

# Температурная зависимость края фундаментального поглощения: экситоны или тепловое расширение?

*B. Рипенко<sup>1,2,\*</sup>, С. Дзядух<sup>2</sup>, А. Попова<sup>2</sup>, Д. Григорьев<sup>2</sup>, Е. Липатов<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

*\*dsws@vripenko.ru*

**Аннотация.** В работе представлены результаты расчетов спектров поглощения малопримесных алмазов, полученных методом температурного градиента. Определены значения ширины запрещенной зоны численным методом Ньютона для каждого из образцов. Представлены модели спектров поглощения алмаза, полученные в температурном диапазоне от 12 до 460 К. Рассмотрен вопрос о влиянии теплового расширения кристаллической решетки на краевое поглощение.

**Ключевые слова:** алмаз, край поглощения, ширина запрещенной зоны, экситон.

## 1. Введение

Алмаз – широкозонный полупроводник с высоким потенциалом применения в радиационно-стойкой и квантовой элементной базе (лазеры, сенсоры, кубиты и пр.) [1]. Современные технологии синтеза алмаза интенсивно развиваются. Газохимическое осаждение (ГХО) позволяет синтезировать алмазные пластины более 100 мм диаметром и толщиной единицы миллиметров. Метод температурного градиента в условиях высокого давления и высокой температуры (ВДВТ) обеспечивает синтез монокристаллического объемного алмаза размерами до 25 мм, который далее может использоваться как основа для элементной базы или выступать подложкой для синтеза сверхчистых ГХО образцов [2].

Несмотря на длительный период исследования фундаментальных свойств алмаза (более 100 лет) всё ещё остаются недостаточно исследованные «серые» пятна. В литературе не затухает утверждение, что при увеличении температуры алмазного образца от криогенных значений до комнатной ширина его запрещенной зоны значительно уменьшается (на десятки мэВ). Данное утверждение основано на измерении «оптической ширины запрещенной зоны» [3]. В данной работе мы показываем, что эффект уменьшения «оптической ширины запрещенной зоны» обусловлен усилением «отрицательной ветви» поглощения в экситонные состояния.

## 2. Экспериментальная установка

В работе использовалось 4 пластины синтетических алмазов различной толщины, предоставленные ООО «Веллман» и ФГБНУ ТИСНУМ. Кристаллы были получены методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре, с концентрацией примесей  $N < 10$  ppm (Таблица 1), что делает образцы прозрачными в широком оптическом диапазоне.

Таблица 1. Характеристики алмазных образцов.

№ образца	ДШВ, $\text{мм}^3$	Метод синтеза	Концентрация примесей
1	$3.25 \times 3.25 \times 0.3$	температурный градиент (100)	$N < 10$ ppm
2	$3.95 \times 4.0 \times 0.35$	температурный градиент (100)	$N < 10$ ppm
3	$3.75 \times 3.75 \times 0.35$	температурный градиент (100)	$N < 10$ ppm
4	$6.0 \times 3.0 \times 0.25$	температурный градиент (111)	$N < 10$ ppm

Эксперименты проводились на гелиевом криостате, который обеспечивал охлаждение образцов до 12 К. Регистрация спектров пропускания осуществлялась при помощи

спектрометра HR4000, чувствительного в диапазоне длин волн 200–300 нм, а в качестве источника света выступала дейтериевая лампа DP-2000.

На Рис.1 представлена схема экспериментальной установки по регистрации спектров пропускания.

В экспериментах, для обеспечения низких температур использовался гелиевый криостат замкнутого цикла (1), который охлаждал образцы до минимально возможной температуры 12 К. Температура регулировалась локальным нагревом образцов (нагревалась только область, непосредственно близкая к исследуемому образцу) при помощи нагревательного элемента (2). Для защиты охлаждаемой области от нагрева тепловым излучением стенок камеры использовался тепловой экран (3). Во избежание образования конденсата, внутри камеры обеспечивался вакуум при помощи турбомолекулярного насоса и вакуумного кожуха (4). Исследуемые образцы (5) закреплялись внутри камеры криостата на специальном держателе. В качестве источника света в экспериментах использовалась дейтериевая лампа (6). Излучение от лампы, прошедшее через алмазные кристаллы, собиралось оптическим коллиматором (7) и регистрировалось спектрометром (8). Дальнейшие анализ и обработка полученных спектров производилась на компьютере (9).

