

Спектроскопия нестационарной фотопроводимости в поликристаллических алмазных пленках

С.М.Климентов*, С.В.Гарнов*, С.М.Пименов*, В.И.Конов*, С.Глор**, В.Люти**, Г.П.Вебер**

Бесконтактный метод нестационарной фотопроводимости и перестраиваемый параметрический генератор света использованы для регистрации спектров фотовозбуждения неравновесных носителей тока в поликристаллических алмазных пленках в видимой области (430–690 нм). Предварительное облучение образцов интенсивными УФ лазерными импульсами приводило к перераспределению населенности глубоких ловушечных уровней и сопровождалось значительным долговременным возрастанием фоточувствительности в спектральной полосе вблизи 2 эВ.

Ключевые слова: алмазные материалы, фотопроводимость, лазерная спектроскопия, глубокие ловушки.

Введение

Уникальное сочетание свойств поликристаллических алмазных пленок и заметный прогресс в технологии их выращивания делают данную группу материалов весьма привлекательной как для применений в оптике и лазерной технике [1], так и для расширения элементной базы электроники. Их свойства в настоящий момент весьма близки к характеристикам наиболее чистых природных алмазов: большая ширина запрещенной зоны, высокая оптическая прочность, высокая подвижность свободных электронов и дырок в сочетании с малыми временами рекомбинации, а также рекордно высокая теплопроводность [2].

Однако зонная структура как природных, так и синтетических алмазов значительно усложнена многообразием собственных и примесных дефектов, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне [3]. При этом свойства материала в значительной мере определяются процессами заселения и релаксации глубоких электронных центров, что может приводить к зависимости этих свойств от предыстории облучения образца.

Так, в работе [4] методами традиционной фотопроводимости при комнатной температуре было зарегистрировано возрастание фоточувствительности поликристаллических алмазных пленок в широком спектральном диапазоне после УФ облучения, соответствующего межзонным переходам. Полученный спектр наведенной фотопроводимости оказался размытым и лишенным деталей, что не позволяло идентифицировать электронные переходы, приводящие к фотосенсибилизации. Размытость спектра могла вызываться стационарным характером проводимых измерений фотопроводимости в сочетании со сложным ступенчатым характером релаксации неравновесных электронов через серию промежуточных уровней. При этом характерное время воздействия перестраиваемого зондирующего излучения в экспериментах [4] зна-

чительно превышало как время жизни свободных электронов, так и времена их удержания промежуточными электронными центрами. В этом случае совокупность фотовозбуждения (включая каскадные переходы) и ступенчатой релаксации электронов проводимости создает в запрещенной зоне кристалла квазиравновесное распределение населенности, эффективно увеличивающее вклад промежуточных уровней в измеряемую фотопроводимость.

Локализация относительно неглубоких заселенных ловушек в алмазных пленках, подвергнутых УФ облучению, оценивалась также методом термостимулированной проводимости [5]. К сожалению, этот метод не позволяет диагностировать свойства материала *in situ*, а расшифровка полученных данных сопряжена с принятием допущений относительно механизмов рекомбинации и населенности детектируемых уровней.

1. Метод регистрации спектров

В настоящей работе для изучения структуры примесных уровней алмаза впервые был применен спектроскопический метод, сочетающий использование перестраиваемого источника коротких (~ 1 нс) лазерных импульсов с регистрацией свободных носителей заряда методом нестационарной фотопроводимости (НФП). Этот способ регистрации был изначально предложен для изучения многофотонного поглощения в широкозонных оптических кристаллах [6–8] и позднее адаптирован для исследования примесного поглощения в материалах с высокой подвижностью свободных зарядов [9, 10].

Схема измерений представлена на рис.1. Обходя серьезную проблему создания омических контактов, метод НФП предполагает регистрацию импульса тока в электрической цепи, включающей в себя фотопроводящую ячейку-конденсатор 1 с помещенным в нее исследуемым образцом 2. Этот ток вызывается быстрым смещением свободных носителей заряда в освещаемой лазером части образца (вдали от его границ) при приложении к электродам ячейки импульса высокого напряжения (3.6 кВ). Во избежание поляризации образца в результате протекания темного тока в период между лазерными

