

Научная статья

УДК 535.37, 535.373.2, 548.4

doi: 10.17223/29491665/8/7

Электролюминесценция азот-вакансионных и никелевых центров окраски алмаза

Захар Игоревич Бородулин¹, Людмила Александровна Васильева²,
Константин Игоревич Смородин³, Михаил Александрович Шулепов⁴

^{1, 2, 3, 4} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

^{1, 4} *Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

¹ *zahar.borodulin12@gmail.com*

Аннотация. Исследованы электролюминесценции центров окраски четырех синтетических алмазных образцов, выращенных методом температурного градиента. Зарегистрированы спектры электролюминесценции азот-вакансионных и никелевых центров окраски: NV, N₂V, NE2. Измерены зависимости интенсивности свечения центров окраски от протекающего тока в объеме образца. Определено влияние зоны роста на электролюминесценцию в алмазе. Области внутренних напряжений алмазных образцов являлись источниками яркой электролюминесценции.

Ключевые слова: алмаз, лазер, квантовый сенсор, алмазный светодиод, электролюминесценция алмаза

Благодарности: работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках Федерального Проекта «Подготовка кадров и научного фундамента для электронной промышленности» государственной программы Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» при реализации Программы развития учебного дизайн-центра «Микроэлектроника квантовой радиографии» (соглашения от 29.02.2024 г. № 075-02-2024-1500 и № 075-02-2024-1504) в Институте сильноточной электроники СО РАН.

Для цитирования: Бородулин З.И., Васильева Л.А., Смородин К.И., Шулепов М.А. Электролюминесценция азот-вакансионных и никелевых центров окраски алмаза // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2024. № 8. С. 52–58. doi: 10.17223/29491665/8/7

Original article

doi: 10.17223/29491665/8/7

Electroluminescence of nitrogen-vacancy and nickel color centers in a diamond

Zakhar I. Borodulin¹, Lyudmila A. Vasilyeva², Konstantin I. Smorodin³, Mikhail A. Shulepov⁴

^{1, 2, 3, 4} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

^{1, 4} *Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russian Federation*

¹ *zahar.borodulin12@gmail.com*

Abstract. A diamond is necessary for quantum technologies due to its unique properties and a variety of color centers. A diamond is a radiation-resistant chemically inert wideband semiconductor with the highest thermal conductivity. A diamond's color centers can be active centers of lasers, quantum sensors, single photon emitters and qubits. In 2020, an optically pumped NV⁻ diamond laser was shown for the first time. In 2022, a quantum diamond magnetometer was demonstrated for the first time at N₂V^o color centers. To improve these devices, it is necessary to use electrical excitation. Electrical excitation will increase the efficiency of the diamond laser and quantum magnetometer, as well as make these devices compact and easy to produce. At the moment, there are prototypes of diamond LEDs. Due to the difficulty of introducing impurities to create an n-layer and unstable electroluminescence, diamond LEDs are not produced industrially. The main way to create diamond LEDs is the chemical vapor deposition (CVD) method, which forms layers doped with boron, nitrogen/silicon/germanium and phosphorus. Diamond samples obtained by the temperature gradient (HTHP) method are used as substrates for diamond LEDs. The HPHT method is several times cheaper than the CVD method, so it is of interest for the industrial production of diamond optoelectronic devices. It is necessary to develop a methodology for creating diamond LEDs based on HTHP diamonds. The purpose of this study is to determine the properties of HTHP diamonds, which will help in the development of this method. The sectoriality of HTHP diamonds affects the electrical conductivity due to the amount of impurities. In this paper, the electroluminescence of the color centers of four synthetic diamond samples grown by the HPHT method is studied. Electroluminescence spectra of the nitrogen-vacancy and nickel color centers – NV, N₂V, NE2 – were recorded. The dependences of the luminescence intensity of the color centers on the current in the

sample volume were measured when scanning the sample with an electric probe. The effect of the sectoriality on electroluminescence in diamond was determined. The internal stress regions in the diamond samples were sources of bright electroluminescence. This data will be used in the future to develop the HTHP diamond LED technology.

