

На правах рукописи

Храмцов Игорь Александрович

Оптоэлектроника центров окраски в алмазе

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2021

Работа прошла апробацию в центре фотоники и двумерных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Федянин Дмитрий Юрьевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник МФТИ

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ)

Защита состоится «14» мая 2021 года в 16:00 на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.07.007 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета) <https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «10» февраля 2021 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национального исследовательского университета)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п.3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Практическая реализация квантовых технологий требует работы с одно-, двух- и N -фотонными состояниями с заданными корреляциями между фотонами. Достижение этой цели невозможно без генерации однофотонных состояний по требованию. Иными словами, требуется разработка однофотонных источников, испускающих один и только один фотон с вероятностью близкой к 100% в заданный момент времени. Однофотонные источники лежат в основе целого ряда приложений квантовой физики: точные измерения в пределах дробового шума [1]; линейные оптические квантовые компьютеры, позволяющие решать задачи, недоступные современным классическим компьютерам [2]; а также квантово защищенные оптические линии связи способные защитить передачу данных от универсального квантового компьютера, который, в случае появления, за секунды сможет взламывать используемый в настоящий момент криптографический алгоритм RSA, названный в честь Р. Ривеста (R. Rivest), А. Шамира (A. Shamir) и Л. Адлемана (L. Adleman) [3]. В последней из перечисленных технологий секретный ключ может быть зашифрован в поляризации одиночных фотонов. Согласно законам квантовой физики любой злоумышленник, который захочет измерить состояние фотона, непременно его изменит, что в итоге будет замечено принимающей стороной. Таким образом, линии связи защищены фундаментальным образом, и появление даже мощных квантовых компьютеров не поможет злоумышленнику. При этом использование устройств “похожих” на однофотонные источники, но ими не являющиеся, отменяет фундаментальность защиты и оставляет лазейки для несанкционированного доступа к каналу передачи информации. Например, использование ослабленных лазеров, где вероятность испускания двух и более фотонов мала, но не равна 0, создает ситуации, когда по линии связи передается два фотона, кодирующих один и тот же бит информации. В этой ситуации потенциальный злоумышленник сможет использовать это для незаметного копирования состояния одного из фотонов. Несмотря на то, что для устранения уязвимостей такого рода были разработаны специальные протоколы передачи зашифрованных данных, эти протоколы существенно увеличивают нагрузку на линию связи и снижают пропускную способность [4,5]. Поэтому использование истинно однофотонных источников поможет не только повысить степень защищенности, но и увеличит пропускную способность.

Идеальный однофотонный источник должен быть продуман не только с точки зрения излучательных свойств, необходимых для конкретного применения, но и с точки зрения возможности практического использования. Одним из требований практической реализации является использование электрической накачки [6]. Такой тип накачки позволит

размещать на одном чипе до нескольких сотен однофотонных источников и избавит от необходимости использовать громоздкие внешние лазеры для возбуждения однофотонных излучателей. Это приведет к существенному улучшению энергоэффективности, компактности и масштабируемости. В то же время, следующим требованием к однофотонным источникам является возможность генерации излучения при нормальных условиях температуры и давления. Крайне важно избежать использования дорогостоящих охлаждающих систем, чтобы в будущем снизить стоимость однофотонных источников и их размеры до стоимости и размеров электронных компонентов в компьютерах и обеспечить интеграцию этих устройств с имеющейся оптической и электронной компонентной базой.

С момента первого наблюдения однофотонной эмиссии в 1977 году [7], на роль однофотонного источника были предложены различные квантовые объекты: единичные атомы и молекулы, углеродные нанотрубки, квантовые точки, центры окраски [8]. Наиболее перспективными по ряду свойств считаются центры окраски, которые являются точечными дефектами в широкозонных полупроводниках с оптическим переходом внутри запрещенной зоны. За исключением двух работ по квантовым точкам [9,10], в которых скорость генерации фотонов при электрической накачке была очень низкой, центры окраски — единственные, для которых была продемонстрирована однофотонная электролюминесценция при комнатной температуре [11–14]. При этом ее интенсивность хоть и была на 1 – 2 порядка выше, чем в случае с квантовыми точками, но все равно была хотя бы на 1 порядок меньше, чем при оптической накачке центров окраски [8]. В связи с этим возникает потребность в изучении однофотонной электролюминесценции центров окраски, потому что эта область слабо изучена в отличие от их однофотонной фотолюминесценции и возникает немало вопросов по достижению яркой однофотонной электролюминесценции центров окраски при комнатной температуре.

