии активации 0,723 и 0,688 эВ. Линиями 4, 5 показаны данные работы [17]

лупроводнике p -типа [18]. Кинетику релаксации в приближении линейной рекомбинации и пренебрежении перзахватом можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} dp_1/dt = -e_1 p_1, & (7) \\ dp_2/dt = -e_2 p_2, & (8) \\ dp/dt = -p/\tau + e_1 p_1 + e_2 p_2, & (9) \end{cases}$$

где p_1, p_2 – концентрации дырок, захваченных ловушками 1 и 2 соответственно, p – концентрация свободных носителей, τ – время жизни свободных носителей, e_1 и e_2 – скорости термоэмиссии с соответствующих дефектов. Решение уравнений (7) и (8) можно представить в виде

$$p_i(t) = p_{i0} \exp(-e_i t) \text{ при } i = 1, 2, \quad (10)$$

где p_{i0} – неравновесное заполнение соответствующей i -й ловушки дырками на момент прекращения фотовозбуждения. Тогда решение уравнения (9) описывает изменение концентрации свободных носителей – релаксацию фототока:

$$p(t)/p_0 = (1 - B_1 - B_2) \exp(-t/\tau) + B_1 \exp(-e_1 t) + B_2 \exp(-e_2 t). \quad (11)$$

Здесь p_0 – концентрация неравновесных свободных дырок на момент прекращения фотовозбуждения и введено обозначение соответствующей амплитуды i -й компоненты релаксации:

$$B_i \equiv (p_{i0}/p_0)/(1/(e_i \tau) - 1). \quad (12)$$

Рассматривая изменение с температурой амплитуды экспоненциальных составляющих уравнения (11), следует отметить, что для неравновесного заполнения дефекта при фотовозбуждении, по-видимому, характерно уменьшение p_{i0} с ростом температуры [19]. Однако второй сомножитель уравнения (12) имеет более сильную зависимость от температуры, возрастающую по активационному закону в области температур регистрации перезарядки дефекта ΔT , где значение e_i изменяется от величин, близких к нулю, до величин, сравнимых с $1/\tau$.

Анализ зависимости $B_i(T)$ показывает отсутствие экстремумов и возрастающий характер функции $B_i(T)$ в области температур регистрации перезарядки дефекта ΔT . Следовательно, обнаруженная нами смена характера температурной зависимости амплитуды β -компоненты вблизи 500 К (рис. 3, б) не согласуется с исходным предположением о термоэмиссии с двух независимых локальных уровней. Наиболее вероятно предположить наличие взаимосвязанных процессов при термоэмиссии (например, в виде конкуренции захвата неравновесных носителей заряда на уровни ловушек в условиях оптического возбуждения).

Сложная структура энергетического спектра дефектов в алмазах отмечалась многими исследователями. Например, при изучении алмазов методом измерения термостимулированного тока обнаруживается набор ловушек с энергиями активации в интервале 0,6–1,2 эВ как для поликристаллических CVD-пленок синтетического алмаза [17, 20–24], так и для природных алмазов [25]. Сложный характер регистрируемых сигналов отмечали и в DLTS-исследованиях поликристаллических алмазных пленок, легированных бором [26, 27], для которых изменение сигнала с температурой интерпретировалось с учетом суперпозиции процессов перезарядки нескольких независимых дефектов. Как следует из приведенных выше экспериментальных данных, сложная дефектная структура наблюдается и в монокристаллах алмаза, синтезированных методом HPHT. Величины энергии активации скорости эмиссии носителей заряда ловушками в HPHT-алмазах близки к значениям, полученным ранее для природных алмазов типа IIa [25].

Следует отметить, что наблюдаемые дефекты в HPHT-алмазах, по-видимому, проявляются в характеристиках детекторных структур. Для таких алмазных детекторов используется предварительное облучение для стабилизации сигнала. Время стабилизации при этом составляет, как правило, сотни секунд [28], что сопоставимо с временами релаксации, регистрируемыми в данной работе при комнатной температуре. Аналогичное поведение обнаружено при исследо-

вании детекторов рентгеновского излучения на основе природных алмазов, в которых время стабилизации сигнала определяется ловушками с энергией активации 0,7 эВ [25].