Keywords: diamond, laser, quantum sensor, diamond LED, electroluminescence of diamond

Acknowledgements: The work was carried out with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the Federal Project «Personnel training and scientific foundation for the electronic industry» of the State program of the Russian Federation «Scientific and technological development of the Russian Federation» during the implementation of the Program for the development of the educational design center «Microelectronics of Quantum Radiography» (agreements dated 29.02.2024 № 075-02-2024-1500 and № 075-02-2024-1504) at the Institute of High-current Electronics SB RAS.

For citation: Borodulin, Z.I., Vasilyeva, L.A., Smorodin, K.I. & Shulepov, M.A. (2024) Electroluminescence of nitrogen-vacancy and nickel color centers in diamond. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 8. pp. 52–58. (In Russian). doi: 10.17223/29491665/8/7

Введение

Синтезированный алмаз является перспективным материалом для создания светоизлучающих приборов для квантовых устройств ввиду наличия центров окраски с высоким выходом люминесценции. Светоизлучающие приборы на базе алмаза имеют широкий спектр применения, включая алмазные лазеры, однофотонные источники, квантовые сенсоры и компьютеры [1–3]. Первые исследования электролюминесценции в алмазе датированы 1957 г. [4]. Исследования производились на природных алмазах и синтетических образцах с большим количеством неизвестных тогда дефектов структуры при приложенных напряжениях от 500 В. Развитие методов синтеза алмаза привело к снижению количества дефектов структуры в выращиваемых образцах [1]. На данный момент созданы прототипы алмазных PIN-структур [5].

В 2020 г. был впервые продемонстрирован алмазный лазер на центрах NV^- с оптической накачкой на основе алмазного образца, выращенного методом температурного градиента в условиях высоких давлений и температур (ВДВТ) [6]. Для повышения эффективности и придания компактности квантовому устройству на основе алмаза необходим алмазный лазер с электрической накачкой. Образцы, выращенные в условиях ВДВТ, обладают выраженной секторальностью, обусловленной зонами роста, в которые в процессе синтеза встраиваются примеси с разной концентрацией [7]. При исследовании эффекта электролюминесценции центров окраски алмаза было обнаружено, что в ВДВТ-образцах секторальность напрямую влияет на суммарное излучение. Ввиду неоднородного распределения примесей ток в образцах течет, не воздействуя на определенную часть объема образца, что влияет на суммарное излучение. Различные центры окраски изменяют характер своего излучения в зависимости от тока [8–10].

На данный момент существуют прототипы алмазных светодиодов, в основе которых – p-i-n и p-n структуры [5]. Известные центры окраски, на которых была получена электролюминесценция – SiV,

NV, N_2V , NE1, NE2 [8]. В данной работе представлено исследование зависимостей интенсивности электролюминесценции центров NE2, NV^- , N_2V^0 от приложенного напряжения в образцах C13, C122, C161, CGB2 (условные обозначения).

В ходе работы были исследованы четыре алмазных кристалла, в которых наблюдалась электролюминесценция. Все четыре образца являются монокристаллами и были синтезированы методом температурного градиента.

Материалы и методы исследований

В образцах присутствуют множественные механические повреждения, и концентрация примесей в них распределена неравномерно, что связано с секторальностью образцов. В областях, расположенных ближе к ребрам и сколам, концентрация дефектов и примесей повышается, на что указывает наличие внутренних напряжений. При воздействии электрическим полем на отдаленные от ребер области образца интенсивность электролюминесценции значительно уменьшалась. На рис. 1 приведены схема экспериментальной установки для исследования электролюминесценции алмазных образцов и фотография электролюминесцирующего алмазного образца C13.

Образец алмаза 1 закрепляли на медной пластине 2, которую помещали на координатный столик микроскопа Micromed P1-(LED) 3. Для наблюдения электролюминесценции была собрана электрическая схема из источника постоянного тока Rigol DP832 4, сканирующей иглы 5, подключенной к отрицательному полюсу источника питания, образца 1, медной пластины 2, подключенной к положительному полюсу источника. Свечение электролюминесценции регистрировалось с помощью видеокамеры, установленной на микроскоп 6. Спектры электролюминесценции регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics HR 2000 7 со спектральным диапазоном чувствительности 190–1100 нм. Полученные спектры и фотографии обрабатывались на персональном

компьютере 8, с учётом спектральной чувствительности прибора и пропускания оптического тракта посредством аналитического программного пакета OriginPro.

