

О. М. КЕРИМОВ, А. С. ПОДСОСОННЫЙ, В. Н. СЛЕСАРЕВ,  
А. С. ЧМЫХОВ

## РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АЛМАЗОВ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 28 V 1974)

Изучению зонной структуры и оптических свойств алмазов посвящен ряд исследований, выполненных в последние годы (<sup>1-3</sup>). В большей степени это относится к природным алмазам, оптические свойства искусственных алмазов остаются еще недостаточно изученными.

Особый интерес при исследовании оптических свойств алмаза представляет ультрафиолетовая (УФ) область спектра вблизи края фундаментального поглощения, соответствующего ширине запрещенной зоны алмаза (~5,5 эв). Эта область расположена ниже энергии прямого перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости ~7,3 эв (<sup>4</sup>) и соответствует различного рода непрямым переходам с испусканием или поглощением фононов.

Впервые собственное рекомбинационное излучение в природном алмазе наблюдалось в работе (<sup>5</sup>), в которой максимумы интенсивности излучения соответствуют энергиям фотонов 5,278 эв и 5,127 эв. В дальнейшем исследования рекомбинационного излучения природного алмаза были продолжены в работах (<sup>6-8</sup>).

В настоящей работе исследуются люминесцентные свойства полупроводниковых синтетических алмазов в УФ области спектра при возбуждении их пучком быстрых электронов.

В интервале длин волн 180—400 нм нами рассматривалось рекомбинационное свечение искусственных алмазов как легированных алюминием с удельным сопротивлением (при комнатной температуре)  $10^4$ — $10^8$  ом·см (полупроводниковые алмазы *p*-типа), так и специально нелегированных с удельным сопротивлением  $10^9$ — $10^{11}$  ом·см (<sup>9</sup>).

Свечение кристаллов возбуждалось мощным электронным пучком, выходящим из модифицированного ускорителя ЭЛИТ-1 (<sup>10</sup>), работающего в импульсном режиме со следующими параметрами пучка: энергия электронов 600 кэВ, длительность токового импульса 10 нсек, частота следования  $\frac{1}{3}$  гц, плотность тока 50 а/см<sup>2</sup>. Схема установки представлена на рис. 1.

Для компенсации рентгеновской и электромагнитной наводок на ФЭУ использовался дополнительный ФЭУ-39.

На вход катодного повторителя 7 подавались сигналы с рабочего (8) и компенсирующего (9) ФЭУ, причем сигнал с рабочего ФЭУ имел положительную полярность, а с компенсирующего — отрицательную. Таким способом компенсации удавалось уменьшить величину наводки на ФЭУ примерно на два порядка. Торцевое окно ФЭУ покрывалось слоем салициловокислого натрия. Сигнал через катодный повторитель подавался на осциллограф С1-20. Разрешение монохроматора ВМ-1 (6) составляло 0,004 эв.

Облучаемые монокристаллы алмазов *I*, имеющие форму октаэдров и кубоктаэдров с размерами ребер 0,5—0,7 мм брали из одного опыта и наносили ровным слоем в кювету из молибденовой фольги на площадь  $2 \cdot 10$  мм<sup>2</sup>.

Энергия электронов в пуске выбиралась таким образом, чтобы глубина возбуждения была достаточной для предотвращения перегрева возбуждаемой зоны.

Для энергий  $E \leq 1$  мэв эффективная глубина возбуждения  $x$  связана с пробегом электрона  $R$  и плотностью вещества  $\rho$  соотношением <sup>(11)</sup>

$$x \approx \frac{R}{5\rho}, \quad R = 0,274 \frac{A}{Z} \frac{E^2}{mc^2(E+mc^2)}, \quad (1)$$

где  $A$  — атомный вес,  $Z$  — атомный номер углерода,  $E$  — энергия электро-