Заключение. Анализ результатов измерений PICTS-спектров в HPHT-алмазах обнаружил две экспоненциальные компоненты процесса релаксации фототока, различающиеся характеристическим временем релаксации. Изменение с температурой их вклада в регистрируемый сигнал фототока не поддается интерпретации как процесс термоэмиссии с независимых локальных уровней. Предполагается, что обнаруженные дефекты определяют долговременные процессы стабилизации тока фотоионизации детекторов на основе HPHT-алмаза.

Литература

1. RD42 CERN Collaboration. // Nucl. Instr. Meth. A. 1999. Vol. 434. P. 131–145.
2. Pace E., De Sio A. // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. Vol. 514. P. 93–99.
3. Descamps C. et al. // Phys. stat. sol. (a). 2006. Vol. 203, N. 12. P. 3161–3166.
4. Козлов С. Ф. Алмаз в электронной технике. М., 1990.
5. Плотникова С. П. Алмаз в электронной технике. М., 1990.
6. Казючиц Н. М., Наумчик Е. В., Русецкий М. С. и др. // Сб. статей 9-го Белорусско-Российского семинара «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе». Минск, 28–30 мая 2013 г. Мн., 2013. С. 229–232.
7. Мухачев Ю. С., Татаринцев В. С., Борзенко С. Ю. и др. // ФТП. 1984. Т. 18, № 3. С. 460–464.
8. Goss J. P., Briddon P. R., Jones R., Sque S. // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 684–690.
9. Shim J., Lee E.-K., Lee Y. J., Nieminen R. M. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 035206.
10. Goss J. P. et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 035214.
11. Hurter Ch., Boilou M., Mitonneau A., Bois D. // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 32. P. 821–823.
12. Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др. Синтез минералов: в 2 т. М., 1987. Т. 1.
13. Ченуров А. И. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск, 1997.
14. [http:// www.adamas.by](http://www.adamas.by).
15. Природные алмазы России / Под ред. В. Б. Кваскова. М., 1997.
16. Одринский А. П. // Матер. V Междунар. конф. «Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств». Полоцк, 2008. Т. 3., С. 80–83.
17. Bruzzi M., Menichelli D., Sciortino S., Lombardi L. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 5765–5774.
18. Balland J. C., Zielinger J. P., Noguet C., Tapiero M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. Vol. 19. P. 57–70.
19. Одринский А. П. // ФТП. 2005. Т. 39, № 6. С. 660–666.
20. Hearne S. M. et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 113703–113708.
21. Alvarez J. et al. // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 881–885.
22. Bruzzi M., Menichelli D., Pirollo S., Sciortino S. // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9. P. 1081–1085.
23. Bruzzi M., Miglio S., Pirollo S., Sciortino S. // Diamond and Related Materials. 2001. Vol. 10. P. 601–605.
24. Behnke T. et al. // Nucl. Instr. and Meth. A. 2002. Vol. 489. P. 230–240.
25. Tromson D., Bergonzo, P., Brambilla, A. et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 3360–3364.
26. Muret P. et al. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 235205.
27. Muret P., Pernot J., Teraji T., Ito T. // Phys. stat. sol. (a) 2008. Vol. 205, N 9, P. 2179–2183.
28. Казючиц Н. М., Макаренко Л. Ф., Наумчик Е. В. и др. // Тр. XXIII Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 8–13 июля 2013 г.: Под ред. Г. Г. Бондаренко. М., 2013. С. 446–453.

A. P. ODRINSKY, N. M. KAZUCHITS, L. F. MAKARENKO

PICTS-SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC HPHT DIAMOND IN THE TEMPERATURE RANGE 300–550 K

Summary

The electrically active defects in synthetic single crystals of HPHT diamond have been investigated using photo-induced current transient spectroscopy (PICTS). It has been found that kinetics of photocurrent is of complex nature in the temperature range 400–550 K. Detailed analysis of photocurrent relaxation on the basis of approximation by the sum of two exponential components has been performed. It is shown that their contributions cannot be interpreted as the result of thermal emission from two independent local levels. These defects are suggested to be responsible for the long photocurrent stabilization in detectors made of HPHT diamonds.