*Институт общей физики РАН, Россия, 117942 Москва, ул.Вавилова, 38

**Institute of Applied Physics, CH-3012 Bern, Switzerland

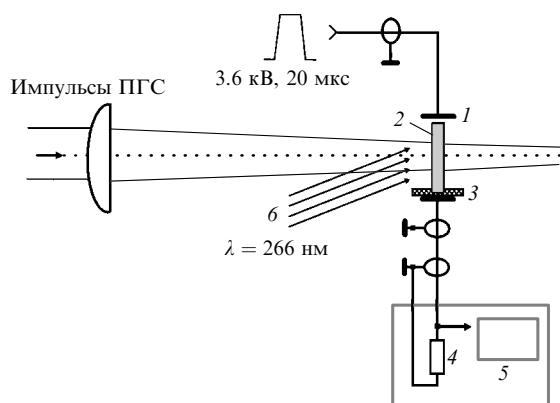


Рис.1. Схема измерения спектров УФ сенсibilизации в алмазной пленке методом НФП:

1 – измерительный конденсатор; 2 – исследуемый образец; 3 – тefлоновый держатель образца; 4 – нагрузочное сопротивление 50 Ом; 5 – скоростной осциллограф; 6 – сенсibilизирующее УФ излучение.

импульсами внешнее электрическое поле прикладывают лишь в течение короткого интервала времени (~ 20 мкс), включающего в себя момент облучения.

Исследуемые образцы 2 представляли собой поликристаллические алмазные пленки размером $10 \times 8 \times 0.35$ мм, синтезированные методом осаждения из газовой фазы, отделенные от кремниевой подложки и механически отполированные. Резкий пик шириной 2.5 см^{-1} , наблюдаемый в спектре комбинационного рассеяния вблизи частоты 1332 см^{-1} , свидетельствовал о высоком структурном качестве алмазной пластины и отсутствии заметных количеств неалмазных фаз углерода [11]. Содержание примеси азота в форме атомов замещения, оцениваемое по полосе поглощения вблизи $\lambda = 270 \text{ нм}$, составляло $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [12]. В качестве источника излучения нами был использован параметрический генератор света (ПГС), перестраиваемый в видимой области спектра (430–690 нм) и генерирующий лазерные импульсы длительностью 1.5 нс. Процедура получения спектров нестационарной фотопроводимости включала в себя регистрацию зависимостей индуцированного фототока (или импульса напряжения на нагрузочном сопротивлении 4 скоростного осциллографа 5, включенного в цепь последовательно с фотопроводящей ячейкой 1) от энергии возбуждающего излучения и последующую нормировку совокупности данных для разных длин волн на энергию 50 мкДж.

На рис.2 представлена одна из семейства таких экспериментальных зависимостей, полученная на длине волны излучения 460 нм. Подобно приведенной на рис.2 зависимости, близкий к линейному характер фототклика наблюдался во всем диапазоне спектральной перестройки. Учитывая, что амплитуда регистрируемого сигнала U_{pc} пропорциональна числу неравновесных носителей заряда N , образующихся в зоне проводимости [7], получаемая в эксперименте линейная зависимость свидетельствует о доминировании одноквантовых переходов в зону проводимости с энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла и принадлежащих различного рода примесным и собственным электронным центрам. Используя базовые соотношения [7, 10] для регистрируемого сигнала НФП в случае однофотонного поглощения, а также принимая во внимание, что время линейной рекомбинации τ_r , ранее измеренное в

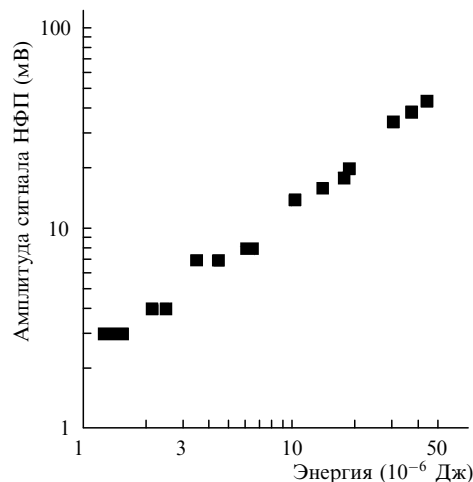


Рис.2. Зависимость амплитуды сигнала НФП от энергии лазерного излучения, измеренная в поликристаллической алмазной пленке на длине волны 460 нм.

