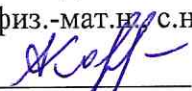


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Радиофизический факультет
Кафедра квантовой электроники и фотоники (КЭиФ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
к.физ.-мат.н., с.н.с.


подпись А.Г. Коротаев

« 08 » июня 2023 г.

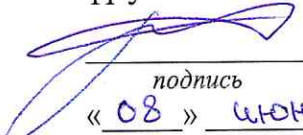
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В АЛМАЗЕ

по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика»
направленность (профиль) «Материалы фотоники и оптоинформатики»

Войтенко Дмитрий Сергеевич

Руководитель ВКР
к.физ.-мат.н., доцент ККЭиФ РФФ
ТГУ


подпись Е.И. Липатов

« 08 » июня 2023 г.

Автор работы
студент группы № 071905


подпись Д.С. Войтенко

« 08 » июня 2023 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

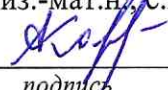
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Наименование учебного структурного подразделения

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ООП

к.физ.-мат.наук, с.н.с.


подпись

А.Г. Коротаев

« 01 » март 2023 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра / специалиста / магистра обучающегося

Войтенко Дмитрию Сергеевичу

Фамилия Имя Отчество обучающегося

по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика», направленность (профиль) «Материалы фотоники и оптоинформатики»

1 Тема выпускной квалификационной работы

Температурные зависимости излучательной рекомбинации свободных экситонов и электронно-дырочной жидкости в алмазе

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в учебный офис / деканат – _____ б) в ГЭК – 08.06.2023

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – Номинально беспримесные алмазные образцы.

Предмет исследования – Краевая фотолюминесценция алмазных образцов при различных температурах.

Цель исследования – Регистрация и анализ спектров фотолюминесценции свободных экситонов и их конденсата при различных температурах и энергиях возбуждения в образце беспримесного синтетического алмаза.

Задачи:

а) изучение литературы по темам «Оптические явления в полупроводниках» и «Свободные экситоны и электронно-дырочная жидкость в полупроводниках»;

б) подготовка литературного обзора по теме «Краевая фотолюминесценция алмаза»;

в) проведение экспериментов по измерению температурной зависимости интенсивности краевой фотолюминесценции алмаза;

г) анализ полученных результатов;

д) написание отчета, подготовка презентации работы.

Методы исследования:

физический эксперимент, спектроскопия, аппроксимация.

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –

Национальный исследовательский Томский государственный университет, кафедра квантовой электроники и фотоники.

4 Краткое содержание работы

Работа направлена на исследование температурного поведения интенсивности

фотолюминесценции в полосах излучательной рекомбинации свободных экситонов и их конденсата в номинальном «беспримесном» образце синтетического алмаза в диапазоне 80-300 К.

Руководитель выпускной квалификационной работы
к.физ.-мат.н., доцент ККЭиФ РФФ ТГУ

должность, место работы



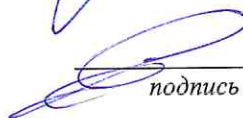
подпись

/ Е.И. Липатов

И.О. Фамилия

Задание принял к исполнению
студент, 071905 группа

должность, место работы



подпись

/ Д.С. Войтенко

И.О. Фамилия

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа бакалавра включает в себя 31 страницу, 2 главы, 20 рисунков, 2 таблицы, 5 формул, 18 литературных источников.

Ключевые слова: АЛМАЗ, ЭКСИТОН, ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ, ФОНОН.

Объектом исследования являются номинально беспримесные алмазные образцы.

Предметом исследования является краевая фотолюминесценция алмазных образцов при различных температурах.

Цель работы – регистрация и анализ спектров фотолюминесценции свободных экситонов и их конденсата при различных температурах и энергиях возбуждения в образце беспримесного синтетического алмаза.

В работе представлен литературный обзор по теме «Краевая фотолюминесценция алмаза». Проведены эксперименты по измерению температурной зависимости интенсивности краевой фотолюминесценции алмаза. Произведена аппроксимация спектров фотолюминесценции путем декомпозиции измеренного спектра на фононные компоненты свободных экситонов, электронно-дырочной жидкости и экситонных комплексов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения.....	3
Введение.....	4
1 Теоретические положения.....	6
1.1 Алмаз и его свойства	6
1.2 Свободные экситоны	8
1.3 Электронно-дырочная жидкость	11
1.4 Излучательная рекомбинация свободных экситонов и электронно-дырочной жидкости	13
2 Экспериментальная часть.....	17
2.1 Объект исследования	17
2.2 Выбор источника возбуждения фотolumинесценции	17
2.3 Схема экспериментальной установки.....	19
2.4 Выбор образца для исследования.....	20
2.5 Спектры краевой фотolumинесценции	21
2.6 Аппроксимация полученных данных.....	23
Заключение	29
Список использованной литературы.....	30

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- СЭ – свободный экситон;
ЭДЖ – электронно-дырочная жидкость;
ЭК – экситонный комплекс;
УФ – ультрафиолетовый;
ФЛ – фотолюминесценция;
ТО – поперечный оптический фонон;
ТА – поперечный акустический фонон;
ЛО – продольный оптический фонон;
О Γ – Рамановский фонон.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в электронике и фотонике идет поиск новых материалов для повышения эффективности работы различных устройств. Одним из таких материалов является алмаз, его уникальные свойства могут найти применение в создании перспективных приборов оптоэлектроники. В частности, отмечается [1]:

- большая ширина запрещенной зоны
- высокая подвижность носителей заряда и их малое время жизни
- высокая электрическая прочность
- низкий коэффициент линейного расширения
- радиационная стойкость
- высокая теплопроводность
- низкий уровень собственных шумов
- высокое быстродействие

Работа направлена на изучение конденсации свободных экситонов в электронно-дырочную жидкость, в условиях существования которой, гипотетически, может возникнуть усиление фототока. Эксперименты по исследованию конденсата свободных экситонов проводились для таких полупроводников как Ge, Si, GaAs [2]. Наступившая, с недавних пор, доступность производства беспримесных синтетических алмазов позволяет актуализировать эту тему.

Эффект усиления фототока может найти свое применение в оптических коммутаторах больших мощностей, которые характеризуются отсутствием джиттера (временной нестабильности срабатывания) [9,10]. А также в углеродной электронике при создании СВЧ и КВЧ транзисторов, PIN диодов и других полупроводниковых приборов [3].

Исходя из этого, целью данной работы является регистрация и анализ спектров фотолюминесценции свободных экситонов и их конденсата при

различных температурах и энергиях возбуждения в образце беспримесного синтетического алмаза.

В ходе работы были выполнены следующие задачи:

1. Изучение литературы по темам «Оптические явления в полупроводниках» и «Свободные экситоны и электронно-дырочная жидкость в полупроводниках»;
2. Подготовка литературного обзора по теме «Краевая фотолюминесценция алмаза»;
3. Проведение экспериментов по измерению температурной зависимости интенсивности краевой фотолюминесценции алмаза;
4. Анализ полученных результатов.

1 Теоретические положения

1.1 Алмаз и его свойства

Алмаз – это кристаллическая форма элементарного углерода, обладающая гранецентрированной кубической структурой. Он характеризуется самой плотной упаковкой для кубической системы и насчитывает 18 атомов в элементарной ячейке (рисунок 1). Постоянная кристаллической решетки алмаза составляет 0,356 нм [4]. Благодаря своим энергетическим свойствам и механической устойчивости алмаз крайне востребован в сильноточной электронике и электронике, работающей в экстремальных условиях. Как и любой природный материал, каждый природный алмаз индивидуален, поэтому он не подходит для применения в технике. Различные лабораторные методы позволяют создавать синтетические алмазы, которые уже могут обладать нужными нам воспроизводимыми параметрами.

Алмаз обладает сильными межатомными связями, которые определяют его механические свойства. Твердость по Виккерсу составляет 10000 кг/мм^2 , а по шкале Мооса она максимальна – 10. Несмотря на столь выдающуюся твердость, это достаточно хрупкий материал [1].

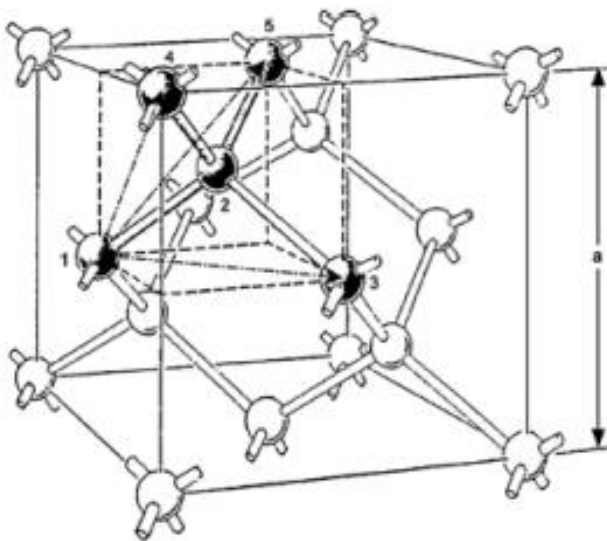


Рисунок 1 – Пространственная структура кристаллической решетки алмаза [5]

Также алмаз имеет крайне высокую теплопроводность. При комнатной температуре она составляет 20 Вт/(см*К), что превышает теплопроводность золота в 6 раз [1].

Высокая радиационная стойкость и тканеэквивалентность позволяет использовать материал в детекторах ионизирующего излучения и дозиметрах.

Алмаз – непрямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого 5,49 эВ. Следовательно, фундаментальный край оптического поглощения равен 225 нм, механизм поглощения показан на рисунке 2. Помимо высокой величины подвижности носителей заряда, алмаз характеризуется биполярностью, то есть подвижности для электронов и дырок сравнимы, $4500 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ и $3800 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$, соответственно [6].