Измерение спектров электролюминесценции производилось при выключенном освещении и температуре ~ 300 К. Микроскоп был снабжен скрещенными поляризационными фильтрами, что позволило определить области внутреннего напряжения.

Результаты

При сканировании образца C161 электрическим зондом интенсивность электролюминесценции не изменялась от области воздействия. Плоскость, на которую воздействует электрический зонд, по информации производителя относится к зоне роста $\{111\}$. На рис. 2 приведены фотография свечения образца C161 и спектр свечения в данной области.

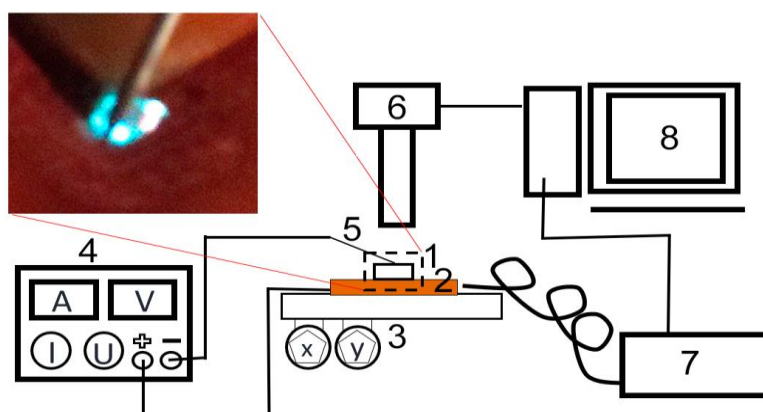
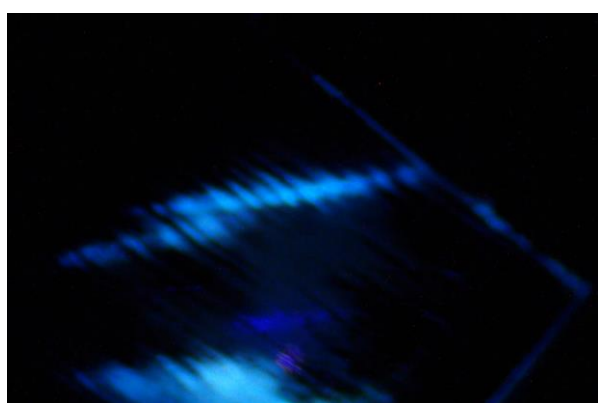
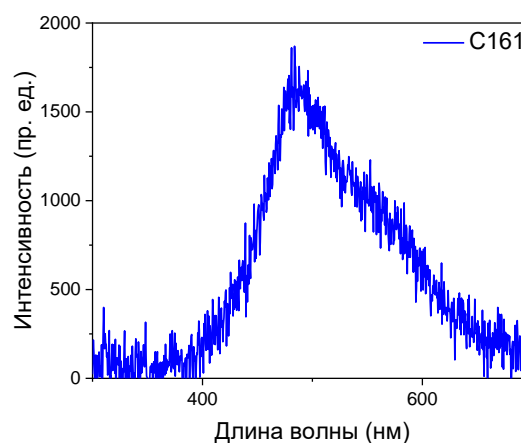


Рис. 1. Схема экспериментальной установки и фотография люминесцирующего образца C13: 1 – алмазный образец; 2 – медная пластина; 3 – координатный столик микроскопа; 4 – источник питания; 5 – сканирующая игла; 6 – видеокамера; 7 – спектрометр; 8 – компьютер

Fig. 1. The experimental setup and the picture of the luminescent sample C13: 1 – diamond sample; 2 – copper plate; 3 – microscope coordinate table; 4 – power supply; 5 – scanning needle; 6 – video camera; 7 – spectrometer; 8 – computer



a



b

Рис. 2. Фотография электролюминесценции образца C161 образца в увеличении микроскопа (*a*). Спектры электролюминесценции образца C161 (*b*)

