

УКРАИНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ СВЯЗИ им. А.С. ПОПОВА

на правах рукописи

УДК 537.311

РОМАНКО Людмила Алексеевна

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ
ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

05.27.01.-Твердотельная электроника,
микров электроника

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1994 г.



00778783 (1)

Дисертація в виді наукової праці

Робота виконана в Інституті фізики НАН України

Научний керівник: канд. фіз.-мат. наук А.Г.Гонтарь

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, професор Кив А.Е.
доктор фіз.-мат. наук Курмашев Ш.Д.Ведущая організація: Інститут фізики напівпровідників
НАН України / г.Київ /Захист дисертації состоится 23 сентября 1994 г.
в 10 часов на засіданні спеціалізованого Ради К 118.05.02
в Української Державної академії зв'язи ім. А.С.Попова

Адрес: 270021, Одеса, ул.Челюскинцев, 1

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці академії

Автореферат розослан "19" августа " 1994г.Учений секретарь
спеціалізованого Ради

В.И.Корнейчук

Подл. в печ. 21.10.93. Формат 60x90/16. Бум. писч. № 1. Печ. офс.
Усл. печ. л. 1,0. Усл. кр.-отт. 1,0. Уч.-изд. л. 0,9. Тираж 100
экз. Заказ № 557. Бесплатно.Інформаційно-видавничий відділ з поліграфічним участком
ІСМ ім. В.Н.Бакуля АН України

254153 Київ-153, ул. Автозаводська, 2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Перспективность использования в электронной технике широкозонных материалов, и, в особенности, алмаза, обсуждалась неоднократно. На протяжении последних десяти лет были изучены процессы генерации и переноса носителей заряда, характеристики оптических и электрических свойств собственных и точечных дефектов, связанных с примесными азотом, бором и другими элементами. В результате были определены численные значения ряда фундаментальных констант алмаза, основные электрические параметры и характеристики, необходимые для использования алмаза в полупроводниковой электронике.

Наибольший прогресс достигнут в области разработки и использования в различных областях техники алмазных детекторов ионизирующего излучения. Уникальное сочетание в алмазе отдельных физических свойств, радиационная и химическая стойкость, высокая теплопроводность, электрическая прочность и тканееквивалентность делают природный алмаз перспективным материалом для детекторов ионизирующего излучения. В настоящее время достаточно полно изучены электрические, спектрометрические, счетные, временные, дозиметрические характеристики алмазных детекторов, изготовленных из природного сырья.

Отдельной нерешенной научно-технической проблемой является регистрация мощных (до 10^{12} P/c), коротких с $\tau_{1/2} \leq 5 \cdot 10^{-9}$ с импульсов ионизирующего γ -излучения с высоким пространственным разрешением. Высокое пространственное разрешение требуется при определении неравномерности и нестабильности поля излучений на установках мощного тормозного излучения. Решение этой задачи следует рассматривать в едином комплексе возможностей природных и синтетических алмазов. Использование природных алмазов сдерживается высокой стоимостью сырья из-за незначительного количества кристаллов, обладающих счетными свойствами, и затрат на их поиск и сбор, а также тем обстоятельством, что высокая чувствительность образцов требует использования специальных дополнительных технологических операций для снижения чувствительности.

Таким образом, является актуальным решение принципиальной возможности использования синтетических алмазов в качестве чувствительных элементов таких детекторов, а также разработка научно-обоснованных, критериев качества монокристаллов, пригодных для изготовления детекторов импульсного ионизирующего γ -излучения. Получение таких характеристик необходимо для разработки технологий синтеза кристаллов требуемого качества.

Цель работы. В настоящей работе поставлены следующие задачи:

- исследование реальной структуры, электронных и оптических свойств монокристаллов синтетического алмаза, для определения возможности создания на их основе чувствительных элементов детекторов мощных импульсных γ -излучений;

- разработка миниатюрных детекторов ядерных излучений и критериев качества кристаллов синтетического алмаза, пригодных для изготовления чувствительных элементов таких детекторов.

Научная новизна.

Впервые при исследовании синтетического алмаза использован метод трековой автордиографии, который позволил установить, что примесь бора присутствует в кристаллах в значительном количестве даже в тех случаях, когда не производилось преднамеренное легирование бором. Бор имеет зонально-секториальное распределение по объему и участвует в образовании центров излучательной рекомбинации.

Изучены спектральный состав и кинетика катодолюминесцентного излучения синтетического алмаза. Показано, что спектр катодолюминесценции в видимой области не является элементарной полосой а состоит из нескольких индивидуальных составляющих полос, обусловленных разными центрами рекомбинации.

Определены параметры центров захвата и их влияние на перенос носителей заряда в алмазе. Показано, что квазинепрерывное распределение локализованных состояний по энергии с $E=0,3-1,2$ эВ приводит к температурной зависимости энергии активации проводимости в интервале 300-500 К и имитирует прыжковый механизм электропроводности. Глубокие ловушки с наиболее вероятной энергией активации $E=3,3-3,6$ эВ и сечением захвата $S=10^{-8}-10^{-10}$ см⁻² являются центрами медленной рекомбинации. Увеличение концентрации этих центров повышает фоточувствительность образцов синтетического алмаза.

Установлено, что аномальная температурная зависимость электропроводности а также возникновение состояния остаточной проводимости в синтетическом алмазе, обусловлено наличием потенциальных рекомбинационных барьеров, возникающих в образцах синтетического алмаза вследствие неоднородного распределения примесей и структурных дефектов в объеме.