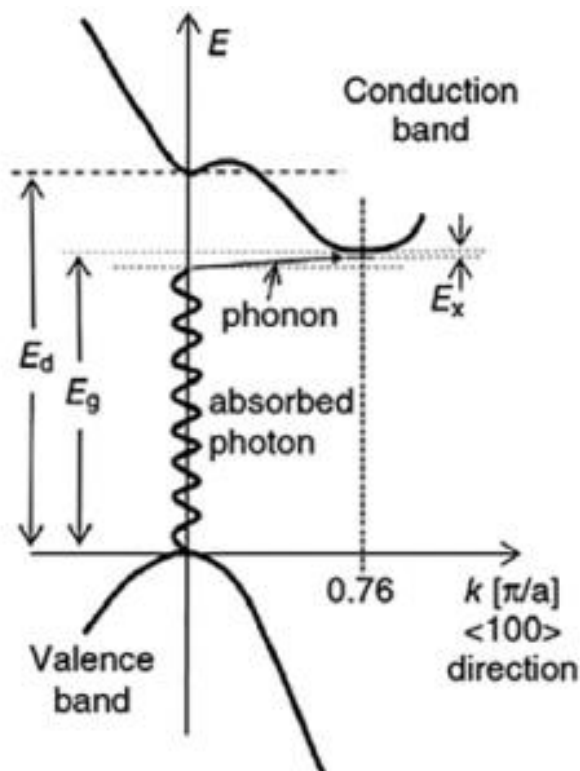


Рисунок 2 – Часть зонной диаграммы алмаза, иллюстрирующая механизм оптического поглощения. E_g – не прямая ширина запрещенной зоны, E_d – прямая ширина запрещенной зоны, E_x – энергия связи свободного экситона [1]

Совокупность уникальных как физических, так и энергетических свойств, дает широкий простор применимости алмаза. Благодаря большой энергии связи свободного экситона ($= 80,5 \text{ мэВ}$), в чистых беспримесных алмазах уже при комнатной температуре можно наблюдать ярко выраженную люминесценцию СЭ. Данный факт позволяет открыть перспективное направление в создании коротковолновых экситонных излучающих диодов и лазеров [7]. В условиях существования уже конденсированного состояния СЭ, то есть ЭДЖ, происходит значительное усиление фототока [8], это может найти свое применение в оптоэлектронных коммутаторах больших мощностей, которые характеризуются отсутствием джиттера (временной нестабильности срабатывания) [9,10]. Помимо высокой оптической прозрачности, большая ширина запрещенной зоны позволяет использовать алмаз в качестве детектора УФ излучения [11].

1.2 Свободные экситоны

Полупроводниковые материалы описываются в терминах свободных носителей заряда: электронов и дырок. Как и любые частицы (квазичастицы), имеющие заряд, электроны и дырки испытывают кулоновское взаимодействие. Связанное состояние электрона и дырки называется экситоном. Экситон нестабильная квазичастица, его составляющие могут рекомбинировать, испустив фотон или отдав энергию кристаллической решетке.

Разделяют два вида экситонов, это экситон Ванье-Мотта или свободный экситон, и экситон Френкеля, другое его название – связанный или захваченный (рисунок 3). Радиус экситона Ванье-Мотта много больше расстояния между атомами, в свою очередь размер радиуса экситона Френкеля имеет тот же порядок что и расстояние между атомами. Основопологающее различие заключается в том, что связанный экситон локализован на дефекте или же примеси и не может свободно перемещаться по кристаллу, в отличии от свободного экситона [12]. Это свойство позволяет СЭ приобрести

практическую значимость, перемещаясь в объеме полупроводника он передает энергию возбуждения, но вклада в проводимость внести не может. В силу своего состава экситон является электронейтральной квазичастицей.

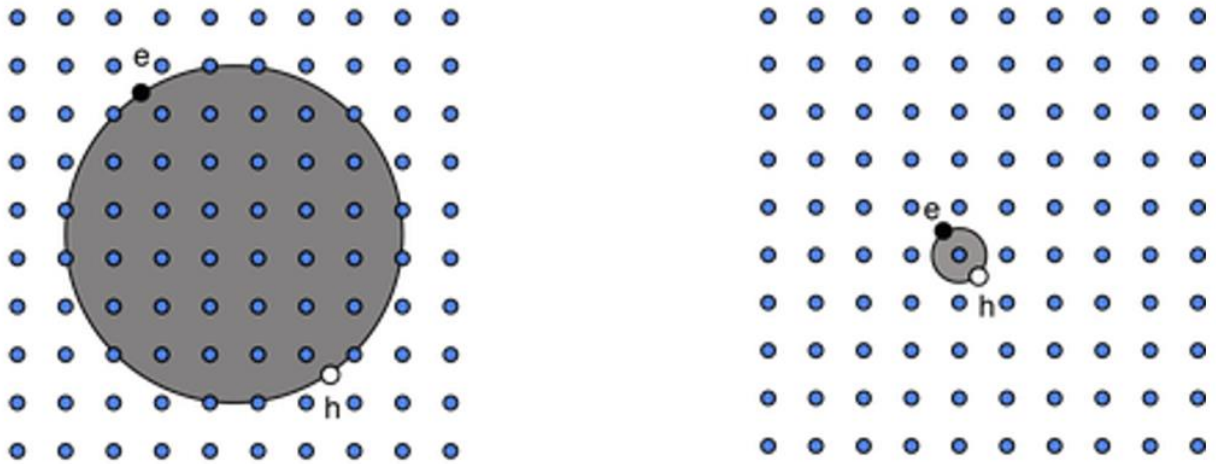


Рисунок 3 – Экситон Ванье-Мотта (слева) и экситон Френкеля (справа)

Самой близкой аналогией СЭ является атом водорода или позитроний, т.к. массы электрона и дырки одного порядка, а также СЭ, как и позитроний, нестабилен, т.е. имеет конечное время жизни [8]. С атомом водорода СЭ объединяет и то, что экситон может находиться в различных состояниях, квантованных по орбитам, и хорошо описывается в рамках водородоподобной модели. Энергия свободного экситона описывается формулой (1) [13]. В ходе экспериментов с закисью меди была обнаружена серия экситонных состояний вплоть до $n = 25$ [14], их спектр поглощения проиллюстрирован на рисунке 4.

$$E_n = E_g - R_y^*/n^2 \quad (1)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$ – главное квантовое число; R_y^* – эффективная постоянная Ридберга, зависит от параметров кристалла.

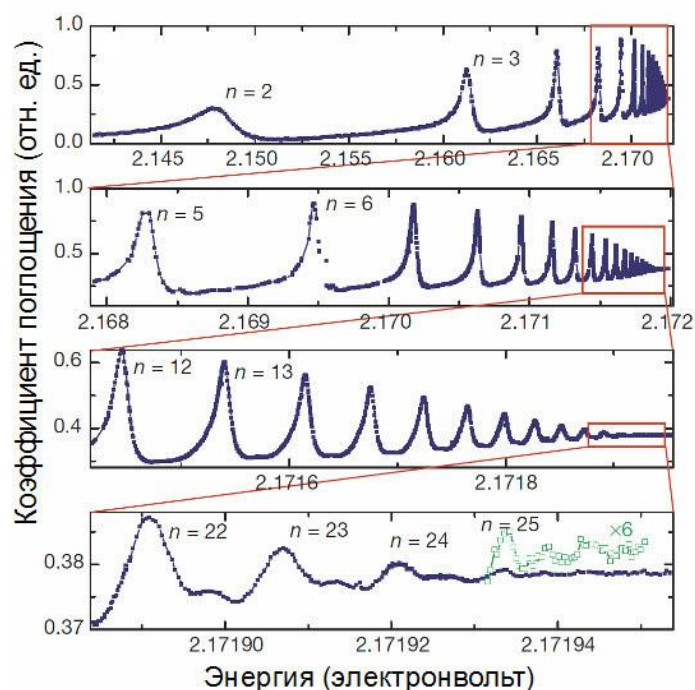


Рисунок 4 – Спектр поглощения закиси меди [14]

Захваченные экситоны образуются как на нейтральных центрах, так и на заряженных дефектах. Замещающая примесь искажает потенциальную энергию электрона в решетке, образуя глубокую потенциальную яму порядка межатомного расстояния. В эту потенциальную яму вблизи примеси захватывается электрон или дырка. После локализации одного электрона, центр приобретает заряд и после захватывает дырку. Этот процесс может идти в обратном порядке, т.е. начинаться с захвата дырки. Таким образом, электронно-дырочная пара становится локализованной в пространстве [12].