Fig. 2. The picture of electro-luminescence of the sample C161 under microscope magnification (*a*). Electro-luminescence spectra of the sample C161 (*b*)

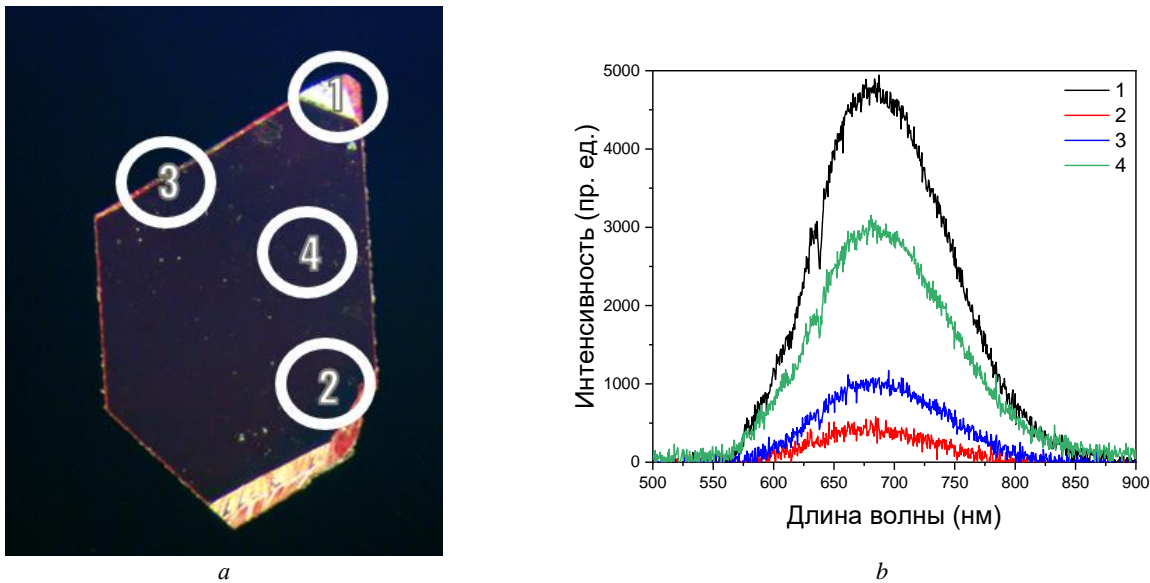


Рис. 3. Фотография образца C122 с указанием четырех областей воздействия и спектров электролюминесценции в указанных областях

Fig. 3. The picture of the sample C122 with points of action and electroluminescence spectra in these points

В образце C161 при протекании электрического тока наблюдается спектральная полоса центра окраски NE2 с бесфонной линией (БФЛ) на длине волны 484 нм [8]. Пороговое напряжение для наблюдения электролюминесценции составляло 78 В.

В процессе сканирования образца C122 при воздействии на него зонда в разных областях интенсивность электролюминесценции отличалась на порядок величины. На рис. 3 представлен образец C122 с указанием областей воздействия и их спектров электролюминесценции.

Области 1 и 2 располагаются в дефектных областях

образца. Область 4, по данным производителя образца, расположена на плоскости $\{100\}$. Область 3 является границей зоны роста $\{111\}$. БФЛ в самопоглощении на 637 нм указывает на наличие в образце центров NV^- . Центр NV^- является электрически неактивным. В данном образце происходит возбуждение фотолуминесценции центров NV^- излучением электролюминесценции NV^0 -центров. Пороговое напряжение появления свечения образца составляло 196 В.

При сканировании образца CGB2 в трех разных зонах спектры электролюминесценции отличались качественно (рис. 4).