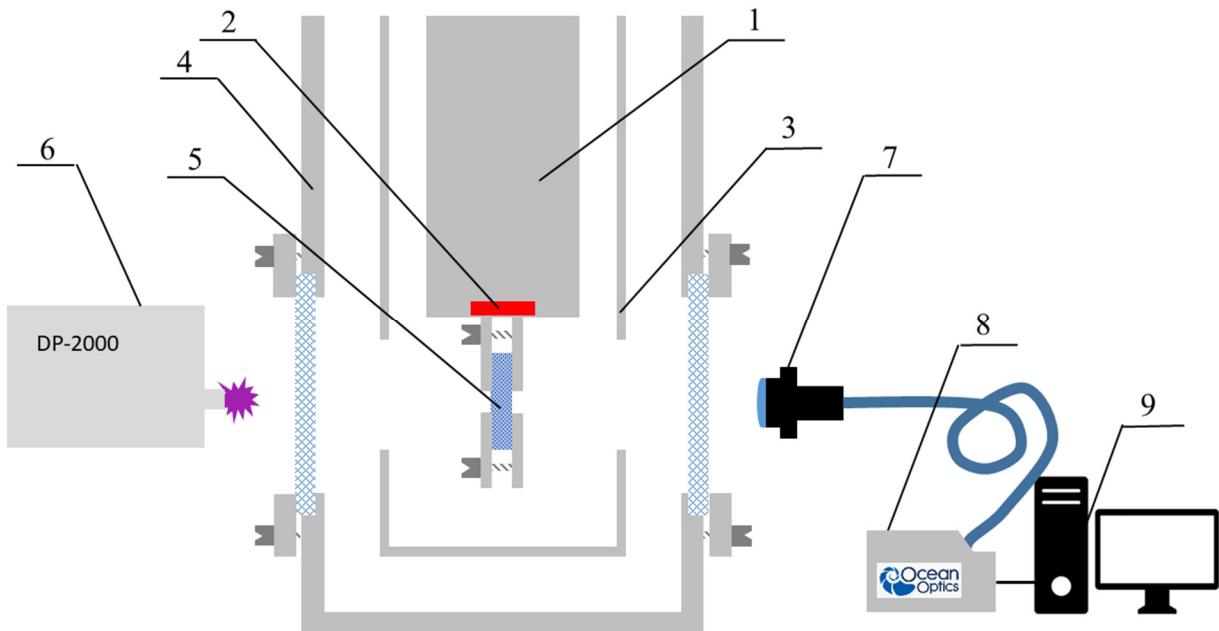


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – гелиевый криостат замкнутого цикла, 2 – нагревательный элемент, 3 – тепловой экран, 4 – вакуумный кожух, 5 – образец, 6 – дейтериевая лампа, 7 – оптический коллиматор, 8 – спектрометр, 9 – компьютер.

### 3. Результаты

#### 3.1. Расчет спектров поглощения

В результате проведенного эксперимента были получены спектры пропускания для четырех алмазных образцов в широком температурном диапазоне от 12 до 460 К. Показатели поглощения исследуемых образцов были рассчитаны по следующей формуле [4]:

$$\alpha(E) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – показатель поглощения,  $d$  – толщина образца,  $R$  – коэффициент отражения от одной грани,  $T$  – пропускание образца, полученное в эксперименте.

На Рис.2 представлены результаты расчетов спектров поглощения для четырех алмазных образцов.