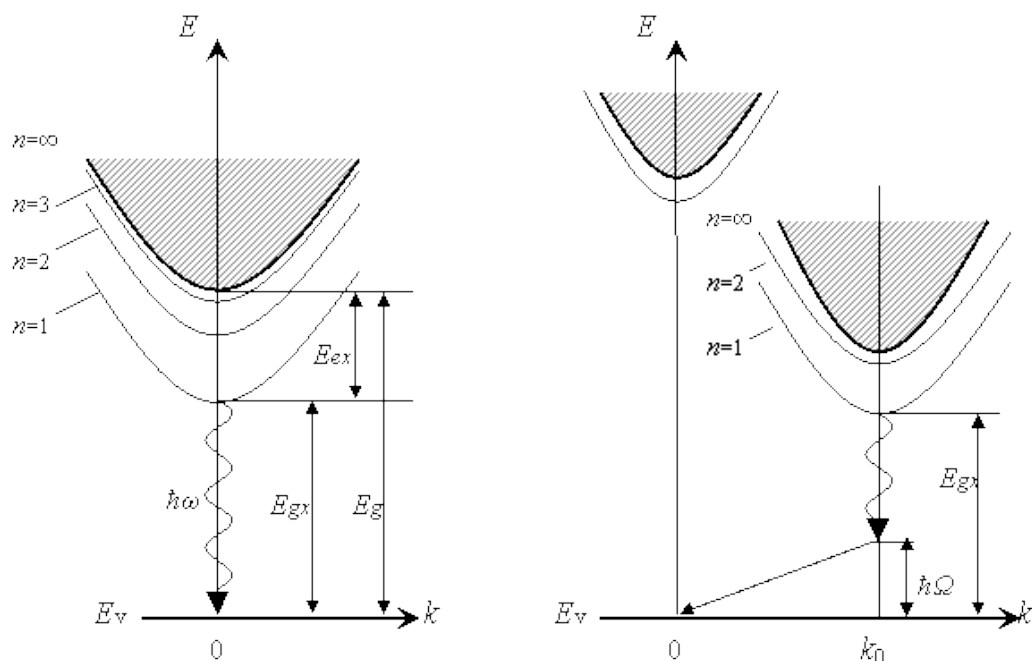


Рисунок 5 – Прямые (слева) и непрямые (справа) экситонные оптические переходы [12]

1.3 Электронно-дырочная жидкость

В условиях высокого уровня возбуждения системы происходит генерация большого числа экситонов, их плотность становится таковой, что среднее расстояние между ними оказывается меньше боровского радиуса для экситона ($\sim 100 \text{ \AA}$). Экситоны начинают терять свою индивидуальность, и система претерпевает фазовый переход в новое состояние, называемое электронно-дырочной жидкостью (рисунок 6). Аннигиляция электронно-дырочной пары в жидкости приводит к появлению характерного рекомбинационного излучения [8].

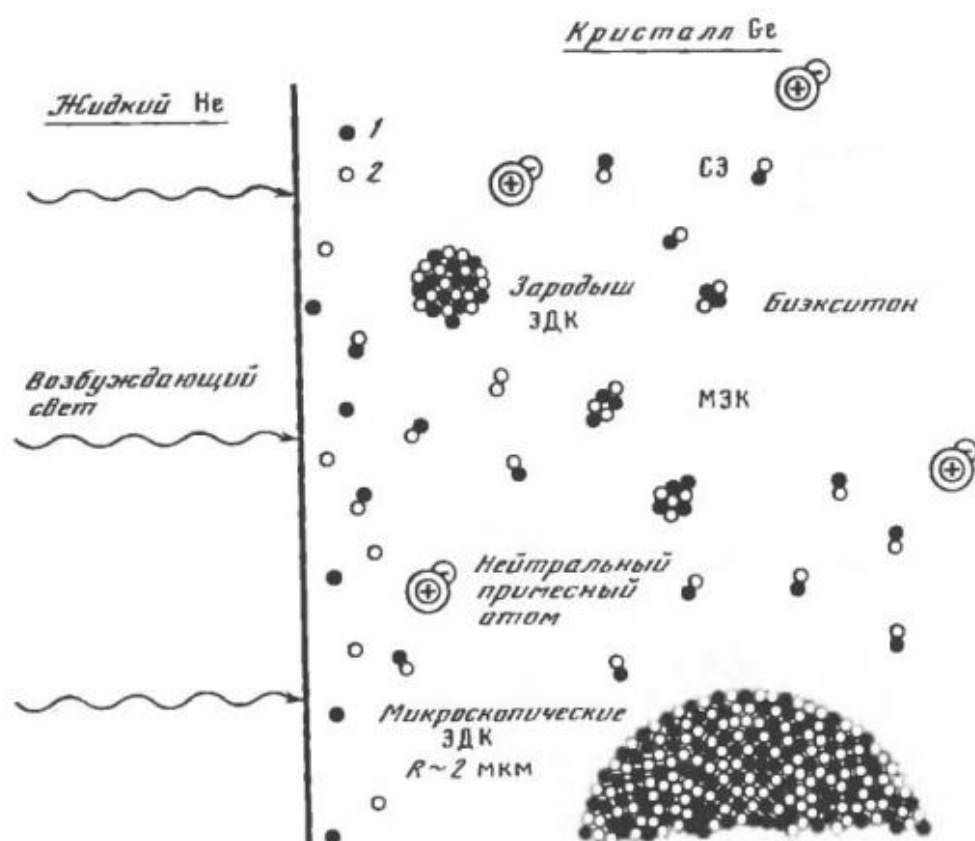


Рисунок 6 – Процесс образования ЭДЖ в кристалле Ge [8]

Полная энергия ЭДЖ состоит из трех компонент:

- Кинетической энергии;
- Обменной энергии;
- Корреляционной энергии.

Кинетическая представляет собой сумму кинетических энергий электронов и дырок. Обменная энергия является следствием принципа Паули, согласно которому расстояние между фермионами одинакового знака электрического заряда увеличивается и, следовательно, уменьшается кулоновское отталкивание, это приносит отрицательный вклад в энергию. Корреляционная энергия системы определяется пространственными корреляциями, вызываемыми кулоновским взаимодействием между частицами. Каждый электрон создает нехватку отрицательного заряда около него, что создает экранировку электронного заряда и, следовательно, уменьшает кулоновское отталкивание частиц с одинаковым зарядом. Данный вид энергии крайне зависим от плотности частиц в системе. Аналогично

обменной энергии корреляционная энергия также вносит отрицательный вклад в суммарную энергию.

ЭДЖ обладает двумя важными поверхностными свойствами, это поверхностная энергия и заряд на поверхности капли. Причина возникновения поверхностного заряда обуславливается тем, что у электронов и дырок разные химические потенциалы, в силу различия эффективных масс. Частицы с меньшим химическим потенциалом будут обладать большей эмиссией из капли. Данная избыточная эмиссия приводит к различию в количестве электронов и дырок в приповерхностной области ЭДЖ, и, как следствие, капля приобретает поверхностный заряд. Этот эффект позволяет ЭДЖ вносить свой вклад в токоперенос и приводит к усилению фототока [8].

1.4 Излучательная рекомбинация свободных экситонов и электронно-дырочной жидкости

Люминесценция (от латинского *lumen* — свет и *escent* — суффикс, означающий слабое действие) — это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения и показывает, что понятие люминесценции применимо только к совокупности атомов (молекул), находящихся в неравновесном состоянии. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С. И. Вавиловым, чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния света, отражения света, параметрического преобразования света (явлений нелинейной оптики), тормозного излучения и излучения Вавилова-Черенкова. От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция

между фазами колебаний поглощенного и излученного света, то есть излучение оказывается некогерентным [15].

Люминесценцию классифицируют по видам возбуждения:

- Фотолюминесценция – под действием кванта света
- Хемилюминесценция – энергией химической связи
- Радиолюминесценция – ионизирующим излучением
- Сонолюминесценция – звуками высокой частоты
- Электрولюминесценция – протеканием электрического тока
- Триболюминесценция – раздавливанием, раскалыванием люминофора

Классификация по принципу протекания процесса:

- Мономолекулярная – в пределах одного атома или молекулы
- Метастабильная – с участием метастабильного состояния
- Рекомбинационная – при взаимном уничтожении частиц

Одним из основных процессов, сопутствующих нетепловому свечению, является температурное тушение люминесценции. В ходе ее действия возникают безызлучательные потери энергии, которые расходуются на тепловые колебания кристаллической решетки [16].

Краевой называется люминесценция в области собственного поглощения полупроводника, именно в этой области происходит активная излучательная рекомбинация СЭ и ЭДЖ. В беспримесном алмазе при люминесценции ярко проявляется СЭ. Как уже было сказано ранее, экситонная люминесценция сохраняется даже при комнатной температуре из-за большой энергии связи экситонов.

На энергетической диаграмме (рисунок 7) описаны процессы формирования и излучения СЭ и ЭДЖ. При поглощении алмазом фотона с энергией большей или равной ширине запрещенной зоны электрон становится свободным и переходит в зону проводимости, рождается электронно-дырочная пара (1). В результате взаимодействия с кристаллической решеткой

электрон и дырка термализуют, т.е. опускаются на дно зоны проводимости и поднимаются к потолку валентной зоны, соответственно (2). Далее электрон и дырка могут рекомбинировать, испуская фотон (3). Электронно-дырочные пары формируют экситоны (4), которые также могут прорекомбинировать с энергией меньшей ширины запрещенной зоны на энергию связи СЭ (5). При больших концентрациях экситоны могут конденсироваться в капли ЭДЖ (6), которые образуют дополнительную подзону в запрещенной зоне, в следствии чего фотоны, рекомбинирующие в ЭДЖ, имеют более широкий спектр люминесценции (7,8). [17]

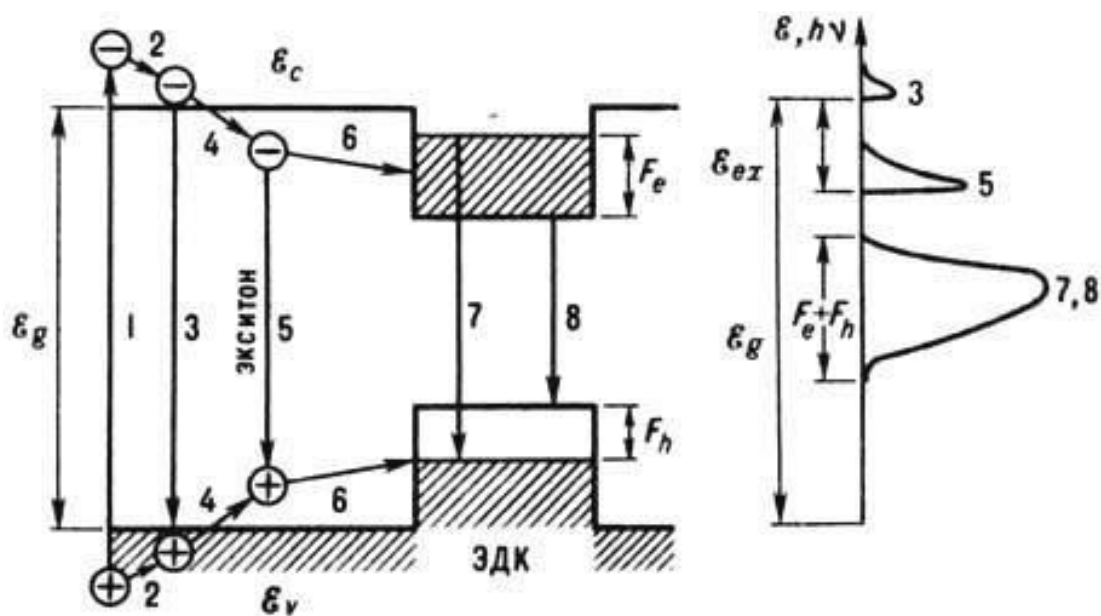


Рисунок 7 – Схема формирования СЭ и ЭДЖ, и их излучательной рекомбинации [17]

На рисунке 8 показан типичный спектр излучения краевой фотолюминесценции в алмазе при температуре 83 К. Полосы на 233 нм, 235 нм и 243 нм обусловлены не прямой рекомбинацией свободных экситонов с генерацией фононов ТА, ТО, ТО+О^Г соответственно, которые нужны для выполнения закона сохранения квазиимпульса при не прямом переходе [9].