Практическая ценность работы:

1. Научно-обоснованы критерии качества и способы отбора кристаллов синтетического алмаза, пригодных для изготовления детекторов регистрирующих ионизирующее излучение большой мощности дозы $10^{11}-10^{12}$ Р/с.
2. Разработана конструкция и испытаны образцы миниатюрных токовых детекторов для регистрации импульсного γ -излучения со следующими техни-

ческими характеристиками:

- чувствительность, Кл/Р; 10^{-13} - 10^{-11}
- быстродействие $t_{1/2}$, нс; 0,5-0,9

3. Разработаны образцы люминесцентных детекторов со следующими техническими характеристиками:

- чувствительность, Кл/Р; 10^{-13} - 10^{-12}
- быстродействие, нс 0,4
- эффективность по отношению к CrI , % 10%
- спектральный диапазон свечения, нм 400-600, 850-950

Основные положения, защищаемые в диссертации:

1. Различия в свойствах пирамид роста высококомных образцов синтетического алмаза обусловлены не только избирательной адсорбцией примесей азота и бора, но и главным образом соотношением их концентраций: степень компенсации. Основная примесь азот в концентрации $N_A < 2 \cdot 10^{19}$ не оказывает решающего воздействия на кинетические параметры переноса носителей заряда и не определяет однозначно работу детектора в токовом режиме.

2. Основная полоса катодoluminesценции синтетического алмаза в видимой области спектрального диапазона не является элементарной, а представляет собой суперпозицию нескольких компонент свечения, обусловленных разными центрами рекомбинации.

3. В запрещенной зоне синтетического алмаза существует квазинепрерывное распределение локализованных состояний по энергии, обусловленное неоднородным распределением примесей и дефектов, что приводит к температурной зависимости энергии активации проводимости в интервале 300-500 К и имитирует прыжковый механизм проводимости.

4. Наличие потенциальных рекомбинационных барьеров, возникающих вследствие неоднородного распределения примесей и структурных дефектов в объеме образцов, приводит к пространственному разделению неравновесных носителей заряда, увеличению их времени жизни и обуславливает аномальную температурную зависимость электропроводности а также возникновение состояния остаточной проводимости.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Втором Всесоюзном семинаре "Оптическая спектроскопия и ЭПР примесей и дефектов в алмазе (г.Александров, 1987г.), на Всесоюзной конференции "Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике." (Москва, 1991г.), на Четвертом межотраслевом семинаре, "Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия дефектов и примесей в алмазе." (Бишкек, 1991г.), на Второй конференции "Проб-

лемы применения алмаза в электронике", (Москва, 1992 г.), на семинаре "Алмаз: физика и электроника", (Москва, 1992 г.), на Третьей Международной конференции по исследованию алмазов и технологий Гейдельберг, Германия, 1992г.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 9 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и содержит 143 с. текста, 50 с. рисунков, 17 таблиц, библиографию из 210 наименований, всего 207 с.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность и практическая значимость темы исследования, определена цель работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава первая содержит литературный обзор, в котором рассмотрено современное состояние исследований собственных и примесных дефектов в алмазе. Дан краткий анализ электронной и микроскопической структуры основных примесных дефектов, обусловленных примесью азота: центры А, В₁, С и дополнительных дефектных центров, возникающих в результате взаимодействия основных примесных дефектов и собственных дефектов алмаза (вакансии, межузельные атомы, дислокации). Показано, что присутствие в алмазе основных и дополнительных центров является взаимобусловленным и позволяет классифицировать алмазы по их физическим свойствам.

Синтетические алмазы имеют одинаковую с природными кристаллическую решетку, но отличаются от них по химическому и количественному составу примесей, типу дефектов, составу включений, кристалломорфологией, размерами. Показано, что примеси азота, никеля и бора оказывают определяющее влияние на физические свойства синтетического алмаза. Неконтролируемая в графите, примесь бора служит причиной появления полупроводниковых свойств у алмазов. Азот в парамагнитной форме оказывает преимущественное влияние на деформацию решетки синтетического алмаза.

Неоднородное распределением атомов примесей и других типов дефектов а также сопутствующие им напряжения кристаллической решетки, приводят к большому разбросу значений подвижности для разных образцов. Показано, что кинетические явления в неупорядоченной кристаллической решетке весьма чувствительны к типу дефектов структуры, их концентрации и степени их локализации.

На основании литературных данных делается вывод о необходимости комплексного исследования свойств синтетического алмаза с целью выработки критериев качества кристаллов для использования их в качестве

чувствительных элементов детекторов ионизирующего излучения.

Вторая глава содержит описания разработанных и использованных в работе установок и стендов, технологические приемы изготовления образцов для исследований. Излагается методика обработки экспериментальных данных с использованием ЭЕМ.

Примесный состав монокристаллов синтетического алмаза определялся по спектрам их оптического поглощения. Для записи спектров использовались двухлучевые спектрофотометры: Spexord-M80 - ИК область ($400-4000 \text{ см}^{-1}$), Spexord-M400 - видимая и УФ область (900-190 нм). Однородность распределения примеси азота по объему образцов и в различных участках пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ изучалась на микроспектрофотометре МФФП-2. Диаметр спектрофотометрируемого участка 20 мкм. Для определения распределения примеси бора в кристаллах синтетического алмаза впервые применен метод трековой автордиографии. Работы выполнены при участии сотрудников Одесского госуниверситета им. И.И. Мечникова и МИФИ (г. Москва).

Исследование катодolumинесценции синтетического алмаза в видимой области спектра (300-600 нм) проводилось на установке, созданной в лаборатории кристаллофизических исследований ИСМ НАН Украины на базе растрового электронного микроскопа "Камебак". Установка позволяет получать спектры КЛ для локальных участков исследуемого образца: минимальный диаметр области возбуждения 1,0 мкм при энергии электронов $E=10 \text{ кэВ}$ и токе электронного пучка $I=5 \cdot 10^{-9} \text{ А}$.