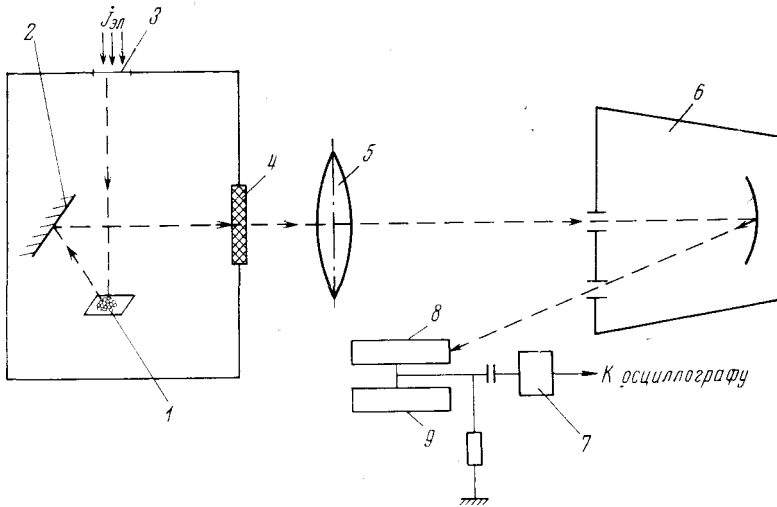


Рис. 1. 1 — кристаллы алмаза, 2 — зеркало, 3 — алюминиевая фольга, 4 — кварцевое окно, 5 — линза, 6 — монохроматор, 7 — катодный повторитель, 8 — ФЭУ-9558В, 9 — ФЭУ-39

пов в пучке,  $mc^2$  — энергия массы покоя электрона. Учитывая, что  $E = 600$  кэв, а  $\rho = 3,51$  г/см<sup>3</sup>, получаем  $x \approx 30$  мкм. При этом за один токовый импульс температура возбуждаемой зоны повышалась на величину

$$\Delta T = \frac{jE\tau}{\rho c} \text{ } ^\circ\text{K}, \quad (2)$$

где  $j$  — плотность тока в пучке,  $\tau$  — длительность импульса,  $c$  — удельная теплоемкость алмаза. Для  $j = 50$  а/см<sup>2</sup>,  $\tau = 10$  нсек. и  $c = 0,129$  кал/(г·град) имеем  $\Delta T \approx 50^\circ$  К.

Таким образом, видно, что при достаточно глубоком проникновении электронов в кристаллы алмазов температура повышается незначительно.

Спектр рекомбинационного излучения при  $T = 350^\circ$  К в УФ области искусственного полупроводникового алмаза, легированного алюминием, представлен на рис. 2. Как видно из рисунка, в коротковолновой части спектр излучения искусственного алмаза похож на спектр излучения природного полупроводникового алмаза <sup>(3,7)</sup>, хотя и значительно ущербен за счет высокой температуры. В длинноволновой части спектра нами обнаружена ранее не наблюдавшаяся интенсивная полоса излучения при  $\lambda = 270$  нм (4,59 эв). У искусственных алмазов, специально не легированных алюминием, но выращенных при тех же условиях, что и легированные алюминием, заметной люминесценции в рассматриваемой области спектра не обнаружено. Возможно, что отсутствие полос излучения в рассматриваемой области связано с их слабой интенсивностью, которая не проявляется на фоне электромагнитной и рентгеновской наводок.

Согласно обзору (1), максимум излучения при 5,27 эв (рис. 2) обусловлен аннигиляцией экситона с участием одного поперечного оптического (TO) фонона, а пик при 5,13 эв соответствует переходу с участием двух TO-фононов. Что касается излучения в полосе 4,59 эв, то этот пик может быть связан с рекомбинацией электрона на атом алюминия, расположенный вблизи отрицательно заряженного центра. Таким центром может стать другой атом алюминия с отрицательным зарядом или донорно-акцепторная пара. Акцепторный уровень алюминия расположен выше потолка валентной зоны на величину  $E_a=0,34$  эв. Отрицательно заряжен-

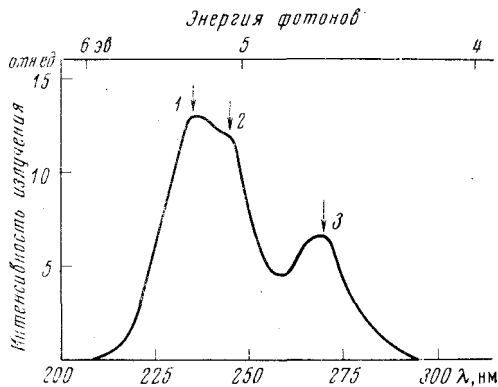


Рис. 2. Спектр рекомбинационного излучения искусственного полупроводникового алмаза при  $T=350^\circ\text{K}$ . 1 — 5,27 эв; 2 — 5,13 эв; 3 — 4,59 эв