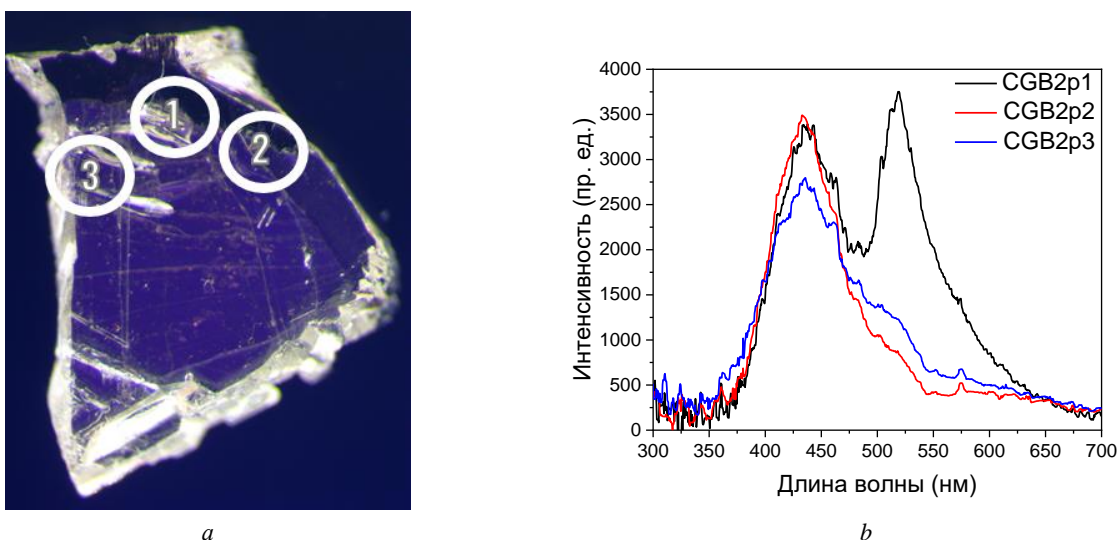


Рис. 4. Фотография образца CGB2 с тремя областями воздействия и спектров электролюминесценции в указанных областях

Fig. 4. The picture of the sample CGB2 with points of action and electroluminescence spectra in these points

В области 1 излучали предположительно NE1 (максимум на 445 нм) и NE4 (БФЛ 535 нм) центры окраски. В областях 2 и 3 основной полосой излучения электролюминесценции являлась система NE1. Пороговое напряжение составляло 230 В. Образец С13 характеризуется низким пороговым напряжением электролюминесценции – 13 В.

Области электролюминесценции в данном образце располагались в плоскостях зон роста {111}. Спектры

электролюминесценции отличались исключительно интенсивностью излучения (рис. 5). Спектр С13 образца показывает наличие излучения центров окраски NE2 (БФЛ 484 нм) и N_2V° (фонное крыло с максимумом вблизи 562 нм). Ввиду низкого порогового напряжения возникновения электролюминесценции данного образца была возможность исследовать зависимости интенсивности электролюминесценции некоторых центров окраски от приложенного напряжения (рис. 6).

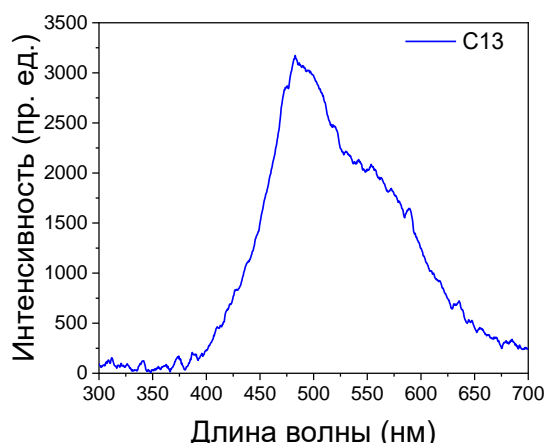


Рис. 5. Спектр электролюминесценции образца С13 при напряжении 300В

Fig. 5. The electroluminescence spectrum of the sample C13 at the applied voltage of 300 V

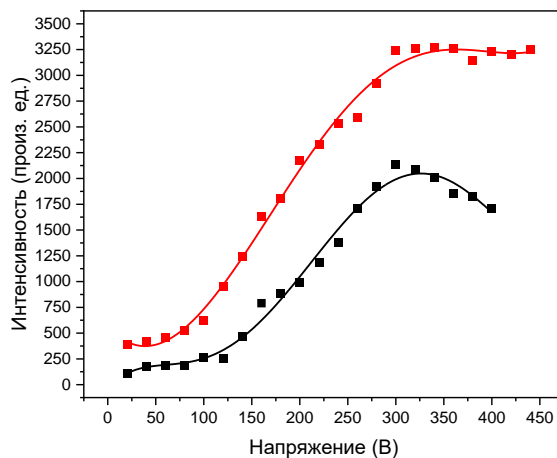


Рис. 6. Зависимости интенсивности электролюминесценции N_2V° (черные квадраты) и NE2 (красные квадраты) центров окраски от приложенного напряжения к алмазному образцу С13