Влияние высокотемпературного отжига 800-1600°C на КЛ в видимой и ближней ИК-области спектра исследовалось совместно с сотрудниками кафедры физики полупроводников Белорусского госуниверситета (г. Минск).

Изучение кинетических параметров затухания катодolumинесценции в синтетическом алмазе было проведено совместно с лабораторией кинетики неравновесных процессов Института физики АН Латвии (г. Рига).

Измерения чувствительности и временного разрешения люминесцентных и токовых детекторов выполнены в НИИ Импульсной техники (г. Москва).

Для изучения спектра локальных состояний в работе использовались методы оптической и фотовольтрической спектроскопии, а также метод термостимулированной деполяризации (ТСД) и температурной зависимости электропроводности. Электропроводность и токи ТСД измерялись по 3-х электродной схеме с помощью электрометров В7-29 ($I \approx 10^{15} - 10^{17} \text{ А}$) и В7-42 ($I \approx 10^{-7} - 10^{-15} \text{ А}$) в диапазоне температур $T=300-700 \text{ К}$ и напряжений $U=0-500 \text{ В}$.

При обработке экспериментальных спектров ТСД использовалось положение, разработанное Симмонсом и Тейлором [1], согласно которому при слабом повторном захвате выражение для тока разрядки представляет со-

бой сумму элементарных токов разрядки от дискретных уровней ловушек.

$$j(T) = J_0 \int_0^{\infty} \eta(E, T_0) f_t \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta} \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) dt \right] dE \quad (1)$$

Для определения параметров элементарных релаксаторов (энергии активации, частотного фактора) производилось разложение сложных экспериментальных спектров ТСД методом дифференциальных моментов на элементарные полосы (компоненты), описываемые Гауссовыми и Лоренцовыми функциями, и определялись параметры каждой полосы: максимальное значение амплитуды, положения максимума, полуширины. Критерием правильности разложения спектра на элементарные составляющие является требование максимальной точности разложения как контуров, так и их второй производной.

Величина энергии активации элементарного релаксатора определялась по методу, предложенному Луцком:

$$E_t = kT_m^2 \frac{I_m}{I_m}, \quad (2)$$

где T_m - температурная максимума; I_m - интенсивность в максимуме;

I_m - площадь под кривой термостимулированного тока.

Частотный фактор определялся по формуле

$$f_0 = \frac{E_t \beta}{2} \exp \left(\frac{E_t}{kT_m} \right), \quad (3)$$

где β - скорость линейного нагрева образца, с учетом того, что для алмаза, у которого в основном присутствуют глубокие ловушки $E_t \gg kT_m$, порядок кинетики релаксации слабо влияет на величину f_0 . Распределение ловушек по энергии для малоизменяющегося значения частотного фактора определялось из температурной зависимости энергии активации.

$$g(E) = \frac{I(T(E))}{\frac{dI}{dT}(E)}, \quad (4)$$

Для проверки правильности полученных результатов, применялся метод частичной термоочистки. В этом случае энергия активации E_t определялась по методу Гарлика-Гибсона. Для случая независимых механизмов релаксации заряда оба метода дают близкие результаты.

В третьей главе изложены результаты изучения распределения оптически и электрически активных центров в алмазных пластинах, определено их влияние на электрофизические и люминесцентные свойства алмаза.

В разделе 3.1 представлены результаты исследования распределения примесей по объему кристалла. Методом трековой автордиографии установлено наличие в кристаллах примеси бора даже в тех случаях, когда при

синтезе алмаза не проводится преднамеренное легирование бором. Распределение примеси бора имеет зонально-секториальный характер и коррелирует с зонально-секториальным распределением интенсивности рекомбинационного излучения, фиксируемым на КЛ топограммах образцов синтетического алмаза. Это предполагает участие бора в образовании центров излучательной рекомбинации. Установлено, что в большинстве исследованных кристаллов в пирамидах роста граней куба <100> концентрация бора в несколько раз выше, чем в пирамидах роста граней октаэдра <111>. Примесь азота по данным спектрофотометрирования отдельных участков алмаза, тоже имеет неоднородное распределение: в участках, соответствующих пирамидам нарастания граней {100}, содержание азота в С-центрах в 1,5-2 раза выше, чем в пирамидах <111>. Данные детальных измерений электропроводности различных пирамид роста и отдельных зон показывают, что пирамиды роста граней куба <100> являются диэлектриками даже в том случае, когда содержание примеси бора в них достигает 10^{20} ат. см⁻³ на порядок выше, чем в пирамидах роста <111>, обладающих полупроводниковыми свойствами. В пределах одной пирамиды роста распределение бора, интенсивности люминесценции и величины электросопротивления коррелируют между собой. Следовательно, различия в свойствах пирамид роста <111> и <100> обусловлены не только избирательной адсорбцией примесей азота и бора, но и соотношением их концентраций: степенью компенсации.

Следовательно, для синтетического алмаза концентрация азота, определяемая методом ЭПР, соответствует не общему содержанию примесей, а только нейтральным атомам азота, некомпенсированным бором.

$$N_C = N_D - N_A = n \cdot \eta_{1135} \quad \text{где} \quad (5)$$

N_D - полная концентрация примеси азота; N_A - концентрация примеси бора.