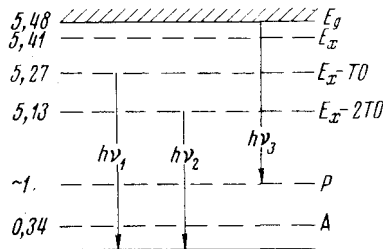


Рис. 3. Схема спектров люминесценции искусственных полупроводниковых алмазов. Значения энергии — в электронвольтах

ный центр сдвигает эту энергию вверх от потолка валентной зоны на величину кулоновского взаимодействия  $\leq 0,7$  эв (12). Поэтому суммарная энергия акцепторного уровня алюминия, расположенного вблизи кулоновского центра, относительно валентной зоны составляет величину

$$f(r) = E_a + \frac{e^2}{\epsilon r} \approx 1 \text{ эв.} \quad (3)$$

Таким образом, энергия фотона, необходимая для удаления электрона в зону проводимости, равна

$$h\nu_3 = E_g - \left( E_a + \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \geq 4,5 \text{ эв;} \quad (4)$$

здесь  $E_g$  — ширина запрещенной зоны алмаза. Соответствующий пик в спектре поглощения природного алмаза наблюдался в работе (13) при энергии  $\approx 4,6$  эв. Обратный процесс — рекомбинация электрона из зоны проводимости на ионизованный комплекс алюминия дает аналогичный пик в люминесценции, который, по-видимому, мы и наблюдали. Схема происхождения спектров люминесценции искусственного полупроводникового алмаза представлена на рис. 3.

Разрешение и чувствительность установки были проверены при регистрации спектра люминесценции кристалла NaBr, для которого положение пиков излучения с точностью  $\sim 0,5\%$  совпадало с данными работ (14, 15).

Окончательно вывод о происхождении спектра катодолуминесценции искусственных алмазов может быть сделан в результате исследования спектров при низких температурах.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за интерес к работе и ценные предложения, А. Г. Молчанову за полезные

обсуждения полученных результатов и В. А. Данильчеву, предоставившему возможность использовать установку для проведения эксперимента.

Институт физики высоких давлений  
Академии наук СССР  
Академгородок Московской обл.

Поступило  
12 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. J. Dean, *Luminescence of Inorganic Solids*. N. Y., 1966, p. 119. <sup>2</sup> Г. С. Буберман, УФН, т. 103, № 4, 675 (1971). <sup>3</sup> В. С. Вавилов, Г. П. Голубев и др., ФТТ, т. 8, № 5, 1522 (1966). <sup>4</sup> Saravia, D. Brust, *Phys. Rev.*, v. 170, 683 (1968). <sup>5</sup> J. C. Male, J. P. Prior, *Nature*, v. 186, 1037 (1960). <sup>6</sup> C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc., A*, v. 277, № 1370 (1964). <sup>7</sup> P. J. Dean, J. H. Jones, *Phys. Rev.*, v. 133, 169 (1964). <sup>8</sup> P. J. Dean, J. C. Male, *Proc. Roy. Soc., A*, v. 277, 330 (1964). <sup>9</sup> Л. Ф. Верещагин, О. Г. Ревин и др., ДАН, т. 192, № 5, 1015 (1970). <sup>10</sup> В. А. Данильчев, Д. Д. Ходкевич, ПТЭ, № 3, 157 (1971). <sup>11</sup> А. Г. Молчанов, УФН, т. 106, № 1, 165 (1972). <sup>12</sup> P. J. Dean, *Phys. Rev.*, v. 139, № 2A, A588 (1965). <sup>13</sup> H. B. Dyer, F. A. Raal, *Phil. Mag.*, v. 11, № 112, 763 (1965). <sup>14</sup> M. J. Kezawa, T. Kojima, *J. Phys. Soc. Japan*, v. 27, № 6, 1551 (1966). <sup>15</sup> D. Pooley, W. A. Runciman, *J. Phys.*, C, v. 3, 1815 (1970).