Fig. 6. Dependences of the electroluminescence intensity of N_2V° (black squares) and NE2 (red squares) color centers on the applied voltage to the diamond sample C13

Насыщение интенсивности электролюминесценции происходило при напряжении около 300 В.

Для N_2V° -центра при напряжениях выше 300 В интенсивность электролюминесценции продемонстрировала тенденцию к снижению.

Заключение

В исследованных алмазных образцах области электролюминесценции коррелируют с областями внутренних напряжений. Большинство областей электролюминесценции располагаются в зоне роста {111}.

По нашей гипотезе это связано с тем, что на поверхность данной зоны роста могут выходить дефекты типа винтовой дислокации, которые способны служить токовыми каналами, декорированными центрами излучательной рекомбинации носителей заряда. Помимо этого, на структурных неоднородностях поверхности может происходить усиление электрического поля. Ввиду секторальной структуры ВДВТ-алмазов в объеме образца концентрация и структура дефектов значительно варьируются.

Исследованные ВДВТ-алмазы сильно неоднородны, поэтому в разных областях кристаллов

наблюдается свечение электролюминесценции и фотолюминесценции (возбужденной электролюминесценцией) различных центров окраски. При достижении определенного значения приложенного напряжения интенсивность электролюминесценции выходит на насыщение.

Можно предположить, что при увеличении напряжения, концентрация возбужденных центров окраски в алмазе выходит на насыщение. При дальнейшем увеличении напряжения центры окраски могут менять зарядовое состояние, поэтому эмиссия света демонстрирует тренд к снижению.

Список источников

1. Хмельницкий П.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М. : ИКАР, 2017.
2. Khrantsov I. A., Fedyanin D. Superinjection in diamond homojunction P-I-N diodes // *Semiconductor Science and Technology*. 2019. Vol. 34, № 3. P. 03LT03. doi: 10.1088/1361-6641/ab0569
3. Pezzagna S., Meijer J. Quantum computer based on color centers in diamond // *Applied physics review*. 2021. Vol. 8, № 1. P. 011308. doi: 10.1063/5.0007444
4. Wolfe R., Woods J. Electroluminescence of Semiconducting Diamonds // *Physical review*. 1957. Vol. 2. P. 921–923.
5. Lobaev M.A., Radishev D., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Isaev V.A., Kraev S.A., Okhapkin A.I., Arhipova E.A., Demidov E.V., Drozdov M.N. SiV center electroluminescence in high current density diamond p-i-n diode // *Applied Physics Letters*. 2023. Vol. 123, P. 251116. doi: 10.1063/5.0178908
6. Savvin A., Dormidonov A., Smetanina E., Mitrokhin V., Lipatov E., Genin D., Potanin S., Yelissev A., Vins V. NV⁻ diamond laser // *Nature Communications*. 2021. Vol. 12, № 7118. P. 21. doi:10.1038/s41467-021-27470-7
7. Li M., Yin L., Cui J., Song Y., Li F., Hao Z. Atom force microscopy study on HTHP as-grown diamond single crystals // *Journal of Material Science and Technology*. 2001. Vol. 19, № 2. P. 113–116. doi: 10.1007/s003390101007
8. Zaitsev A.M., *Optical Properties of Diamond, Data Handbook*. B: Springer Heidelberg, 2001. doi: 10.1007/978-3-662-04548-0Z.
9. Zhang B., Shen S., Wang J., He J., Shanks H.R., Leksono M.W., Girvan R. Blue-green electroluminescence of free-standing diamond thin films // *Chinese Physics Letters*. 2009. Vol. 11, № 4. P. 235. doi: 10.1088/0256-307X/11/4/012
10. Haruyama M., Kato H., Ogura M., Kato Y., Takeuchi D., Yamasaki S., Iwasaki T., Morishita H., Fujiwara M., Mizuochi N., Makino T. Electroluminescence of negatively charged single NV centers in diamond // *Applied Physics Letters*. 2023. Vol. 122. P. 072101. doi: 10.1063/5.0138050I