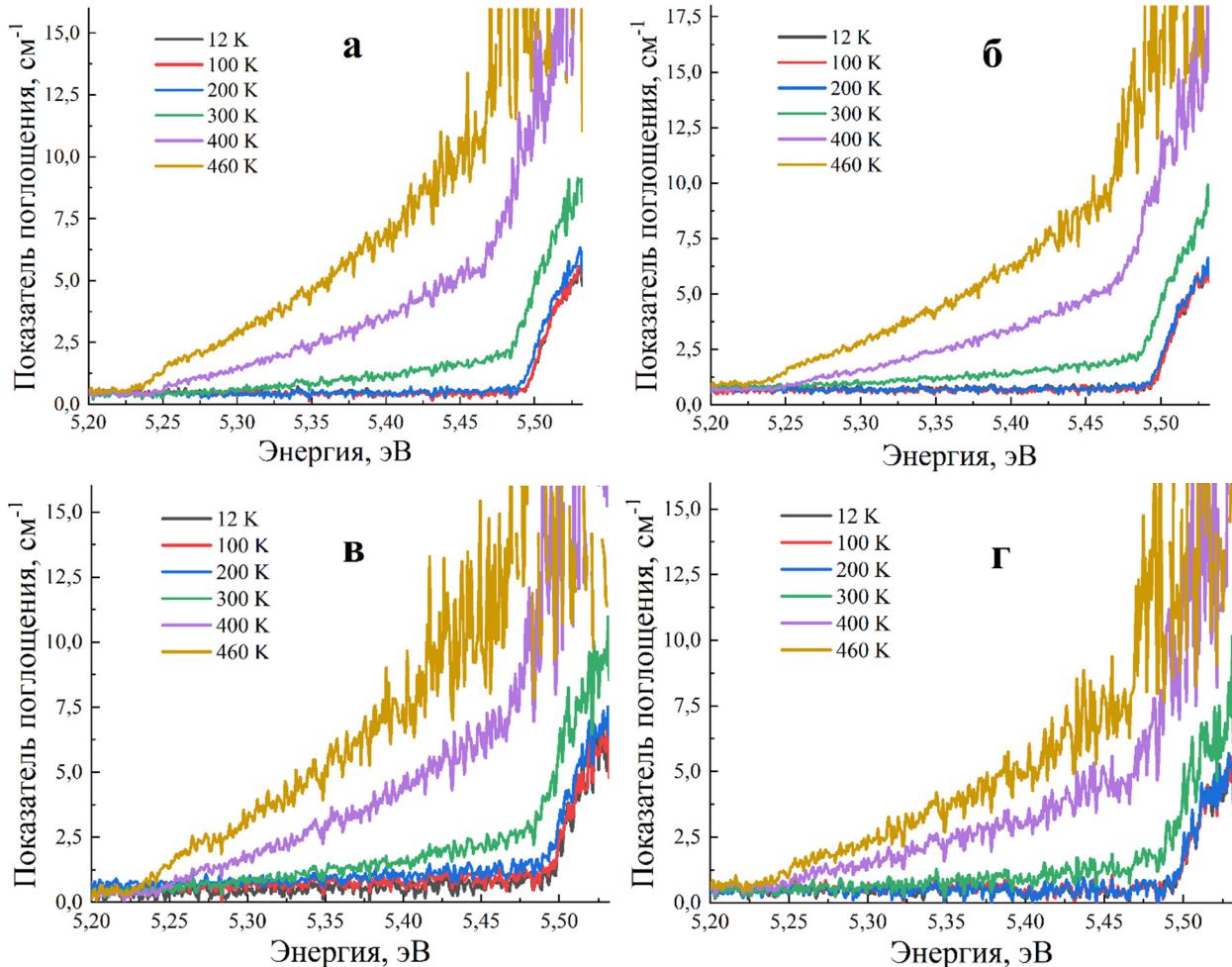


Рис.2. Спектры поглощения: а) – для образца №1; б) – для образца № 2; в) – для образца № 3; г) – для образца №4.

### 3.2. Определение ширины запрещенной зоны

Далее нами был произведен расчет ширины запрещенной зоны для каждого из образцов. Значению ширины запрещенной зоны на спектрах поглощения соответствует точка перегиба. Для определения значения энергии в этой точке использовался численный метод Ньютона. Однако, как видно из Рис.2 высокое соотношение сигнал/шум не позволяет корректно определить значение в точке перегиба. Поэтому было принято решение аппроксимировать полученные спектры по следующей формуле [4]:

$$\alpha(E) = \alpha_{max} + \frac{\alpha_{min} - \alpha_{max}}{1 + \exp(K(E - E_0))}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{max}$  – минимальное и максимальное значения показателя поглощения,  $K$  – поправочный коэффициент, связанный с наклоном сигмоидной функции,  $E$  – энергия фотона,

$E_0$  – значение энергии, при котором показатель поглощения находится посередине между  $\alpha_{min}$  и  $\alpha_{max}$ .