Цель работы. Целью диссертационной работы является изучение оптоэлектроники центров окраски в алмазе для улучшения характеристик однофотонных источников, работающих при комнатной температуре от электрической накачки.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Предложенная теоретическая модель для нахождения автокорреляционной функции второго порядка однофотонного излучения NV центра при электрической накачке позволяет предсказывать экспериментальные результаты с хорошей точностью.
- Предсказанный эффект суперинжекции в алмазных р-і-п диодах дает возможность инжектировать в і-область диода концентрацию

электронов более чем на три порядка превосходящую концентрацию электронов в n-области.

- Эффект суперинжекции позволяет увеличить яркость однофотонного источника с электрической накачкой на основе центров окраски в алмазе до более 3×10^6 фотонов в секунду при 100% квантовой эффективности и 100% сборе излученных фотонов.

Научная новизна работы. Впервые предложен теоретический подход для описания автокорреляционной функции второго порядка для излучения NV-центров в алмазе при электрической накачке.

Используя предложенный подход и численное моделирование транспорта носителей в алмазных диодах впервые удалось объяснить и теоретически воспроизвести экспериментальные результаты по однофотонной электролюминесценции центров окраски.

Предложен новый метод определения локальной концентрации носителей заряда в алмазных диодах по излучательным характеристикам центров окраски при электрической накачке.

Впервые предсказан эффект суперинжекции в p-i-n диодах, ранее считавшийся возможным лишь в гетероструктурах. Этот эффект дает возможность инжектировать в i-область алмазного p-i-n диода концентрацию электронов более чем на три порядка превосходящую концентрацию электронов в n-области, что позволяет увеличить яркость однофотонного источника с электрической накачкой на основе центров окраски в алмазе до более 3×10^6 фотонов в секунду.

Научная и практическая ценность. Предложенный теоретический подход для нахождения автокорреляционной функции второго порядка электрически накачиваемых центров окраски в широкозонных полупроводниках может быть использован для изучения практически любых центров окраски в любых широкозонных полупроводниках. Впервые показано, что автокорреляционная функция второго порядка для центров окраски в алмазе несет информацию о локальной концентрации дырок вблизи с центром окраски. Впервые продемонстрировано, что на основе центров окраски в алмазе можно создать яркие однофотонные источники с электрической накачкой. Предсказан эффект суперинжекции в полупроводниковых гомоструктурах, который может быть использован для улучшения характеристик различных оптоэлектронных устройств на основе широкозонных, и не только, полупроводников. Приведены ошибки, допущенные в дизайне однофотонных источников с электрической накачкой на основе центров окраски в алмазе, и предложены советы по их исправлению.

Апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертации, докладывались на следующих профильных российских и международных конференциях:

- 59-я Научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 21-26 ноября 2016 (устный доклад);
- 24-th Central European Workshop on Quantum Optics (CEWQO 2017), Копенгаген, Дания, 26-30 Июня 2017 (стендовый доклад);
- 28-th International Conference on Diamond and Related Materials, Гетеборг, Швеция, 3-7 Сентября 2017 (стендовый доклад);
- 60-я Научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 20-25 ноября 2017 (устный доклад);
- 23-rd Hasselt Diamond Workshop, Хасселт, Бельгия, 7-9 Марта 2018 (стендовый доклад);
- 34th International Conference on the Physics of Semiconductors, Монпелье, Франция, 29 Июля - 03 Августа 2018 (два стендовых доклада);
- 61-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 19-25 ноября 2018 (два устных доклада);
- Quantum2019, Турин, Италия, 26 Мая - 01 Июня 2019 (устный доклад);
- 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Севилья, Испания, 8-12 Сентября 2019 (устный доклад);
- Single-Photon Workshop 2019, Милан, Италия, 21 - 25 Октября 2019 (стендовый доклад);

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ. Из них 8 статей в зарубежных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science.

Личный вклад соискателя. Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается соответствием теоретических результатов и результатов численного моделирования, а также соответствием результатов численного моделирования экспериментальным данным, полученным как в работах соискателя, так и в работах других авторов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Она изложена на 95 страницах машинописного текста, включает 42 рисунка и 8 таблиц. Список литературы насчитывает 148 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, указаны ее цели, научная новизна, практическая значимость, структура и объем.

Первая глава диссертации представляет собой аналитический обзор, в котором кратко описаны текущие исследования в области однофотонных источников, работающих при электрической накачке при комнатной температуре. В ней показано, что использование однофотонных источников необходимо для реализации на практике квантовых технологий, а использование источников, которые генерируют помимо однофотонных еще и многофотонные состояния, не позволяет добиться необходимых фундаментальных свойств.