References

1. Khmel'nitskiy, R.A., Talipov, N.H., & Chucheva, G.V. (2017) *Sinteticheskiyalmaz dlya elektroniki i optiki* [Synthetic diamond for electronics and optics] M: IKAR (in Russian)
2. Khrantsov, I.A. & Fedyanin, D. (2019) Superinjection in diamond homojunction P-I-N diodes. *Semiconductor Science and Technology*. 34 (3). p. 03LT03. doi: 10.1088/1361-6641/ab0569
3. Pezzagna, S. & Meijer, J. (2021) Quantum computer based on color centers in diamond. *Applied physics review*. 8 (1). p. 011308. doi: 10.1063/5.0007444
4. Wolfe, R. & Woods, J. (1957) Electroluminescence of Semiconducting Diamonds. *Physical review*. 2. pp. 921–923.
5. Lobaev, M.A., Radishev, D., Vikharev, A.L., Gorbachev, A.M., Bogdanov, S.A., Isaev, V.A., Kraev, S.A., Okhapkin, A.I., Arhipova, E.A., Demidov, E.V. & Drozdov, M.N. (2023) SiV center electroluminescence in high current density diamond p-i-n diode. *Applied Physics Letters*. 123. p. 251116. doi: 10.1063/5.0178908
6. Savvin, A., Dormidonov, A., Smetanina, E., Mitrokhin, V., Lipatov, E., Genin, D., Potanin, S., Yelissev, A. & Vins, V. (2021) NV⁻ diamond laser. *Nature Communications*. 12 (7118). p. 21. doi:10.1038/s41467-021-27470-7
7. Li M., Yin L., Cui J., Song Y., Li F. & Hao Z. (2001) Atom force microscopy study on HTHP as-grown diamond single crystals. *Journal of Material Science and Technology*. 19 (2). pp. 113–116. doi: 10.1007/s003390101007
8. Zaitsev, A.M. (2001) *Optical Properties of Diamond, Data Handbook*. B: Springer Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-662-04548-0Z.
9. Zhang, B., Shen, S., Wang, J., He, J., Shanks, H.R., Leksono, M.W. & Girvan, R. (2009) Blue-green electroluminescence of free-standing diamond thin films. *Chinese Physics Letters*. 11 (4). p. 235. doi: 10.1088/0256-307X/11/4/012
10. Haruyama, M., Kato, H., Ogura, M., Kato, Y., Takeuchi, D., Yamasaki, S., Iwasaki, T., Morishita, H., Fujiwara, M., Mizuochi, N. & Makino, T. (2023) Electroluminescence of negatively charged single NV centers in diamond. *Applied Physics Letters*. 122. pp. 072101. doi: 10.1063/5.0138050I

Информация об авторах:

Бородулин Захар Игоревич – лаборант лаборатории квантовых информационных технологий Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия); инженер лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). E-mail: zahar.borodulin12@gmail.com

Васильева Людмила Александровна – лаборант лаборатории квантовых информационных технологий, аспирант радиофизического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия).

Сморodin Константин Игоревич, студент радиофизического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия).

Шулепов Михаил Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовых информационных технологий Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия); научный сотрудник лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). SPIN-код: 4917-2804

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Borodulin Zakhar I., Laboratory assistant, laboratory of quantum information technologies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation); engineer of the laboratory of optical radiation, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zahar.borodulin12@gmail.com

Vasilyeva Lyudmila A., Laboratory assistant, laboratory of quantum information technologies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation).

Smorodin Konstantin I., Student, faculty of radiophysics, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation).

Shulepov Mikhail A., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, laboratory of quantum information technologies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation); researcher of the laboratory of optical radiation, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). SPIN-code: 4917-2804

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 22.11.2024; одобрена после рецензирования 23.12.2024; принята к публикации 26.12.2024

The article was submitted 22.11.2024; approved after reviewing 23.12.2024; accepted for publication 26.12.2024