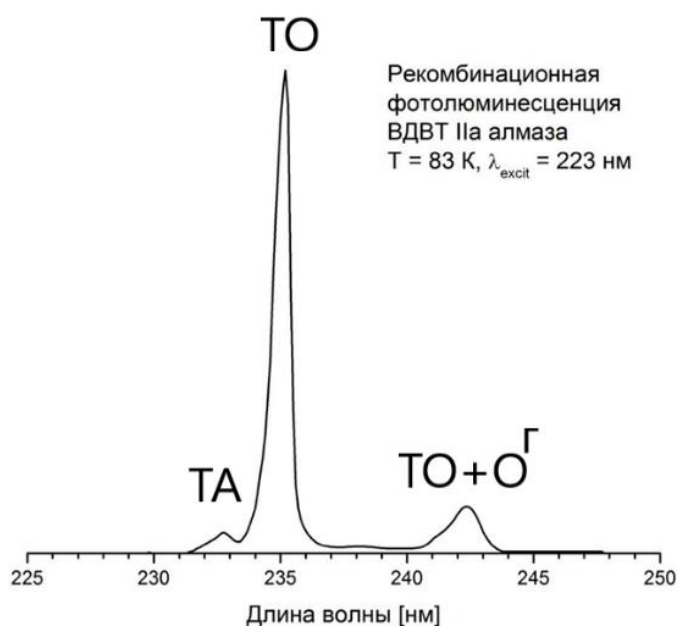


Рисунок 8 – Спектр излучения краевой фотолюминесценции алмаза [9]

На рисунке 9 можем наблюдать, что узкая линия СЭ с ТО фононной компонентой при 235 нм доминирует в люминесценции для обеих температур. При высокой плотности возбуждения появляются новые полосы люминесценции при 240 нм, которые обусловлены конденсацией СЭ в ЭДЖ. Также экситонная люминесценция сохраняется даже при 293 К из-за большой энергии связи экситонов.

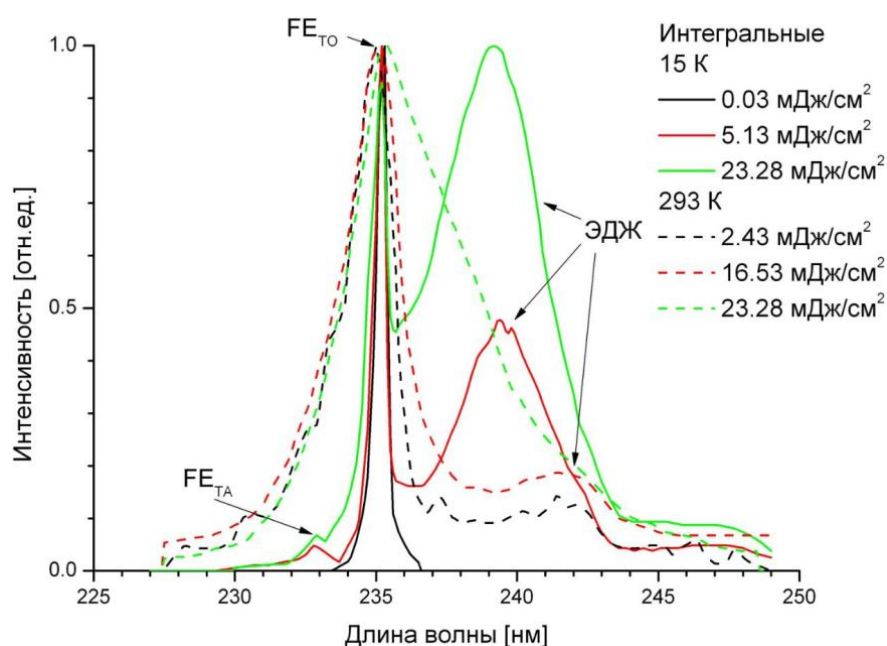


Рисунок 9 – Спектр излучения СЭ и ЭДЖ в алмазе [10]

2 Экспериментальная часть

2.1 Объект исследования

В ходе эксперимента были исследованы беспримесные алмазные образцы С38 и С10. Известные характеристики и фотографии данных образцов приведены ниже.

Таблица 1 – Характеристики образцов

Номер образца	Метод синтеза	Размеры
С38	Температурный градиент (ВДВТ)	3,01 x 2,62 x 0,25 мм ³
С10	Газохимическое осаждение (ГХО)	5 x 5 x 0,27 мм ³

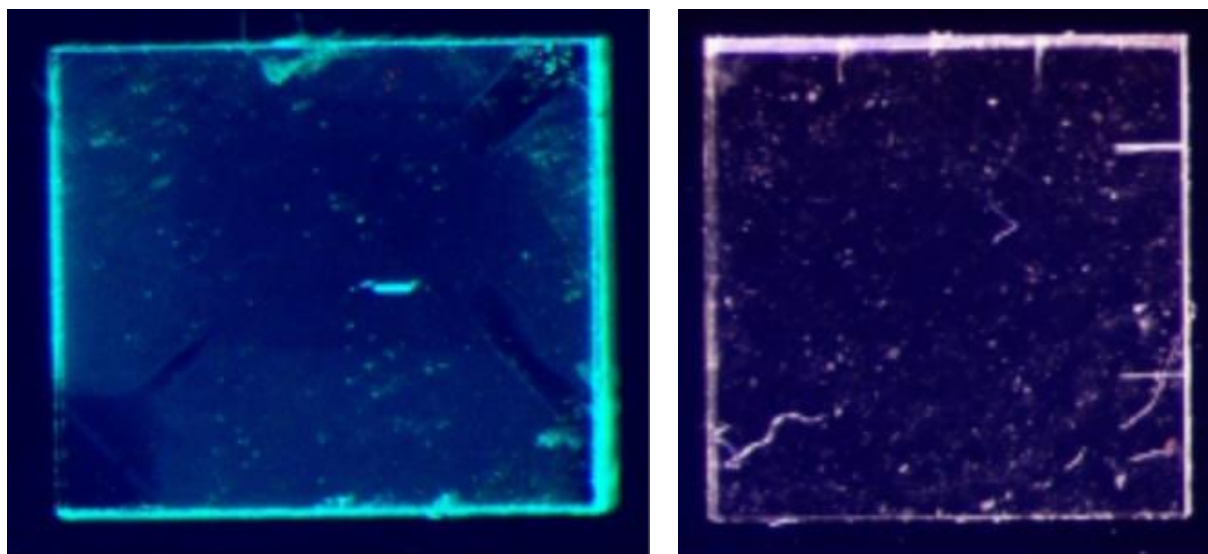


Рисунок 10 – Фотографии образцов С38 (слева) и С10 (справа)

2.2 Выбор источника возбуждения фотолюминесценции

Подбор источника возбуждения краевой фотолюминесценции является важной задачей. В силу большой ширины запрещенной зоны алмаза он прозрачен в широком спектре и начинает поглощать излучение длина волны которого меньше 225 нм. Данное значение входит в диапазон

коротковолнового ультрафиолета (UVC) – от 200 до 280 нм. В данном спектре излучения эффективно показали себя эксимерные лазеры.

Эксимер – это молекула, которая может существовать только в возбужденном электронном состоянии. При переходе в основное состояние, молекула эксимера быстро диссоциирует и перестает существовать (нижний терм разлетный), благодаря этому населенность нижнего лазерного уровня всегда равна нулю. Лазеры на димерах инертных газов называют эксимерными, на галогенидах инертных газов – эксиплексными [18].

После анализа существующих оптических квантовых генераторов, работающих на эксимерных и эксиплексных молекулах, были выявлены два наиболее подходящих предмету нашей работы. Это ArF – лазер, с длиной волны излучения 193 нм, и KrCl – лазер с длиной волны 222 нм. В силу больших энергий излучения ArF – лазера, оно будет поглощаться в тонком слое алмазной пластинки, порядка единиц микрометров. Для излучения KrCl – лазера показатель поглощения не столь велик и электромагнитная волна сможет возбудить уже всю толщину образца.

Таким образом для возбуждения фотолюминесценции использовался эксимерный KrCl – лазер. Длина волны лазерного излучения $\lambda = 222$ нм, длительность импульса 10 нс на полувысоте, частота следования импульсов 1 Гц. Смесь активной среды состояла из HCl, Kr, Ne. Максимальная плотность мощности на поверхности образца C38 составила 18,4 МВт/см², для C10 – 13 МВт/см².