Результаты изучения спектрального состава КЛ-свечения синтетического алмаза, представлены в разделе 3.2. Показано, что положение максимума основной полосы люминесценции зависит от типа облучаемой грани и определяется ее примесным составом. Так, для образцов, вырезанных из пирамид роста <100> кристаллов системы Ni-Mn-C, максимум полосы люминесценции находится в области 525 ± 10 нм, ширина полосы равна 110 нм. В спектрах люминесценции пластин, вырезанных из пирамид роста <111>, максимум полосы находится при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 550 \pm 10$ нм (ширина полосы составляет 150-180 нм). Исследование спектрального распределения люминесценции кристаллов, полученных в разных ростовых системах (методом спонтанного синтеза в системах Ni-Mn-C и Fe-Mg-Zn, методом температурного градиента в системах Ni-Co-Fe-C и Ni-Fe-C с увеличенным процентным содержанием никеля), позволяет связать сдвиг максимума полосы

свечения в длинноволновую область, характерный для пирамиды роста $\langle 111 \rangle$, с присутствием примеси никеля.

Анализ спектров КЛ полученных с различных зон размером 1-3 мкм в пирамидах роста граней $\{111\}$ и $\{100\}$ показал, что в видимой области спектрального диапазона основная полоса свечения представляет собой суперпозицию нескольких компонент, обусловленных разными центрами излучательной рекомбинации. Это было подтверждено исследованием влияния высокотемпературного отжига ($T=800-1600^\circ\text{C}$) на спектральные характеристики КЛ (рис. 1). Характер изменения спектра КЛ с увеличением температуры отжига для граней $\{111\}$ и $\{100\}$ различный и связан с отличием примесно-дефектного состава этих пирамид роста. Для грани $\{111\}$ в процессе отжига наблюдается заметное уменьшение интенсивности свечения в длинноволновой части спектрального диапазона, максимум основной полосы КЛ одвигается в коротковолновую область 520-530 нм. Происходит уменьшение интенсивности КЛ центра 884 нм.

Для грани $\{100\}$, начиная с $T=1000^\circ\text{C}$ на кривой интенсивности свечения можно выделить три спектральных диапазона $\lambda < 500$ нм, $500 < \lambda < 575$ нм

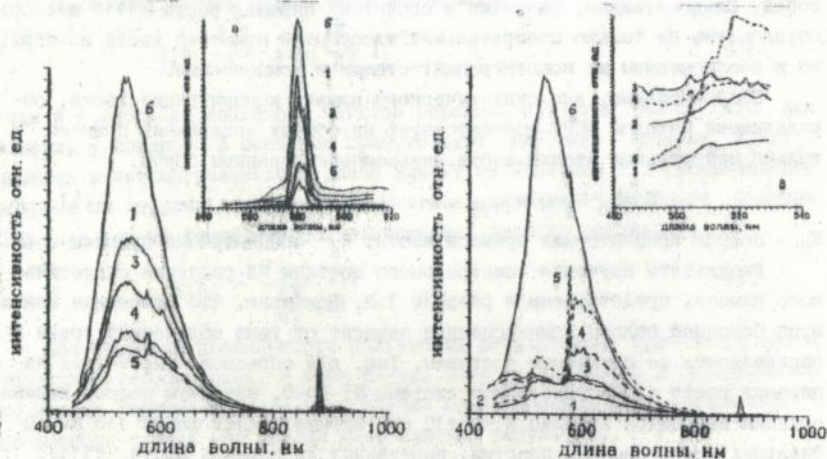


Рис. 1. Изменение спектрального состава катодолуминесценции в процессе высокотемпературного отжига, спонтанная кристаллизация, система Ni-Mn-C, $T=77$ К. 1- $T_{\text{отж.}}=800^\circ\text{C}$, 2- $T_{\text{отж.}}=1000^\circ\text{C}$, 3- $T_{\text{отж.}}=1200^\circ\text{C}$, 4- $T_{\text{отж.}}=1400^\circ\text{C}$, 5- $T_{\text{отж.}}=1600^\circ\text{C}$, 6 - неоттоженный образец.

и $\lambda > 575$ нм, в которых характер изменения люминесценции с увеличением температуры отжига различается. Спектральный диапазон 400–500 нм совпадает с положением основной полосы КЛ природных алмазов (А-полоса), для которой основным механизмом рекомбинационного свечения, согласно данным Соболева, являются внутрицентровые переходы на В1 дефекте, представляющим собой комплексы вакансий, стабилизированные атомом примесного азота. Такой механизм может быть приемлем и для синтетического алмаза.

При высокотемпературном отжиге $T > 1000^\circ\text{C}$ в результате того, что диспергированные примеси металлов коагулируют и диффундируют из решетки с образованием дополнительных вакансий, происходит перестройка примесно-дефектной структуры алмаза, в результате становится возможной кластеризация вакансий. Увеличенное содержание парамагнитного азота в пирамидах $\langle 100 \rangle$, способствует образованию оптически активных дефектов типа В1, о чем свидетельствует проявление полосы 400–500 нм, которая более четко выражена для пирамиды $\langle 100 \rangle$, чем для пирамиды роста $\langle 111 \rangle$. С увеличением температуры отжига, возрастает также вероятность обмена местами в решетке междуузельного атома углерода с замещающими атомами примеси, что приводит к образованию новых и трансформации существующих дефектов, о чем свидетельствует непрерывный рост интенсивности свечения центра 575 нм, а также проявление при $T_{\text{отж.}} = 1200^\circ\text{C}$ центра НЗ с БМЛ 503,2 нм и последующий отжиг его при $T_{\text{отж.}} = 1600^\circ\text{C}$.