Для дальнейших расчетов ширины запрещенной зоны и аппроксимации по формуле (2) были выбраны спектры поглощения при минимальной температуре, в которых влияние фононов, экситонов и теплового уширения на поглощение алмазных образцов минимально.

На Рис.3 представлены результаты аппроксимации спектров поглощения исследуемых образцов.

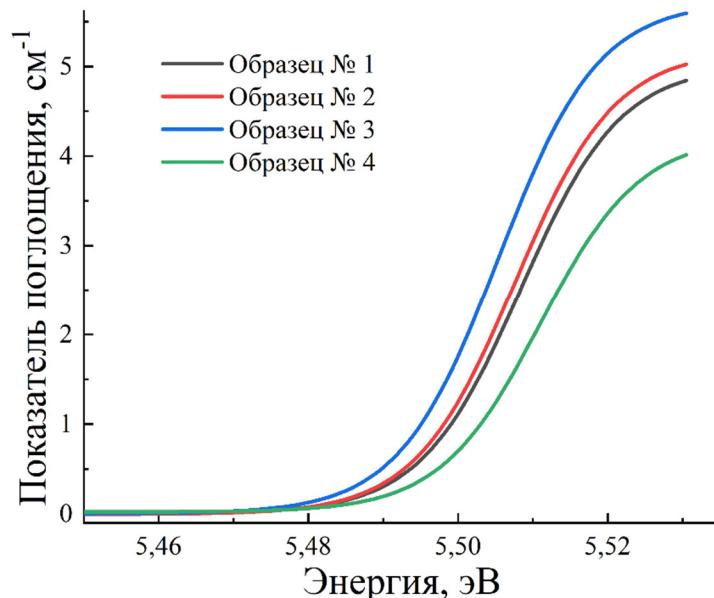


Рис. 3. Аппроксимация спектров поглощения (зарегистрированных при температуре 12 К) алмазных образцов.

В результате были получены значения ширины запрещенной зоны для четырех образцов: образец № 1 –  $E_g = 5.4887$  эВ, образец № 2 –  $E_g = 5.4932$  эВ, образец № 3 –  $E_g = 5.4887$  эВ, образец № 4 –  $E_g = 5.4954$  эВ.

### 3.3. Моделирование спектров поглощения

Определенные описанным выше способом энергетические значения ширины запрещенной зоны были использованы в дальнейшем для моделирования спектров поглощения с учетом экситон-фононных взаимодействий и фундаментального поглощения по следующей формуле [5]:

$$\alpha = \sum_p \left( \frac{n_B + 0.5 \pm 0.5}{hv} \times \left[ \sum_i A_{p,i} \left( hv - (E_g - E_{xi} \pm h\omega_p) \right)^{1/2} + B_p \left( hv - (E_g \pm h\omega_p) \right)^2 \right] \right) \quad (3)$$

где  $\alpha$  – показатель поглощения,  $hv$  – энергия фотона,  $h\omega$  – энергия фонона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_x$  – энергия связи экситонов,  $n_B = (\exp(h\omega_p/k_B T) - 1)^{-1}$  – Бозе-Эйнштейновский показатель заселенности фононов,  $A$  и  $B$  – элементы матрицы перехода и другие энергетически независимые факторы и совместно с  $h\omega_p$  и  $E_g - E_x$  рассматриваются как подгоночные коэффициенты. Предполагается, что коэффициенты  $A$  и  $B$  не зависят от температуры, пренебрегая тем самым возможными небольшими отклонениями, связанными с изменением эффективной массы валентной зоны и зоны проводимости.