Рисунок 11 – Фотография экспериментальной установки

2.3 Схема экспериментальной установки

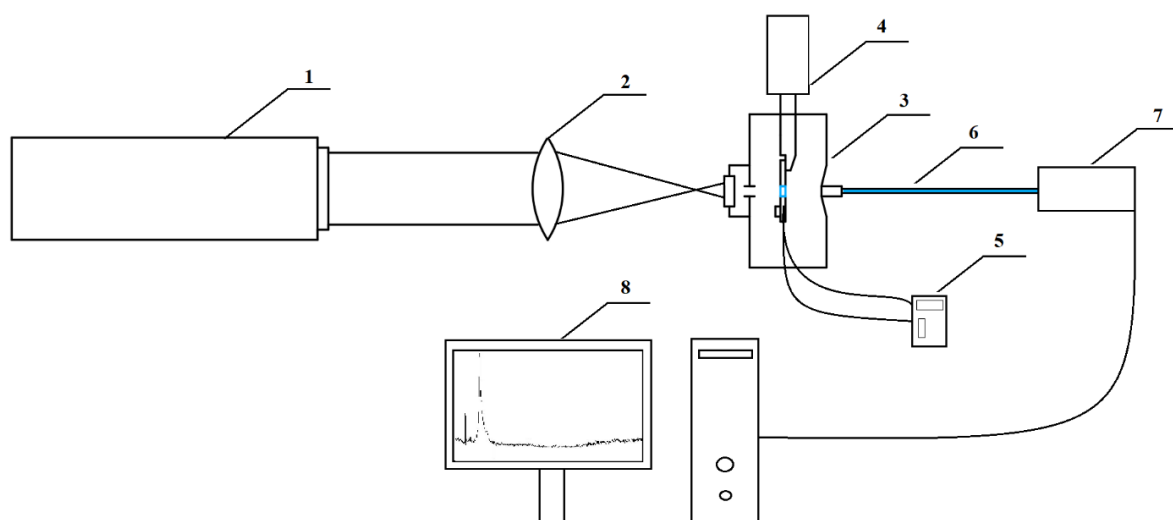


Рисунок 12 – Схема экспериментальной установки. 1 – KrCl-лазер. 2 – Цилиндрическая линза. 3 – Вакуумная камера с образцом. 4 – Резервуар для охлаждения. 5 – Мультиметр. 6 – Световод. 7 – Спектрометр. 8 – Компьютер

В ходе эксперимента алмазный образец крепился к медной пластине, которая в свою очередь была установлена на теплоотводе. Резервуар для охлаждения 4 располагался над теплоотводом. Температура регистрировалась с помощью мультиметра 5, подключенного к килоомному терморезистору Pt1000 Heraeus, который крепился к медной пластине. Все тепловые контакты

были смазаны термопастой КПТ-8. Для предотвращения образования конденсата влаги была использована вакуумная откачка объема камеры 3. Излучение, выходящее из KrCl-лазера 1, попадало на цилиндрическую линзу 2, которая фокусировала вынужденное излучение и рассеивала спонтанное. После, лазерное излучение проходило через кварцевое стекло и квадратную диафрагму и поглощалось в толще алмаза, вызывая его фотолюминесценцию. Затем, рекомбинационное излучение попадало в числовую апертуру коллиматора и через световод 6 на спектрометр 7, подключенный к ПК 8. Для образца C10 использовался спектрометр OceanOptics HR4000, регистрирующий излучение в диапазоне 200-300 нм, для образца C38 – OceanOptics Maya OO-MPRO-06218, работающий в диапазоне 200-400 нм.

2.4 Выбор образца для исследования

Регистрация спектров фотолюминесценции производилась при температурах от 85K до 300K. Учитывалась темновая компонента сигнала, спектральная чувствительность спектрометра и пропускание световода.

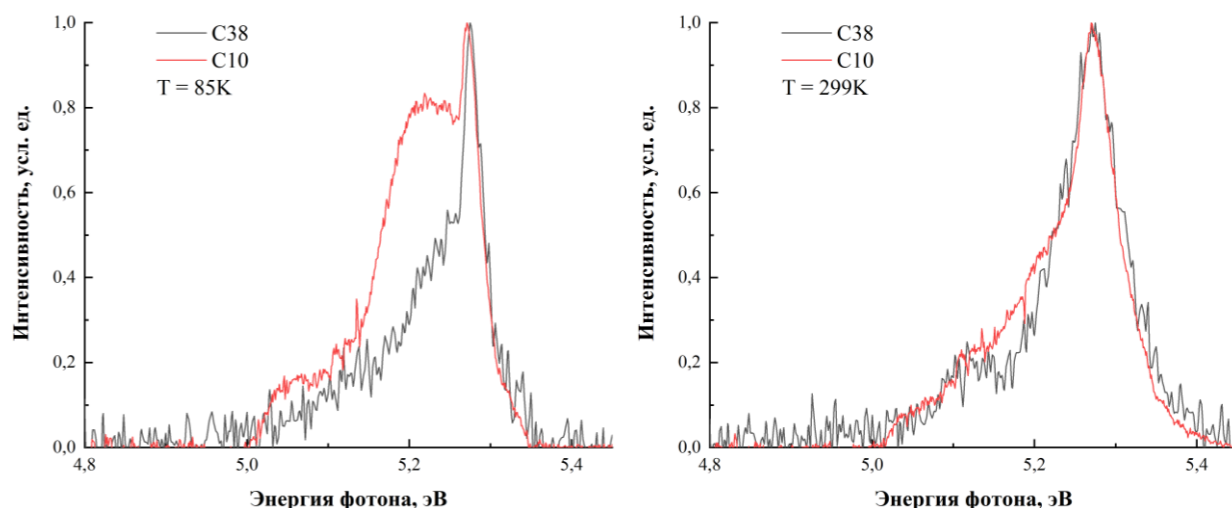


Рисунок 13 – Нормированные спектры ФЛ при T=85K (слева) и T=299K (справа)

На рисунке 13 представлены нормированные к единице спектры ФЛ при двух граничных температурах. При $T = 85\text{K}$ для С10 образца наблюдается пороговый характер ФЛ на энергии 5,22 эВ, который не так явно выражен в образце С38. Также можно заметить, что спектр С10 образца менее шумный, это обусловлено меньшим временем интегрирования при регистрации. Таким образом для дальнейшего исследования температурных зависимостей был выбран С10 образец.

2.5 Спектры краевой фотолюминесценции

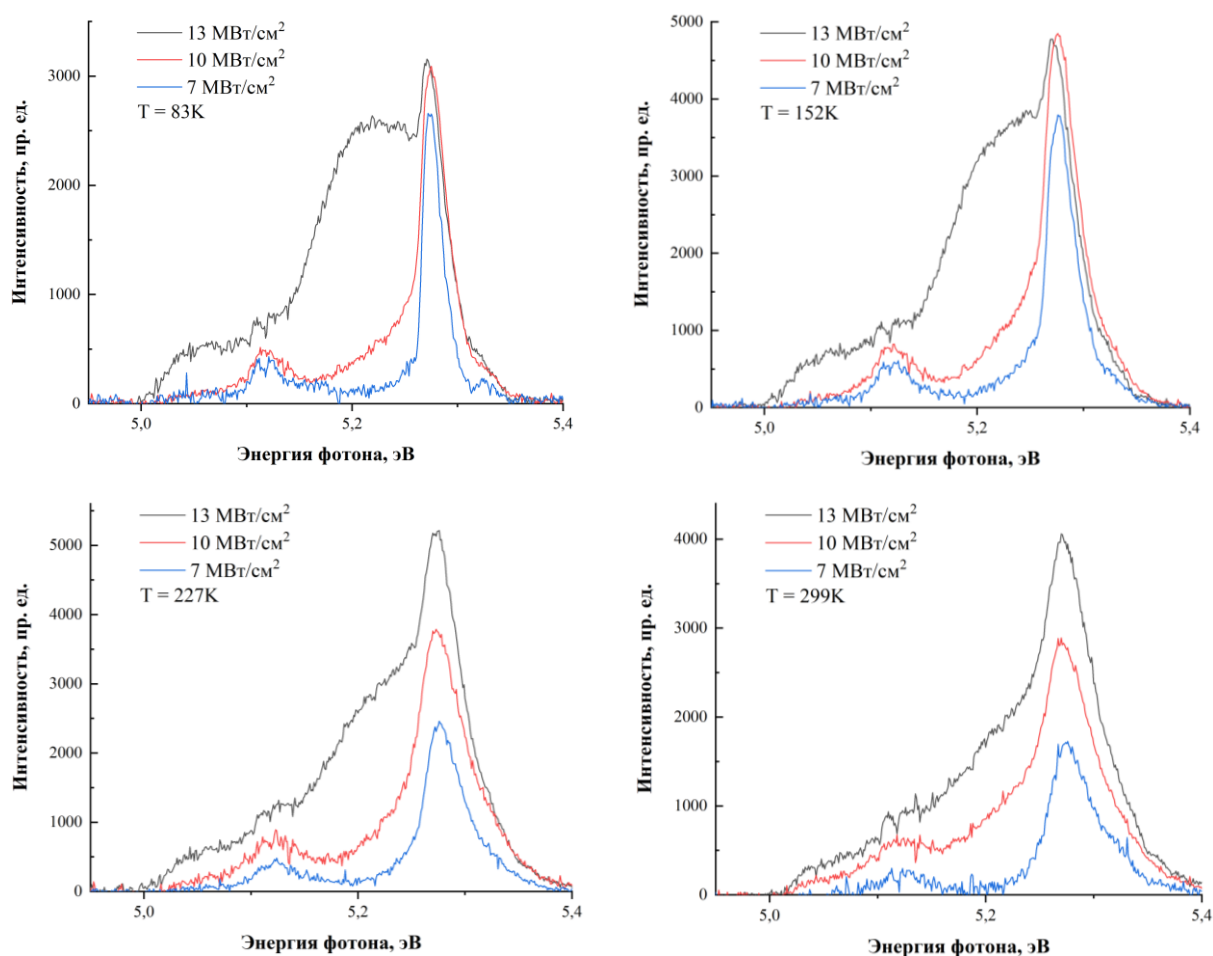


Рисунок 14 – Спектры ФЛ образца С10 при различных температурах и плотностях мощности лазерного излучения

На рисунке 14 можем наблюдать спектры ФЛ образца С10 при температурах 83K, 152K, 227K и 299K соответственно, и плотностях мощности лазерного излучения 13 MWt/cm², 10 MWt/cm² и 7 MWt/cm². В

спектрах присутствует ярко выраженная фоновая ТО компонента рекомбинационного излучения свободных экситонов, на длине волны 235 нм, что эквивалентно 5,276 эВ. Все экситонные полосы с ростом температуры испытывали температурное уширение. Также, можем заметить, что с ростом интенсивности наблюдается дополнительное уширение линий сверх температурного. Данное уширение не связано с формированием ЭДЖ, т.к. присутствует и при $T = 299\text{K}$, в условиях которой конденсат свободных экситонов не может существовать. Такой тип уширения описан в [8] как проявление излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы при высоких концентрациях свободных носителей заряда.