данном образце ($\tau_r \approx 2$ нс) [13], сопоставимо с длительностью лазерного импульса τ , можно записать

$$U_{\text{pc}} = \alpha \frac{\mu e E_0}{\varepsilon L^2 R} N. \quad (1)$$

Здесь e и μ – заряд и подвижность электронов; E_0 – приложенное напряжение; L и $R = 50$ Ом – расстояние между обкладками измерительного конденсатора и нагрузочное сопротивление; $\varepsilon = 5.7$ – диэлектрическая проницаемость алмаза; $\alpha \approx 1$ – геометрический фактор, учитывающий отклонение распределения поля внутри фотопроводящей ячейки от однородного, создаваемого идеальным плоским конденсатором. Учитывая вышеперечисленные параметры и геометрию фокусировки мы можем оценить концентрацию неравновесных зарядов как

$$n = k U_{\text{pc}}, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности $k \approx (2.2 - 4.5) \cdot 10^{13} \text{ В}^{-1} / \text{см}^3$. Неопределенность коэффициента k вызвана неопределенностью измеренной подвижности свободных электронов μ в диапазоне $500 - 1000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} / \text{с}$ [10].

Видно, что данный метод обладает высокой чувствительностью и минимально обнаружимые в эксперименте концентрации электронов составляют $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что используемые простые соотношения (1), (2) справедливы в приближении отсутствия экранировки электрического поля измерительного конденсатора за счет пространственного разделения зарядов в освещаемой области, что справедливо в случае $\tau_r < \tau_s$, где $\tau_s = \varepsilon \varepsilon_0 / n e \mu$ – время экранировки, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума. При проведении наших измерений данное условие удовлетворительно выполнялось вплоть до концентраций неравновесных носителей заряда $n \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

2. Экспериментальные результаты и выводы

Измерения проводились при комнатной температуре в одном и том же образце поликристаллического алмаза в исходном состоянии, после его облучения серией из нескольких десятков УФ лазерных импульсов (266 нм , 250 МВт/см^2) и после отжига материала на воздухе при температуре 450°C . Спектральные зависимости предста-

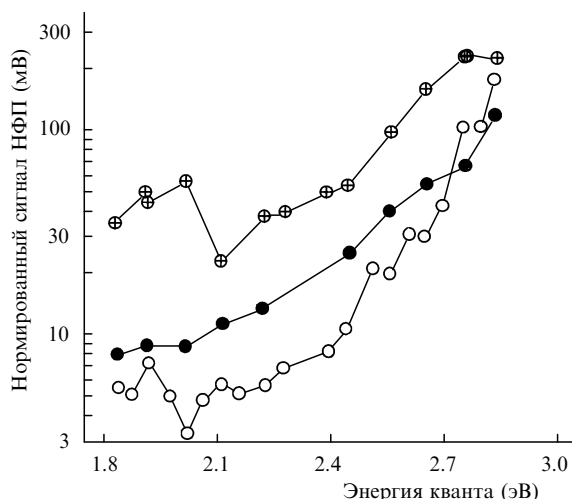


Рис.3. Спектры НФП поликристаллической алмазной пленки: исходный (○), после облучения серией УФ лазерных импульсов (266 нм, 250 МВт/см²) (⊕) и после отжига на воздухе при температуре 450°С (●).

влены на рис.3, где по вертикальной оси отложен сигнал НФП, полученный в результате нормировки. Размер точек на рис.3 приблизительно соответствует экспериментальному разбросу данных. Видно, что длинноволновая часть исходного спектра имеет особенности, которые не обнаруживали себя ни в предварительно измеренном спектре пропускания, ни в спектре стационарной фотопроводимости [4].

После интенсивного УФ облучения кристалла сигнал НФП заметно увеличился во всем видимом диапазоне. Наибольший подъем (более чем на порядок) отмечался в относительно узкой спектральной полосе вблизи 2 эВ. Наблюдавшаяся фотосенсибилизация оказалась долгоживущей и при комнатной температуре (20°С) полностью исчезала лишь через двое суток. Падение сигнала НФП отмечалось также при продолжительном многоимпульсном воздействии видимого излучения ПГС. Чтобы устранить возможное высвечивание наведенной фотопроводимости в процессе регистрации спектра, исследуемый образец перед каждой серией измерений дополнительно подвергался дозированному лазерному УФ облучению. После непродолжительного отжига на воздухе наведенный пик фотопроводимости исчезал и средняя фотопроводимость снижалась.