На сегодняшний день наиболее перспективными на роль однофотонных источников выглядят центры окраски в широкозонных полупроводниках, однофотонные свойства которых известны уже более 20 лет. Однако пионерские работы были выполнены при оптической накачке этих излучателей, и впервые возможность генерации одиночных фотонов при электрической накачке была продемонстрирована лишь в 2011 году для NV-центров в алмазе. Скорость однофотонной электролюминесценции (ОЭЛ), т.е. скорость генерации фотонов, при этом была 40 000 фотонов/с [11,12]. В 2015 году была опубликована экспериментальная статья по ОЭЛ центров окраски в карбиде кремния [13]. Скорость генерации фотонов в ней была уже 300 000 фотонов/с, оставаясь при этом на порядок меньше, чем скорость генерации фотонов центрами окраски при оптической накачке. Малое количество работ не давало представлений о перспективах использования центров окраски в схемах с электрической накачкой.

Лишь в 2016 году впервые был предложен механизм генерации одиночных фотонов центрами окраски при электрической накачке [15], который позволял не только объяснить ряд предыдущих экспериментальных результатов, но и имел предсказательную силу. В этой работе было показано, что процесс электролюминесценции центров окраски определяется процессами захвата электронов и дырок на центр окраски, при которых происходит изменение заряда дефекта (рис. 1). При этом, например, для NV-центра испускание фотона происходит из нейтрально-заряженного состояния, а для SiV-центра — из отрицательно-заряженного [15]. Темпы захвата электронов и дырок равны $c_n n$ и $c_p p$, соответственно, где n , p — концентрации электронов и дырок, c_n , c_p — коэффициенты захвата электронов и дырок, которые в большей степени определяются материальными параметрами кристалла, а не свойствами центра окраски. Для NV- и SiV-центра в алмазе $c_n = 1.7 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$, $c_p = 3.9 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре. Таким образом, процесс электролюминесценции определяется концентрациями электронов и дырок

вблизи центра окраски. При этом скорость ОЭЛ определяется следующим выражением:

$$R = \frac{f_{ss}}{\tau_r} \approx \frac{\Phi}{\frac{1}{c_n n} + \frac{1}{c_p p} + \Phi \tau_r}, \quad (1)$$

где τ_r — радиационное время жизни возбужденного состояния, Φ — квантовая эффективность. Поскольку в силу технологических проблем достичь высоких концентраций в алмазе по сравнению с классическими полупроводниками гораздо труднее, в экспериментах скорость ОЭЛ центров окраски в алмазе была ниже, чем, в частности, центров окраски в карбиде кремния [11,13]. Несмотря на технологические трудности, именно алмаз, а не другие широкозонные полупроводники, является привлекательным для создания однофотонных источников. Так как алмаз характеризуется наименьшим электрон-фононным взаимодействием среди всех полупроводников [16], это дает возможность получить узкий спектр излучения на комнатной и даже более высоких температурах, например, используя SiV-центры, что необходимо для генерации неразличимых фотонов, столь необходимых в квантовой оптике.

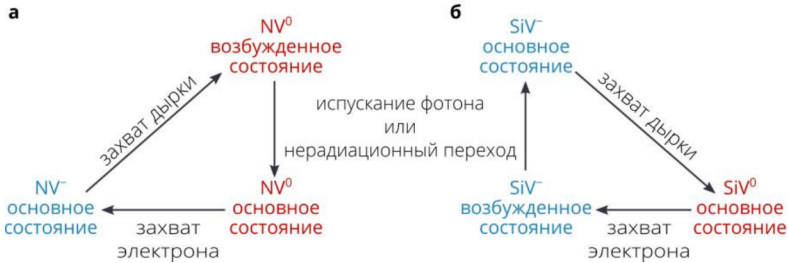


Рис. 1 – Схематичное изображение процесса электролюминесценции в сравнении для NV-центра (а) и SiV-центра (б).

Вторая глава диссертации посвящена изучению динамики излучения NV-центра при электрической накачке. В рамках модели электролюминесценции, описанной в работе [15], было найдено аналитическое выражение для автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(\tau)$.