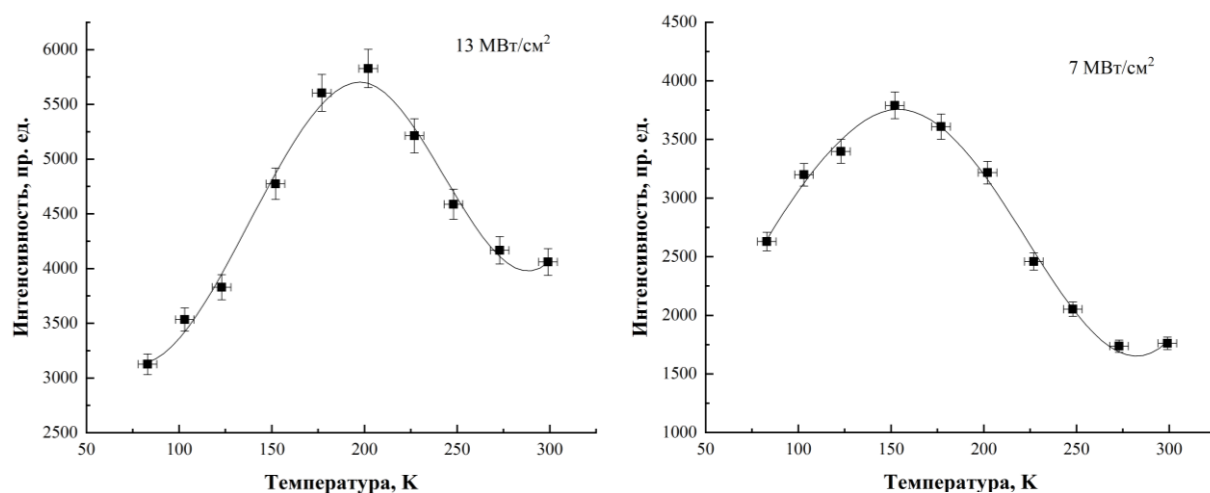


Рисунок 15 – Температурные зависимости максимумов интенсивности ФЛ для максимальной и минимальной энергий

Сдвиг максимума температурной зависимости на рисунке 15 для плотности мощности 13 MBt/cm^2 обуславливается формированием ЭДЖ и электронно-дырочной плазмы, в результате чего растут фоновые компоненты излучательной рекомбинации ЭДЖ, а интенсивность доминирующего ТО пика СЭ падает.

2.6 Аппроксимация полученных данных

Следующей задачей являлась декомпозиция зарегистрированных спектров на фононные компоненты для определения вклада механизмов рассеяния в ФЛ. Аппроксимация происходила на ТО, ТА, LO, ТО+ОГ компоненты СЭ, ЭДЖ и экситонных комплексов. Использовались формулы (2-5), предложенные в [8]. Работа производилась в системе Mathcad.

$$I_{CЭ}^{h\omega}(h\nu) = \int_{h\nu_1}^{h\nu_2} \sqrt{h\nu' - (E_g - E_{CЭ} - h\omega)} \cdot e^{-\frac{h\nu' - (E_g - E_{CЭ} - h\omega)}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{(h\nu - h\nu' + (E_g - E_{CЭ} - h\omega))^2}{2\sigma^2}} dh\nu' \quad (2)$$

$$I_{ЭДЖ}^{h\omega}(h\nu) = \int_0^{h\nu - E_{g1} - h\omega_{TO} + h\omega} \sqrt{h\nu'} \cdot \sqrt{h\nu - E_{g1} - h\omega_{TO} + h\omega - h\nu'} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{h\nu' - F_{e,h}^{ЭДЖ}(n_{ЭДЖ}, T)}{k_B T}}} \cdot \frac{dh\nu'}{1 + e^{\frac{h\nu' - E_{g1} - h\omega_{TO} + h\omega - F_h^{ЭДЖ}(n_{ЭДЖ}, T)}{k_B T}}} \quad (3)$$

$$I_{ЭК}^{h\omega}(h\nu) = \int_{h\nu}^{\infty} \sqrt{2h\nu'(h\nu' - \frac{h\nu + h\omega - (E_g - E_{CЭ} - E_{ЭК})}{k_B T})} \cdot e^{-h\nu'} \cdot \frac{3(\frac{h^2}{2a_x m_{ex} m_0 k_B T} + \frac{3}{2}h\nu' - \frac{h\nu + h\omega - (E_g - E_{CЭ} - E_{ЭК})}{k_B T})^2 + 2h\nu'(h\nu' - \frac{h\nu + h\omega - (E_g - E_{CЭ} - E_{ЭК})}{k_B T})}{((\frac{h^2}{2a_x m_{ex} m_0 k_B T} + \frac{3}{2}h\nu' - \frac{h\nu + h\omega - (E_g - E_{CЭ} - E_{ЭК})}{k_B T})^2 - 2h\nu'(h\nu' - \frac{h\nu + h\omega - (E_g - E_{CЭ} - E_{ЭК})}{k_B T}))} \quad (4)$$

где $h\nu$ – энергия фотона;

$h\omega$ – энергии ТА, ТО, LO и ТО+ОГ фононов;

E_g – ширина запрещенной зоны;

$E_{CЭ}$ – энергии связи СЭ,

$E_{ЭК}$ – энергия связи ЭК;

E_{g1} – перенормированная ширина запрещенной зоны, экспериментальная величина, край самой длинноволновой компоненты (ТО+ОГ ЭДЖ);

k_B – постоянная Больцмана;

T – температура;

σ – фактор температурного уширения компонент СЭ;

a_x – радиус СЭ;

m_{ex} – эффективная масса СЭ;

m_0 – масса электрона;

$m_{e,x}$ – эффективная масса электрона и дырки;

$n_{ЭДЖ}$ – концентрация носителей заряда в капле ЭДЖ

$F_{e,h}^{ЭДЖ}(n_{ЭДЖ}, T)$ – уровень Ферми для ЭДЖ, находится по формуле (5).

$$F_{e,h}^{\text{ЭДЖ}}(n_{\text{ЭДЖ}}, T) = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_{\text{ЭДЖ}})^{\frac{2}{3}}}{2em_{e,h}} - \frac{\pi^2 m_{e,h} k_B^2 T^2}{6e\hbar^2 (3\pi^2 n_{\text{ЭДЖ}})^{\frac{2}{3}}} \quad (5)$$

В таблице представлены известные величины для беспримесного алмаза.

Таблица 2 – Параметры беспримесного алмаза

Параметр	Значение
$\hbar\omega_{TO}$	89-91 мэВ
$\hbar\omega_{TA}$	141-143 мэВ
$\hbar\omega_{LO}$	158-160 мэВ
$\hbar\omega_{TO+O\Gamma}$	165 мэВ
E_g	5,49 эВ
$E_{CЭ}$	80,5 мэВ
$E_{ЭК}$	16,1 мэВ
m_{ex}	0,8
a_x	1,568 нм