В спектральном диапазоне $500 < \lambda < 575$ нм, при начальном уменьшении интенсивности свечения при $T_{\text{отж.}} \approx 800^\circ\text{C}$, с повышением температуры отжига происходит восстановление оптически-активных центров, и, соответственно, рост интенсивности свечения в полосе с максимумом при $\lambda \approx 520$ нм. Существование в исследованных кристаллах взаимосвязи между интенсивностью основной полосы КЛ в различных зонах и пирамидах роста и концентрацией примеси бора в этих участках, определенной по автордиограммам, свидетельствует, что рекомбинация на донорно-акцепторных парах с участием азота и бора является одной из составных частей излучения, что согласуется с донорно-акцепторным механизмом рекомбинации в алмазе.

Исследование кинетики затухания катодолюминесценции в синтетическом алмазе подтвердили наличие нескольких рекомбинационных процессов. В спектрах КЛ синтетических алмазов в видимой области спектра в диапазоне времен 10^{-9} – 10^{-6} с доминирует широкая полоса с максимумом при $\lambda = 400$ нм и имеет время затухания $\tau = 400$ пс. Время затухания не зависит от температуры в интервале 77–300 К. В длинноволновой части полосы при $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм выделена более инерционная составляющая с временем затухания люминесценции $\tau \approx 100$ нс. Составляющая с $\tau \approx 100$ нс наблюдается во всем исследованном диапазоне температур 77–300 К. КЛ полоса системы

884 нм, обусловленная рекомбинацией на оптически активном центре в состав которого входят атом никеля, также является элементарной. Спектр свечения состоит из двух компонент: медленной - с затуханием $\tau \approx 10^{-6}$ с и быстрой с $\tau \approx 0,4$ нс. Интенсивность и спектральный состав свечения обеих составляющих одинаковы.

Для синтетических алмазов, легированных бором в процессе синтеза, в УФ-области наблюдается инерционная составляющая с временем затухания более 100 нс. Максимум свечения находится при 330 нм. Спектр быстрозатухающей люминесценции с $\tau < 10^{-9}$ с такой же, как и у синтетических алмазов с содержанием азота до 10^{20} см^{-3} , выращенных в системе Ni-Mn-O. При температуре ниже 100 К выделяется инерционная полоса с максимумом при $\lambda \approx 580$ нм и $\tau > 100$ нс. При комнатной температуре эта полоса отсутствует. Из совокупности полученных данных следует, что быстрозатухающая люминесценция с максимумом 400 нм и $\tau = 400$ нс обусловлена собственным дефектом непосредственного происхождения, который является общим для всех исследованных типов алмазов.

Исследование процессов переноса носителей заряда в высокоомных синтетических алмазах, разработка на основе алмаза чувствительных элементов различных электронных устройств, требует решения вопроса создания качественного электрического контакта к синтетическому алмазу, обеспечивающего необходимые режимы прохождения тока в образце. Проведенные исследования электрофизических свойств контактов (раздел 3.3), позволили установить, что свойства контактной зоны определяются как процессами, протекающими при формировании пленки металла на поверхности кристалла, так и энергетической структурой и концентрацией уровней в запрещенной зоне алмаза устанавливающейся при его росте. Использование в качестве электродов карбидообразующих металлов (Ti, Ta, Cr) позволяет получать "квазиомический" режим работы контакта в широком интервале напряженностей электрических полей ($10^2 + 5 \cdot 10^3$) В/см, при этом обеспечивается высокая стабильность и механическая прочность контакта.

Квази непрерывное распределение локализованных состояний в запрещенной зоне алмаза приводит к образованию потенциального барьера на контакте. Облучение высокоэнергетичным ионизирующим облучением (электроны $E = 4$ МэВ, $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и γ -кванты $E = 1,02$ МэВ, $D = 10^5 - 10^8$ Р) приводит к компенсации существовавших электрически-активных дефектов энергетическими уровнями радиационных дефектов, что позволяет получать омические контакты к высокоомным образцам синтетического алмаза в широком интервале напряженностей электрических полей $E = 10^2 - 10^4$ В/см.

При исследовании оптического поглощения и фотовольтрических свойств синтетического алмаза (раздел 3.4) было установлено, что неоднородность

распределения примесных и структурных дефектов, а также сопутствующая им неоднородность внутренних напряжений в кристаллической решетке, приводит к дополнительному поглощению в области $\lambda < 400$ нм. Для наиболее однородных образцов спектральное распределение фототока соответствует спектру оптического поглощения в видимом и УФ спектральном диапазоне. В спектре поглощения таких образцов в УФ области проявляется широкая полоса с максимумом $\lambda = 270$ нм (длинноволновый край ≈ 300 нм). В спектральном распределении фототока при этих длинах волн присутствует полоса с краем $\lambda = 300$ нм (4.1 эВ). Проявление ее в спектре фотопроводимости связывается с фотоионизацией центров медленной рекомбинации (r -центры) и свидетельствует о низкой концентрации центров быстрой рекомбинации (s -центры), т.е. $N_r \gg N_s$, а следовательно, о высокой фоточувствительности образца в области собственного поглощения. Если в образце присутствует значительное количество центров быстрой рекомбинации ($N_s \approx N_r$), то эта полоса проявляется в тушении фототока.

Присутствие в образцах синтетического алмаза глубоких центров медленной рекомбинации при низкой концентрации рекомбинирующих носителей обуславливает большие времена релаксации фототока, как при включении, так и выключении фотовозбуждения. К значительному увеличению времени жизни носителей заряда также приводит пространственное разделение неравновесных носителей на коллективных потенциальных барьерах, связанных с разными неоднородностями в кристаллической решетке. Это проявляется в наличии состояния остаточной проводимости, которое было экспериментально зафиксировано в образцах синтетического алмаза.