Полученные данные позволяют определить механизм наведенной фотопроводимости и параметры задействованных в нем электронных центров. Так, энергия кванта УФ излучения (4.66 эВ), приводящего к сенсибилизации, хотя и недостаточна для межзонных переходов в алмазе, вызывает весьма эффективную генерацию неравновесных электронов в зоне проводимости, концентрация которых при интенсивности облучения 250 МВт/см² достигает $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10]. Роль поставщика электронов в этой ситуации могут играть дефекты, представляющие собой замещающие атомы азота и дающие вклад в электронную компоненту фотопроводимости при энергии возбуждающего кванта вблизи 4 эВ [14]. В дальнейшем неравновесные носители заряда захватываются глубокими ловушками, залегающими на 1.9–2.0 эВ ниже дна зоны проводимости и удерживаются здесь в течение длительного времени. Многократно возросшая населен-

ность ловушечных уровней и обуславливает повышение фоточувствительности материала в видимой области спектра. Процесс захвата носителей заряда глубокими центрами-ловушками, очевидно, включает в себя промежуточные этапы с участием совокупности более мелких уровней и происходит за времена, превышающие как время τ_r , так и длительность возбуждающего лазерного импульса τ , что, по-видимому, и объясняет различие спектров традиционной фотопроводимости [4] и НФП. В качестве центров окончательного захвата могут выступать дефекты, представляющие собой междоузельные атомы углерода или примеси [14].

Таким образом, на примере поликристаллического синтезированного алмаза продемонстрирована эффективность метода НФП для изучения фотостимулированной проводимости, наблюдаемой в широкозонных диэлектриках и полупроводниках. При интенсивном облучении материала на длине волны, на которой излучение не вызывает межзонных переходов, населенность глубоких ловушечных уровней увеличивается более чем в десять раз. Прямым методом при комнатной температуре, т. е. в условиях, представляющих наибольший интерес с точки зрения практических приложений, определена глубина их залегания.

Авторы признательны М.Стоунхэму (M.Stoneham) за обсуждение работы и проявленный к ней интерес. Проведение исследований финансировалось РФФИ (грант № 97-02-17710) и Swiss National Science Foundation (7SUPJO48239).

1. Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М., Прохоров А.М. и др. *Квантовая электроника*, **26**, 9 (1999).
2. Prelas M.A., Popovich G., Bigelow L.K. *Handbook of industrial diamonds and diamond films* (N.Y., Marcel Dekker Inc., 1997).
3. Татаринев В.С. В сб.: *Алмаз в электронной технике* (М., Энергоатомиздат, 1990, с.110).
4. Vaitkus R., Inushima T., Yamazaki S. *Phys.Rev.Letts*, **62**, 2384 (1993).
5. Gonon P., Praver S., Jamieson D. *Appl.Phys.Letts*, **68**, 1238 (1996).
6. Гарнов С.В., Епифанов А.С., Климентов С.М. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **45**, 399 (1987).
7. Гарнов С.В., Епифанов А.С., Климентов С.М. и др. *ЖЭТФ*, **94**, 299 (1988).
8. Гарнов С.В., Епифанов А.С., Климентов С.М. и др. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **60**, 145 (1996).
9. Garnov S.V., Pimenov S.M., Ralchenko V.G et al. *Proc. SPIE*, **2428**, 134 (1994).
10. Garnov S.V., Klimentov S.M., Pimenov S.M., Konov V.I. et al. *Proc. SPIE*, **3287**, 67 (1998).
11. Ralchenko V.G., Pimenov S.M. In: *Handbook of industrial diamonds and diamond films* (N.Y., Marcel Dekker Inc., 1997, p. 983).
12. Khomich A.V., Kononenko V.V., Pimenov S.M., Konov V.I. et al. *Proc. SPIE*, **3484**, 166 (1998).
13. Garnov S.V., Ritus A., Klimentov S.M., Pimenov S.M. et al. *Proc. SPIE*, **3244**, 618 (1998).
14. Zaitsev A. In: *Handbook of industrial diamonds and diamond films* (N.Y., Marcel Dekker Inc., 1997, p. 227).

S.M.Klimentov, S.V.Garnov, S.M.Pimenov, V.I.Konov, S.Gloor, W. Lüthy, H.P.Weber. **Transient photoconductivity spectroscopy of polycrystalline diamond films.**

Photoexcitation spectra of non-equilibrium charge carriers in polycrystalline diamond films were measured in the visible region (430–690 nm) by the contact-less transient photoconductivity technique using a tunable optical parametric oscillator. Preliminary irradiation of samples by intense UV laser pulses resulted in the redistribution of the population of deep trap levels and was accompanied by a substantial long-term enhancement of photo-conductivity in the spectral band at 2 eV.