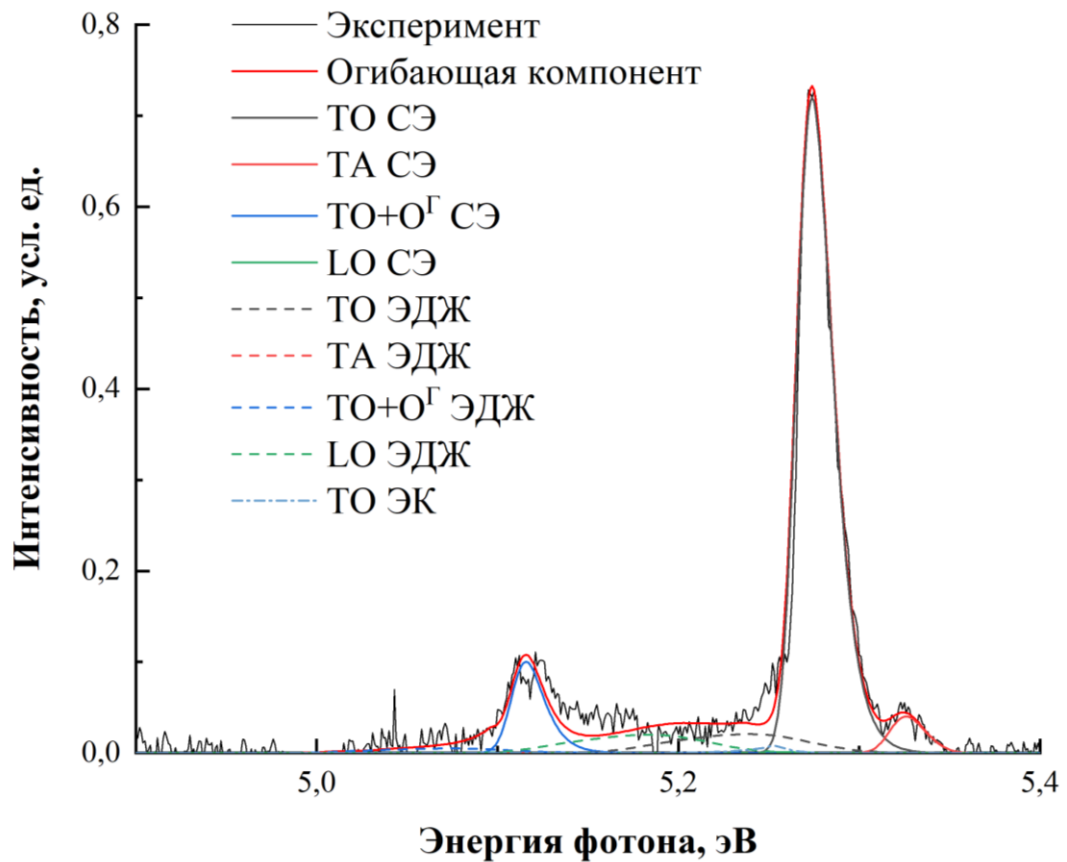


Рисунок 16 – Аппроксимированный спектр при T = 85 К и плотности мощности лазерного излучения 7 МВ/см²

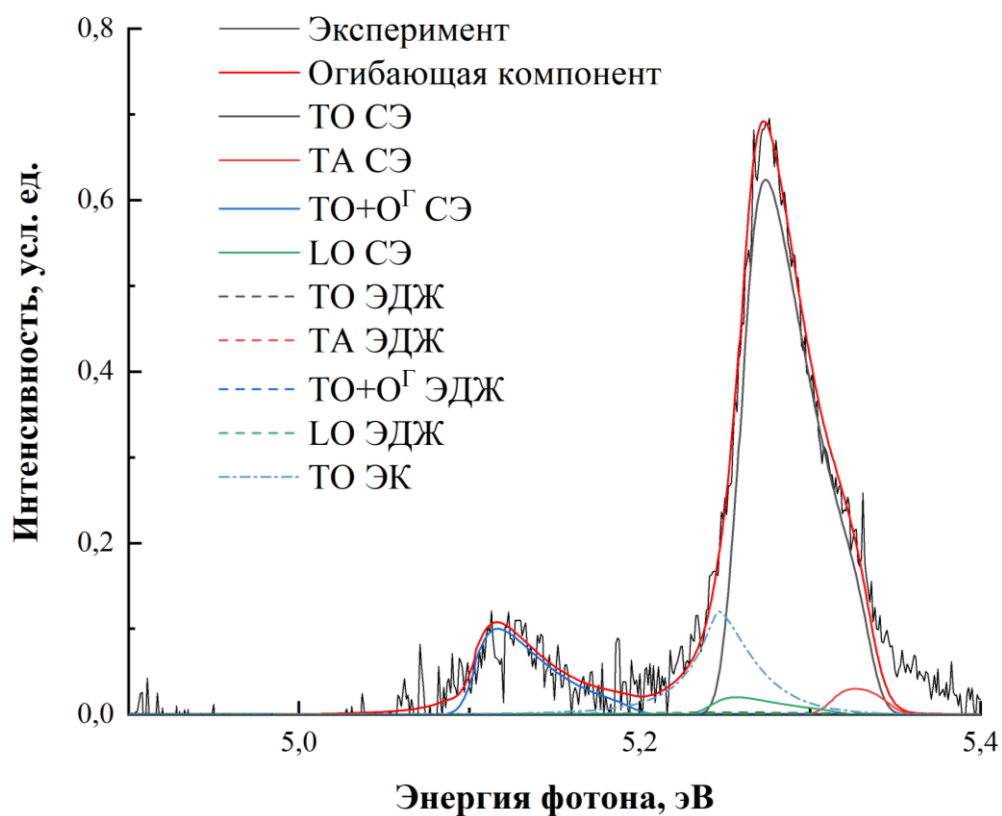


Рисунок 17 – Аппроксимированный спектр при $T = 299$ К и плотности мощности лазерного излучения 7 МВ/см^2

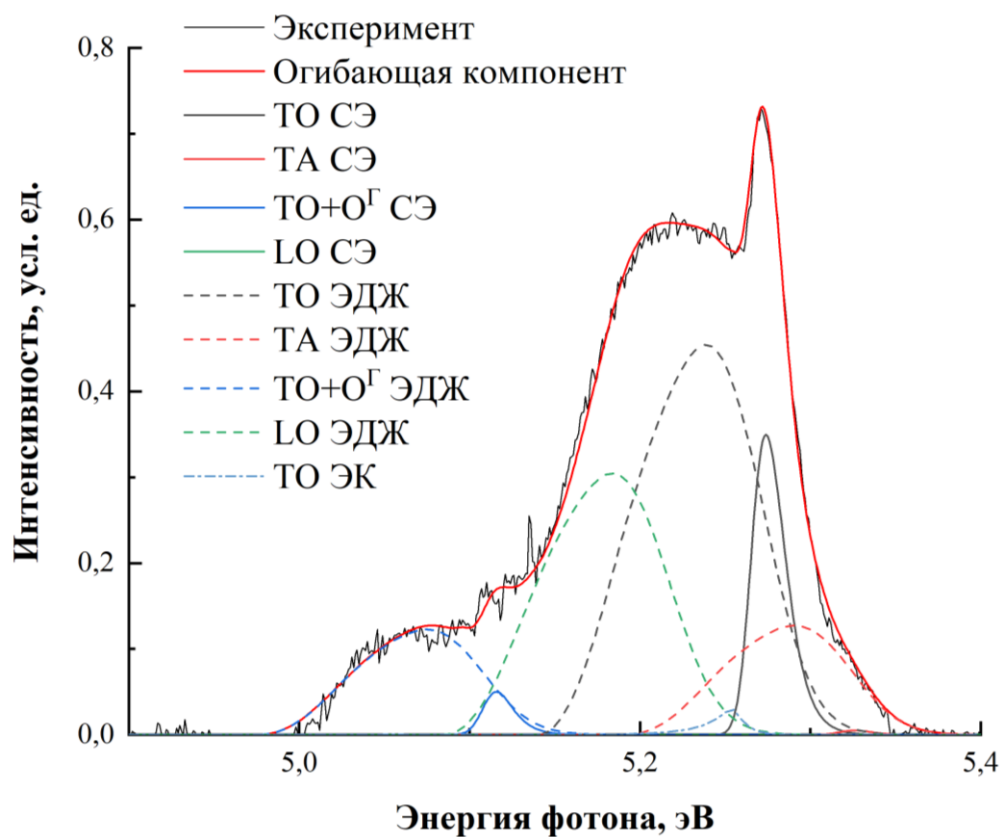


Рисунок 18 – Аппроксимированный спектр при $T = 85$ К и плотности мощности лазерного излучения 13 МВ/см^2

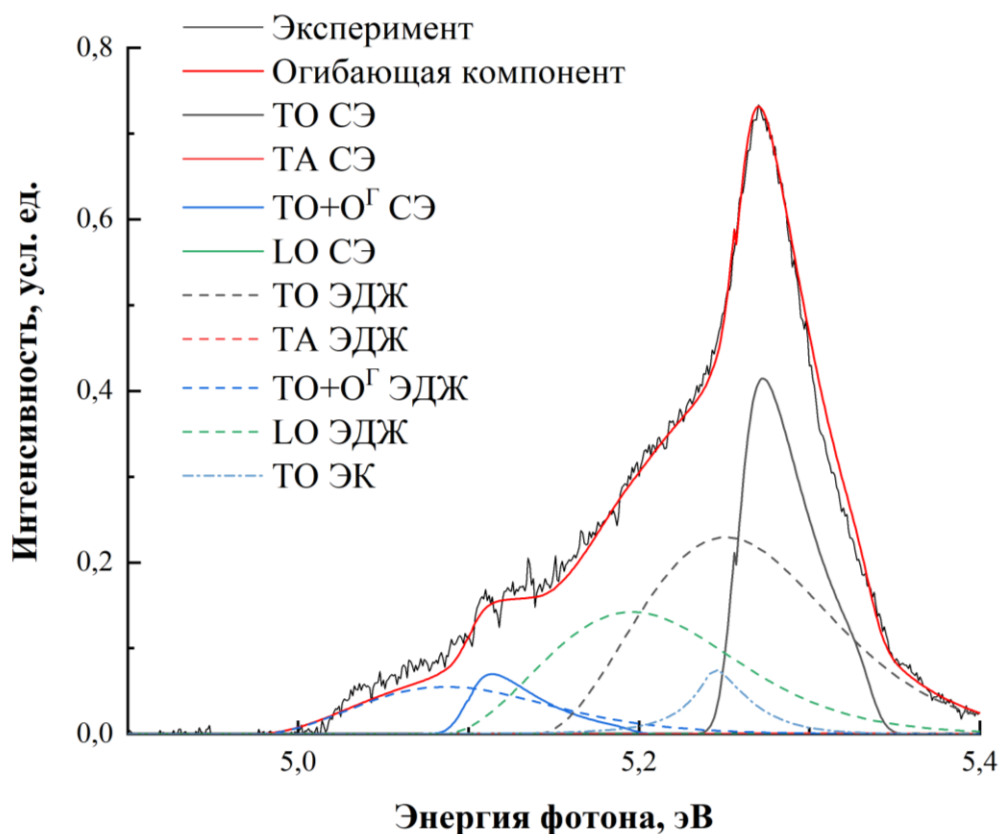


Рисунок 19 – Аппроксимированный спектр при $T = 299 \text{ K}$ и плотности мощности лазерного излучения 13 МВт/см^2

На рисунках 16 и 17 мы видим декомпозированные спектры фотолюминесценции алмазного образца при 85K и 299K, соответственно, с плотностью мощности лазерного излучения 7 МВт/см^2 . Фононные компоненты СЭ обозначены сплошной линией, а ЭДЖ – пунктирной. При температуре 85K можем наблюдать доминирующую ТО-фононную компоненту СЭ, компоненты ЭДЖ практически отсутствуют, т.к. конденсации не происходит в силу малой плотности мощности лазерного излучения. При температуре 299K все спектральные компоненты испытали температурное уширение. Помимо температурного, также присутствует уширение обусловленное излучательной рекомбинацией электронно-дырочной плазмы. На рисунке 17 оно аппроксимировано с помощью ТО компоненты ЭК.