Исследование температурной зависимости электропроводности синтетического алмаза (раздел 3.5) показало, что процессы переноса носителей заряда характеризуются рядом особенностей. Так для большинства образцов электропроводность имеет активационный характер с постоянной энергией активации только в области высоких температур $T \geq 550$ К. При более низких температурах $T \leq 550$ К для значительной части образцов энергия активации уменьшается с уменьшением температуры. Обработка экспериментальных данных показала, что в этом случае температурная зависимость электропроводности определяется соотношением:

$$\lg \sigma \approx f(T_0/T)^{-x} \quad (6),$$

где T_0 - константа, а x - принимает значения $1/2$ в области температур 450-550 К и $1/4$ - при температурах 300-450 К. Показано, что такой характер температурной зависимости может соответствовать проводимости носителей заряда по нелокализованным состояниям для случая, когда энергетическое распределение локализованных состояний, действующих как ло-

вухки для электронов, описывается распределением Гаусса.

Среди исследованных образцов особой группой выделяются образцы, для которых в диапазоне температур 300-500 К наблюдается аномальная зависимость равновесной проводимости $\sigma(T)$, заключающаяся в наличии на кривой $\sigma(T)$ максимума или, соответственно, участка уменьшения проводимости с ростом температуры. Для таких образцов, в области температур, где наблюдается аномальная зависимость $\sigma(T^{-1})$, величина электропроводности зависит от напряженности электрического поля с зависящим от поля потенциалом ионизации. При более высоких температурах ее значение остается постоянным: при температуре $T \approx 550$ К все кривые $\lg \sigma(T^{-1})$ сходятся в точку независимо от приложенного поля. Обработка результатов показала, что экспериментальные точки полевой зависимости электропроводности спрямляются в координатах $\lg \sigma = f(A \cdot E^{2/3})$. Согласно [2], подобная зависимость обусловлена взаимодействием локализованного носителя заряда с экранированными кулоновскими ловушками. Большой радиус экранирования ($r_0 \approx 3$ нм) характеризует дефект как крупномасштабную флуктуацию потенциала, близкую по размеру к многочастичным дефектам в алмазе.

Для всех образцов с аномальной зависимостью $\sigma(T)$ при измерении фотопроводимости, наблюдается состояние остаточной проводимости. Следовательно, причины, обуславливающие состояние остаточной проводимости, являются общими и для случая аномальной зависимости электропроводности. В реальных кристаллах синтетического алмаза содержание примесей и степень компенсации могут изменяться от точки к точке кристалла и из-за отсутствия экранирования (при низкой концентрации носителей заряда), приводить к созданию потенциального рельефа. Следствием существования такого крупномасштабного рельефа потенциала является пространственное разделение неравновесных носителей электрическими полями неоднородностей и возникновение рекомбинационных барьеров.

Результаты исследования спектра ловушек методом термодеполяризации (ТСД) представлены в разделе 3.6. Показано, что в синтетическом алмазе в основном заполняются две группы ЦЗ: - первая проявляется в виде интенсивного максимума при температуре $T \approx 500-540$ К, вторая - при температуре $T \approx 610-620$ К. При поляризации в слабом электрическом поле с одновременным освещением светом из видимого или УФ спектрального диапазона, токи ТСД имеют направление обратное токам поляризации практически для всех исследованных образцов. На графике это соответствует отрицательным значениям измеренных токов (см. рис.2, кривые 1,2.). Качественный анализ полуширины полученных кривых ТСД ($\delta' > \delta''$), а также тот факт, что спектры токов термостимулированной проводимости не имеют максимумов, а наблюдается непрерывный рост тока с увеличением темпера-

туры, дает основание предположить что реализуется бимолекулярный механизм рекомбинации свободных носителей захвата при слабом повторном прилипании.

При поляризации образцов в сильном электрическом поле $E \approx 10^4$ В/см за счет инжекции неравновесных носителей из контакта, для значительной части образцов в области высокотемпературного максимума наблюдается инверсия направления токов ТСД (рис.2, кривые 3). Она обусловлена перезарядкой ЦЗ, что приводит к изменению степени компенсации ловушек в компенсированных полупроводниках при сильном повторном прилипании. Согласно [3], такой механизм инверсии тока ТСД может быть приемлен к полупроводникам с многократно заряженными примесями. Сравнение кривых ТСД в случае фотовольтретного и термо-электретного состояния (рис.2) подтверждает, что в синтетическом алмазе возможно одновременное образование гомо- и гетерозарядов за счет накопления носителей заряда на пространственно и энергетически разделенных уровнях ловушек.

Анализ спектров ТСД образцов синтетического алмаза показал:

- в запрещенной зоне синтетического алмаза существует квазинепрерывное распределение ЦЗ носителей заряда по энергии. Мелкие ловушки с энергией $E=0,3+1,2$ эВ имеют непрерывное энергетическое распределение, обусловленное кристаллохимической неупорядоченностью решетки синтетического алмаза, и являются, преимущественно, ЦЗ электронов. Более глубокие ловушки квазидискретны и подчиняются Гауссовому распределению по энергии: - ЦЗ с наиболее вероятной энергией активации $E \approx 1,7-2,0$ эВ (сечение захвата $S=10^{-13}-10^{-15}$ см⁻²) являются центрами быстрой рекомбинации, на которые могут захватываться как электроны, так и дырки; - ЦЗ с наиболее вероятной энергией активации $E=3,3-3,6$ эВ и сечением захвата $S=10^{-8}-10^{-10}$ см⁻² являются центрами медленной рекомбинации на которые захватываются дырки. Увеличение концентрации этих