Первый множитель (перед квадратными скобками) в формуле 3 отвечает за поглощение в основное экситонное состояние. Во втором множителе в (3) первое слагаемое отвечает за

поглощение в расщепленное экситонное состояние, второе слагаемое отвечает за переходы между валентной зоной и зоной проводимости. В знаке « $\pm$ » знак «+» означает «положительную ветвь» поглощения, т.е. оптический переход вверх, сопровождающийся генерацией фонона, в то время как знак «-» означает «отрицательную ветвь» поглощения, т.е. оптический переход вверх, сопровождающийся поглощением фонона. Очевидно, что для «отрицательной ветви» поглощения должна наблюдаться сильная зависимость от температуры.

Моделирование проводилось в специализированном программном обеспечении, разработанном в лаборатории квантовых информационных технологий ТГУ, с использованием метода наименьших квадратов.

На Рис.4 приведены результаты моделирования спектра поглощения для образца № 1 при температуре 12 К.

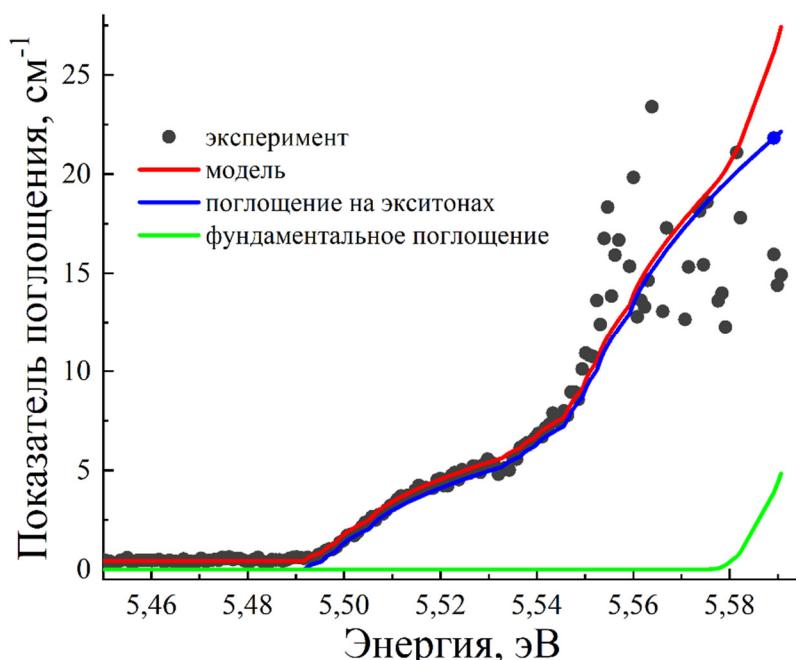


Рис.4. Спектр поглощения образца № 1, полученный при температуре 12 К, и результаты моделирования.

Как видно из приведенного выше графика при низких температурах (12 К) вклад «отрицательной ветви» поглощения пренебрежимо мал, а вклад фундаментального поглощения в результирующее минимален. В экситонном поглощении при этом участвуют только  $TA$ ,  $TO$  и  $LA$  фононы в «положительной ветви». В «положительной ветви» фундаментального поглощения существенное влияние оказывают только  $TA$  фононы (Рис.4, зеленая кривая).

С ростом температуры до комнатной влияние «отрицательной ветви» в спектрах поглощения становится всё более возрастающим. В «отрицательной ветви» экситонного поглощения проявляются не только  $TA$ ,  $TO$  и  $LA$  фононы, но и  $LO$  и  $O^\Gamma$  фононы. Также возрастает вероятность межзонных переходов с поглощением  $TA$ ,  $TO$  и  $LA$  фононов. На Рис.5 показаны результаты моделирования при комнатной температуре (296 К).

При дальнейшем увеличении температуры образца до 460 К фононный спектр насыщается еще сильнее. Здесь вклад как в экситонное, так и в фундаментальное поглощение дают все фононы ( $TA$ ,  $TO$ ,  $LA$ ,  $LO$ ,  $O^\Gamma$ ). На Рис.6 приведены результаты моделирования спектра поглощения алмазного образца, зарегистрированного при температуре 460 К.