На рисунках 18 и 19 были рассмотрены спектры при плотности мощности 13 МВт/см^2 . При температуре жидкого азота видно, что ТО компонента СЭ становится менее интенсивной в сравнении с ней же при 7 МВт/см^2 . При 85K происходит конденсация ЭДЖ, о которой можно судить по

широкому пику ФЛ на 5,22 эВ. При 299К происходили процессы, аналогичные для мощности излучения в 7 МВт/см². Фононные компоненты ЭДЖ теряют свою интенсивность, они нужна для построения корректной огибающей и по большому счету служат для описания свечения электронно-дырочной плазмы. На самом деле невозможно адекватно описать спектр фотолюминесценции лишь одним температурным уширением. При больших энергиях и комнатной температуре в материале происходит образование электронно-дырочной плазмы, которая приводит к перенормировке зон и уменьшению ширины запрещенной зоны, как следствие происходит уширение спектра сверх температурного [9, 10].

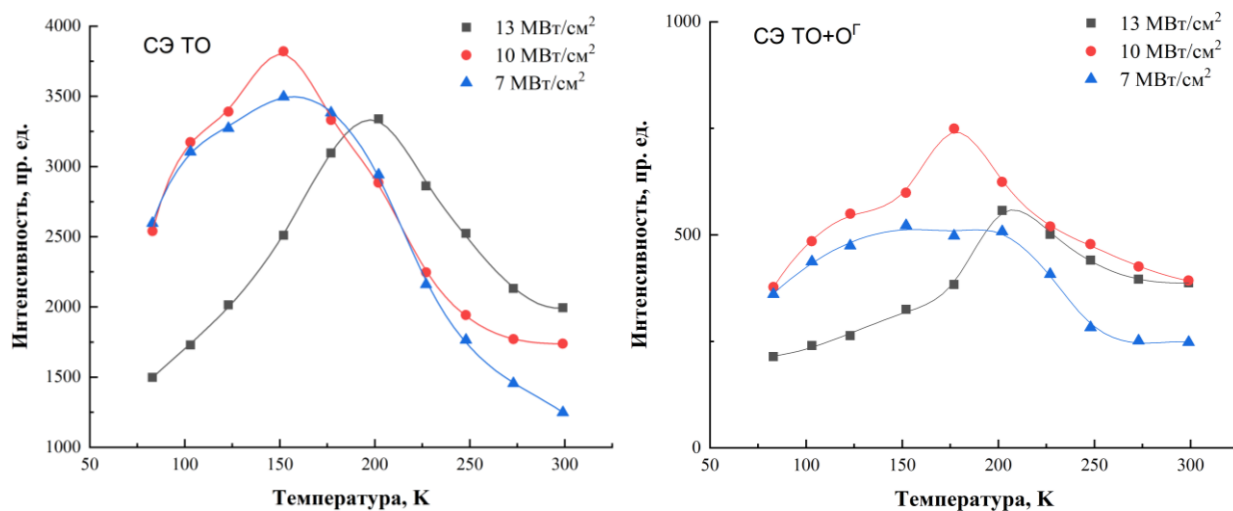


Рисунок 20 – Температурные зависимости максимумов интенсивности ФЛ для ТО и ТО+О Γ фононных компонент СЭ

Из зависимостей на рисунке 20 видно, что интенсивность ФЛ возрастает с понижением температуры до 150 – 170 К, дальнейший спад температуры влечет за собой уменьшение интенсивности ФЛ, это обусловлено уменьшением тепловых колебаний кристаллической решетки, т.е. уменьшение плотности состояний фононов становится недостаточно для того, чтобы захваченный экситон освободился с ловушки, и внес свой вклад в излучательную рекомбинацию СЭ. Смещение пика температурной зависимости при больших энергиях говорит нам о том, что существует

процесс снижающий выход ФЛ СЭ. С большой долей вероятности, этот процесс – конденсация ЭДЖ [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был исследован синтетический беспримесный алмазный образец С10. Проведена регистрация спектров фотолюминесценции при различных температурах. Полученные спектры были декомпозированы на фононные компоненты СЭ, ЭДЖ, ЭК.

Было замечено, что рост температуры приводил к уширению спектральных компонент. А при охлаждении образца жидким азотом полоса краевой фотолюминесценции испытала уширение ввиду конденсации СЭ в капли ЭДЖ. Также обнаружено уширение спектральных компонент сверх температурного уширения, вызванное излучательной рекомбинацией электронно-дырочной плазмы.

Спектр краевой люминесценции алмаза является проявлением как минимум четырех процессов: образование СЭ, ЭК, свечение плазмы ЭДП, конденсация ЭДЖ. Модели, адекватно описывающей одновременное существование всех четырех явлений, пока не существует, это является приоритетным направлением предстоящей работы. Далее планируется регистрация спектров люминесценции новых образцов при различных температурах и энергии лазера, подходящие образцы затем будут применяться в исследовании фотопроводимости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Р. А. Синтетический алмаз для электроники и оптики / Р. А. Хмельницкий, Н. Х. Талипов, Г. В. Чучева. – М. : Издательство ИКАР, 2017. – 228 с.
2. Сибельдин Н. Н. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниковых и низкоразмерных структурах // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187, № 11. – С. 1236-1270.
3. Вавилов В. С. Алмаз в твердотельной электронике // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 1. – С. 17-22.
4. Корниенко А. Э. Алмаз. Физические свойства алмаза. Фазовые равновесия алмаза с металлами. // Исследовательский центр Модификатор. – [Б. м.], [Б. г.]. – URL: <http://www.modificator.ru/terms/adamas.html> (дата обращения: 03.06.2023).
5. Nebel C. E. Thin-Film Diamond I. / C. E. Nebel, J. Ristein // Semiconductors and Semimetals. – 2003. – Vol. 76.
6. Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond / A. M. Zaitsev. – Bochum : Springer, 2000. – 519 p.
7. Diamond based light emitting structures / B. Burchard, A. M. Zaitsev, W. R. Fahrner [et al.] // Diamond and Related Materials. – 1994. – P. 947-950.
8. Келдыш Л. В. Электронно-дырочные капли в полупроводниках / Л. В. Келдыш. – М. : Наука, 1988. – 468 с.
9. Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation / K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita, T. Oda // Solid state communications. – 1996. – Vol. 99, № 11. – P. 793–797.
10. Formation of a high Tc electron-hole liquid in diamond / R. Shimano, M. Nagai, K. Horiuchi, M. Kuwata-Gonokami // Physical review letters. – 2002. – Vol. 88, № 5.

11. LYRA, solar uv radiometer on the technology demonstration platform PROBA-2 / Y. Stockman, J.-F. Hochedez, W. Schmutz, A. BenMoussa [et al.] // International Conference on Space Optics — ICSO 2006 : book of abstracts, Noordwijk, Netherlands, 27-30 June 2006. – Noordwijk, 2006.

12. Экситоны Френкеля и Ванье – Мотта // Кафедра физики твердого тела ПетрГУ. – [Б. м.], [Б. г.]. – URL: <http://solidstate.karelia.ru/p/tutorial/ftt/Part11/part11.3.3.html> (дата обращения: 04.06.2023).

13. Глазов М. Экситоны — искусственные атомы в кристаллах / М. Глазов, М. Семина // Троицкий вариант - Наука. – 2020. – № 10. – С. 6-7.

14. Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O / T. Kazimierczuk, D. Frohlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer [et al.] // Nature. – 2014. – Vol. 514. – P. 343.

15. Пустоваров В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017 – 128 с.

16. Тушение люминесценции // Реальная Физика. – [Б. м.], [Б. г.]. – URL: <http://bourabai.ru/physics/4176.html> (дата обращения: 04.06.2023).

17. Физическая энциклопедия: в 5-ти томах / под ред. А. М. Прохоров. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.

18. Газовые лазеры: лазеры на электронных переходах // Национальный исследовательский ядерный университет. – [Б. м.], [Б. г.]. – URL: <https://studfile.net/preview/423951/> (дата обращения: 05.06.2023).

СПРАВКА

Томский Государственный Университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

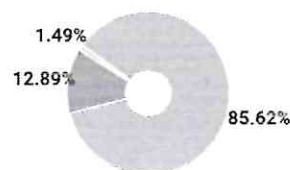
ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Войтенко Дмитрий Сергеевич
Самоцитирование
рассчитано для: Войтенко Дмитрий Сергеевич
Название работы: ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ
И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В АЛМАЗЕ
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Радиофизический факультет

РЕЗУЛЬТАТЫ

СОВПАДЕНИЯ	12.89%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	85.62%
ЦИТИРОВАНИЯ	1.49%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 13.06.2023



Структура документа: Проверенные разделы: титульный лист с.1, содержание с.2, основная часть с.3-28
Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по коллекции

Работу проверил: Каширский Данила Евгеньевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 13 июня 2023



Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.