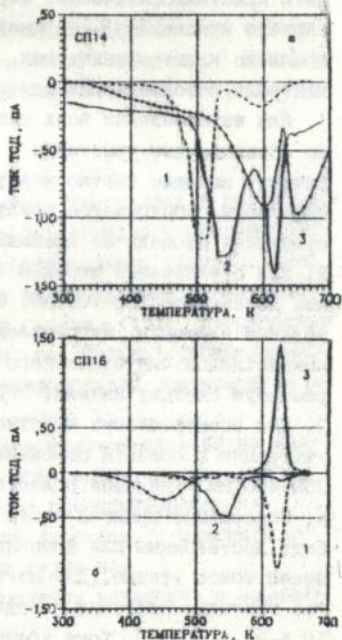


Рис.1.Спектры ТСД при разных способах поляризации образцов СП14(а), СП16(б).
 1-Тп=300К, $E_p=1,5$ кВ/см, $\lambda=500$ нм
 2-Тп=300К, $E_p=1,5$ кВ/см, $\lambda=220$ нм
 3-Тп=700К, $E_p=15$ кВ/см

центров повышает фоточувствительность образцов синтетического алмаза.

-дефекты структуры кристаллической решетки алмаза, в частности, вакансии, возникшие в процессе роста кристалла, либо при облучении высокоэнергетичным ионизирующим облучением (электроны, γ -кванты), создают в запрещенной зоне уровни, компенсирующие глубокие центры медленной рекомбинации. Нарушение степени компенсации в процессе термовывечивания носителей с центров медленной рекомбинации, приводит к инверсии тока ТСД.

В четвертой главе рассмотрены критерии оценки качества кристаллов синтетического алмаза, пригодных для изготовления чувствительных элементов детекторов ионизирующего излучения, конструкции детекторов и их характеристики. Показано, что в качестве критериев оценки должны выступать кристаллофизические характеристики (совершенство огранки, габитус, окраска кристаллов), не имеющих строгого количественного значения, и комплексе электрофизических, оптических, люминесцентных характеристик, контроль которых производится инструментально.

1. Для изготовления всех типов детекторов необходимо использовать хорошо образованные кристаллы с плоскими гранями и ровными ребрами, прозрачные, имеющие светло-желтую окраску без видимой секториальности и зональности. Допускается присутствие мелкодисперсных включений, если их суммарная площадь не превышает 2% наибольшей площади проекции кристалла.
2. Для обеспечения широкой спектральной области регистрации люминесцентных детекторов 380-700 нм, 800-1000 нм необходимо использовать чувствительные элементы, изготовленные из пирамид нарастания граней {111} монокристаллов синтетического алмаза, синтезированных с добавлением в ростовую систему никеля;
3. Для спектроскопии короткоимпульсного излучения необходимо вести регистрацию в области положения максимума быстрозатухающей компоненты: 380-400 нм - видимая область и 850-950 нм - ближняя ИК-область.
4. Содержание примеси азота в пластинах синтетического алмаза должно быть достаточным для компенсации неконтролируемой примеси бора и уменьшения токов утечки. Для изготовления чувствительных элементов детекторов пригодны пластины с содержанием парамагнитного азота в пределах $(0.5-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Токи утечки при напряжении $U=+500 \text{ В}$ не должны превышать $I \approx 10^{-10} \text{ А}$.
5. Азот в концентрациях $N < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ не оказывает определяющее влияние на чувствительность и временное разрешение токовых детекторов. Для обеспечения чувствительности токового детектора необходимо накопление положительного объемного заряда на центрах медленной рекомбинации с $E=3.5-3.6 \text{ эВ}$, при этом должно выполняться условие слабого начального

заполнения центров медленной рекомбинации, что проявляется в спектрах ТСД наличием токов термодеполяризации только обратной полярности.

Используя результаты экспериментальных исследований, разработаны конструкции токовых и люминесцентных детекторов с чувствительными элементами из синтетического алмаза. Показана возможность использования малогабаритного дозиметра на синтетическом алмазе при больших мощностях доз (10^{12} Р/с). Чувствительность дозиметров находится в интервале $2 \cdot 10^{-13}$ Кл/Р $\leq S_D \leq 1 \cdot 10^{-11}$ Кл/Р, временное разрешение не хуже 0,9 нс.

Показана принципиальная возможность регистрации мощных импульсов γ -излучения с помощью системы алмазных люминесцентных преобразователей в составе измерительного канала "алмаз-волоконнооптический кабель-фотоэлектронный приемник". Временное разрешение с ВОЛС длиной 500 м не хуже 10 нс.

Продемонстрирована работоспособность токовых детекторов на основе синтетического алмаза при регистрации рентгеновского излучения. Чувствительность к рентгеновскому излучению в стационарном режиме составляет 10^{-8} - 10^{-7} А·с/Р при дозе облучения 1,2 Р/с.

Основные результаты и выводы.

1. Установлено, что примесь бора присутствует в кристаллах в значительном количестве даже в тех случаях, когда не производилось преднамеренное легирование бором. Бор имеет зонально-секториальное распределение по объему и участвует в образовании центров излучательной рекомбинации. Показано, что различия в свойствах пирамид роста $\langle 111 \rangle$ высокоомных образцов синтетического алмаза обусловлены не только избирательной адсорбцией примесей азота и бора, но и главным образом соотношением их концентраций: степенью компенсации.

2. Показано, что спектр катодоллюминесценции в видимой области не является элементарной полосой и представляет собой суперпозицию нескольких компонент, обусловленных разными центрами рекомбинационными:

- рекомбинацией на донорно-акцепторных парах азот-бор, с максимумом свечения при 520 ± 10 нм и временем затухания $\tau = 100$ нс;
- рекомбинацией на собственных дефектах (комплексы вакансий) с максимумом при 400 нм и временем затухания $\tau = 0.4$ нс;
- рекомбинацией на оптически активных центрах, связанных с диспергированной примесью никеля, время затухания этого процесса $\tau \geq 10^{-6}$ с.