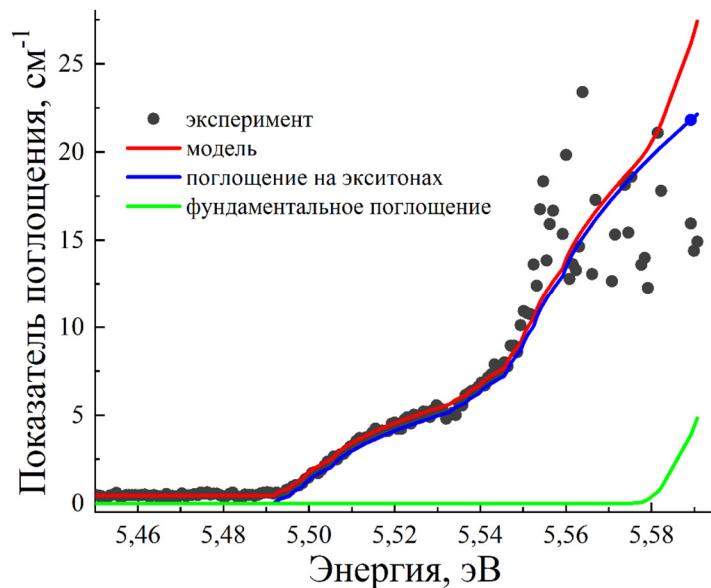


Рис.5. Спектр поглощения образца № 1, полученный при температуре 296 К, и результаты моделирования.

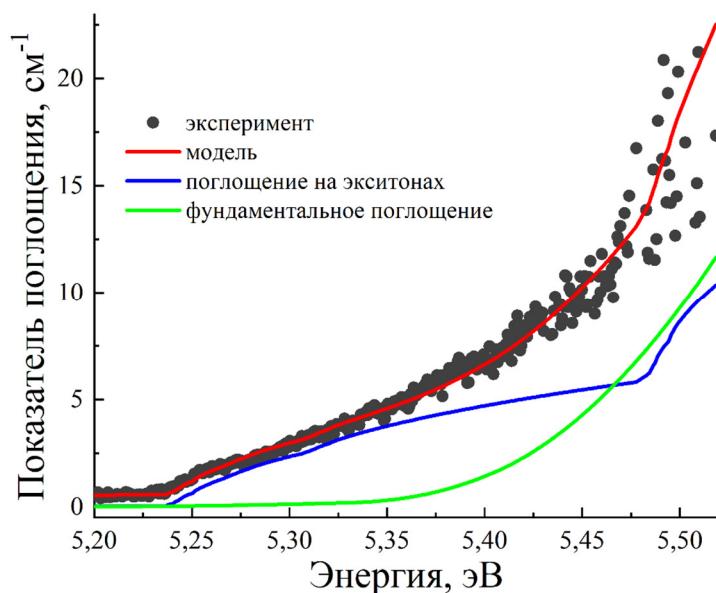


Рис.6. Спектр поглощения образца № 1, полученный при температуре 460 К, и результаты моделирования.

#### 4. Заключение

Результаты проведенных экспериментов и расчетов показывают, что основной вклад в краевое поглощение в малопримесных алмазах оказывают поглощение на экситонах и поглощение, связанное с межзонными переходами (между валентной и зоной проводимости). А влияние изменения межатомного расстояния с ростом температуры, т.е. изменение ширины запрещенной зоны, на оптическое поглощение образцов незначительно.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСЭ СО РАН, проект № FWRM-2021-0014.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (проект № 2.0.6.22 ЛМУ).

## 5. Список литературы

- [1] Хмельницкий Р.А., Талипов Р.Х., Чучева Г.В., *Синтетический алмаз для электроники и оптики*. (Москва: Издательство ИКАР, 2017).
- [2] Dobrinets I.A., Zaitsev A.M., Vins V.G., *HPHT-Treated Diamonds*. (Berlin: Springer, 2013).
- [3] Clark C.D., Dean P.J., Harris P.V, *Proceedings of the Royal Society of London A.*, **277**(1370), 312, 1964; [online]: <https://www.jstor.org/stable/2414717>
- [4] Zanatta A.R., *Scientific Reports*, **9**, 11225, 2019; doi: 10.1038/s41598-019-47670-y
- [5] Grivickas P., Grivickas V., Linnros J., Galeckas A., *J. of Appl. Phys.*, **101**, 123521, 2007; doi: 10.1063/1.2749335