Регистрируемая в ближней ИК-области спектра, катодоллюминесцентная полоса системы 884 нм состоит из двух компонент затухания: медленной - с временем затухания $\tau = 10^{-6}$ с и быстрой с $\tau = 0,4$ нс. Интенсивность и спектральный состав свечения обеих составляющих одинаковы.

3. Определены параметры центров захвата носителей заряда в синтетическом алмазе. Мелкие ловушки с энергией $E=0,3+1,2$ эВ имеют практически непрерывное энергетическое распределение, обусловленное кристаллохимической неупорядоченностью решетки синтетического алмаза, и являются, преимущественно, центрами захвата электронов. Их наличие приводит к температурной зависимости энергии активации проводимости в интервале 300-500 К и имитирует прыжковый механизм электропроводности.

Более глубокие ловушки квазидискретны и подчиняются Гауссовому распределению по энергии: -центры захвата с наиболее вероятной энергией активации $E=1,7-2,0$ эВ (сечение захвата $S=10^{-15}-10^{-13}$ см⁻²) являются центрами быстрой рекомбинации (в-центры), на которые могут захватываться как электроны, так и дырки; -центры захвата с наиболее вероятной энергией активации $E=3,3-3,6$ эВ и сечением захвата $S=10^{-8}-10^{-10}$ см⁻² являются центрами медленной рекомбинации (г-центры), на которые захватываются дырки.

4. Установлено, что аномальная температурная зависимость электропроводности а также возникновение состояния остаточной проводимости в синтетическом алмазе, обусловлено наличием потенциальных рекомбинационных барьеров, возникающих в образцах синтетического алмаза вследствие неоднородного распределения примесей и структурных дефектов в объеме.

5. Конкретные условия синтеза формируют определенную примеснодефектную атмосферу кристаллов, в которой основная примесь азот в концентрации $N_A < 2 \cdot 10^{19}$ не определяет однозначно работу детектора в токовом режиме. Анализ результатов исследования структуры и свойств синтетического алмаза позволил выработать критерии качества кристаллов, пригодных для изготовления чувствительных элементов детекторов.

6. Разработаны конструкции чувствительных элементов на основе синтетического алмаза для регистрации мощного импульсного излучения с высоким быстродействием ($t < 0,5$ нс с использованием: -регистрации изменения равновесной проводимости при воздействии ионизирующего излучения; -регистрации люминесцентного излучения алмаза при воздействии ионизирующего излучения.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Л.А.Романко, Термостимулированные токи в синтетическом алмазе.// Сб.н.т. "Получение, свойства и применение сверхтвердых материалов", ИСМ, 1989, ст.7-10.
2. Л.А.Романко, А.Г.Гонтарь, Влияние энергетического положения центров захвата на инжектирующие свойства контактов в синтетическом алмазе.//

Синтетические алмазы, 1991, N1, ст.6-10.

3. Э.Д.Алукер, В.В.Гаврилов, А.Г.Гонтарь, Л.А.Романко, Д.П.Эрто, Быстрозатухающая люминесцентная спектроскопия природного и синтетического алмаза. // Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия дефектов и примесей в алмазе. Тез.докл.4 межотраслевого семинара-Бишкек, 1991, ст.6-8.
4. А.Г.Гонтарь, Л.А.Романко, В.Н.Ткач, Микроспектрометрические исследования монокристаллов синтетического алмаза. // Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия дефектов и примесей в алмазе. Тез.докл.4 межотраслевого семинара, Бишкек, 1991, ст.12-14.
5. А.Г.Гонтарь, В.Г.Малоголовец, Л.А.Романко, М.А.Бублик, Н.И.Терентьев, О влиянии азота на рентгеночувствительность синтетического алмаза. // Электронный парамагнитный резонанс и оптическая спектроскопия дефектов и примесей в алмазе. Тез.докл.4 межотраслевого семинара, Бишкек, 1991, ст.23-25.
6. А.Г.Гонтарь, А.Е.Корниенко, А.М.Куцай, Л.А.Романко, В.Н.Ткач, Бор в синтетическом алмазе. // Проблемы применения алмаза в электронике. Тез.докл.2 конференции, Москва 1992, ст.41-42.
7. Л.А.Романко, А.Г.Гонтарь, К использованию синтетического алмаза в качестве детектора ионизирующего излучения. // В кн. Алмаз: Физика и электроника. - 1992, в.1, ст.7-19.
8. A.S.Vishnevsky, A.G.Gontar, L.A.Romanko, T.I.Zelentsova, I.V.Radin, Use of track autoradiography in crystal and the physical study of synthetic diamond monocrystals. // Nucl.Tracks Meas., -1992, v.20, N2, p.309-313.
9. L.A.Romanko, A.G.Gontar, Synthetic diamond-based detector of ionized radiation. // Diamond and Related Materials, 1994, 3, 259-263.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Simmons J.G., Taylor G.W., Tam M.C. Thermally Stimulated Currents in Semiconductors and Insulators Having Arbitrary Trap Distributions // Phys.Rev.:B-1973, v.7, N8, p.3714-3719.
2. Квасков В.Б., Федосеев Ю.В., Буховец В.Л. Электрофизические свойства поликластерных пленок алмаза. // Сб. Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике. М.: Энергоатомиздат, -1991, с.45.
3. Бордовский В.А., Бордовский Г.А., Извозчиков Г.А. О механизме инверсии тока термоделопляризации фотовольтретного состояния, обусловленного изменением степени компенсации ловушек. // В сб. Электреты и их применение. -1978. -в.3 -с.23-25.

Алм

БЕСПЛАТНО

AB 30.750