В экспериментах автокорреляционная функция второго порядка обычно используется лишь для доказательства однофотонности излучения, поскольку для Фоковского состояния с n фотонами $g^{(2)}(0) = 1 - 1/n$. Следовательно, для однофотонного излучения $g^{(2)}(0) = 0$, а для двухфотонного — $g^{(2)}(0) = 0.5$. Поэтому в эксперименте обычно сравнивают $g^{(2)}(0)$ с 0.5. Если $g^{(2)}(0) < 0.5$, то излучение считается

однофотонным. Однако как будет показано дальше, $g^{(2)}$ функция может дать гораздо большую информацию.

Нахождение $g^{(2)}(\tau)$ сводится к задаче нахождения условной вероятности того, что через время τ после испускания единичного фотона произойдет повторное испускание фотона. Данная вероятность пропорциональна населенности возбужденного уровня NV⁰-центра при условии, что при $\tau = 0$ центр окраски находился в основном NV⁰-состоянии. Поскольку времена сбоя фазы сильно меньше характерных времен изменения $g^{(2)}(\tau)$, можно пренебречь когерентностью и записать кинетические уравнения для населенностей уровней NV-центра, решить их с правильными начальными условиями и получить аналитическое выражение для $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = x(\tau)/x(\infty) = 1 - (1 + a) \exp(-|\tau|/\tau_1) + a \exp(-|\tau|/\tau_2), \quad (2)$$

где

$$\tau_{1,2} = 2 \left\{ [1/\tau_{\text{ex}} + c_n n + c_p p + (e_r + e_n + e_p)] \pm \sqrt{[c_n n - c_p p - 1/\tau_{\text{ex}} + (e_n + e_r - e_p)]^2 - 4 [c_p p / \tau_{\text{ex}} - (c_p p e_n + e_r / \tau_{\text{ex}} - e_n e_r)]} \right\}^{-1} \quad (3)$$

и

$$a = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left[\tau_1 - \frac{e_r}{c_n n c_p p + (c_p p + e_n) e_r} \right], \quad (4)$$

где τ_{ex} — полное время жизни возбужденного состояния NV⁰-центра, а e -коэффициенты отвечают за тепловую генерацию с энергетических уровней. Выражение (2) имеет такой же вид, что и выражение для $g^{(2)}$ функции для трехуровневой системы с оптической накачкой. Оно также представлено в виде суммы двух экспонент с некими коэффициентами: одна из них с характеристическим временем τ_1 отвечает за группировку фотонов, другая с характеристическим временем τ_2 — за антигруппировку. Однако природа этих экспоненциальных членов в случае оптической и электрической накачки различна. В обоих случаях $g^{(2)}(\tau)$ зависит от внутренних параметров NV-центра. Но в случае с электрической накачкой $g^{(2)}(\tau)$ также зависит и от скоростей обмена электронами и дырками между центром окраски и зонами проводимости и валентной зоны полупроводника, как видно из выражений (3) и (4). Таким образом, динамика однофотонной эмиссии при электрической накачке определяется концентрациями электронов и дырок в окрестности центра окраски.

Стоит также отметить, что для центров окраски в алмазе τ_{ex} значительно меньше обратных скоростей захвата электронов ($1/c_n n$) и дырок ($1/c_p p$), которые могут быть достигнуты при комнатной температуре [15], что позволяет упростить выражения (2–4):

$$g^{(2)}(\tau) \approx 1 - \exp(-|\tau|/\tau_2), \quad (5)$$

где

$$\tau_2 \approx 1/(c_n n + c_p p) \quad (6)$$

Поскольку в алмазе почти всегда $c_n n \ll c_p p$, то ширина провала $g^{(2)}(\tau)$ в районе $\tau = 0$ будет определяться именно темпом захвата дырок $c_p p$, что можно использовать для определения локальной концентрации дырок вблизи центра окраски. Помимо $g^{(2)}(\tau)$, быстрый процесс захвата дырки на NV^- центр определяет время отклика однофотонного источника на основе NV-центров на электрический импульс, поскольку в равновесии NV-центр, расположенный в i- и n-областях, находится в основном состоянии отрицательно-заряженного центра (рис. 1). Таким образом, необходимое для испускания фотона время определяется именно $1/(c_p p)$, что на порядок меньше, чем $1/(c_p p) + 1/(c_n n) + \tau_{ex}$ — время, необходимое для перезарядки NV-центра.

Чтобы подтвердить построенную модель, формулу для $g^{(2)}(\tau)$ и интерпретировать недавно полученные экспериментальные результаты, в п. 2.4 диссертации проанализирован алмазный p-i-n диод с помещенным в него NV-центром, показанный на рис. 2. Такой диод экспериментально исследовался в работе [12].

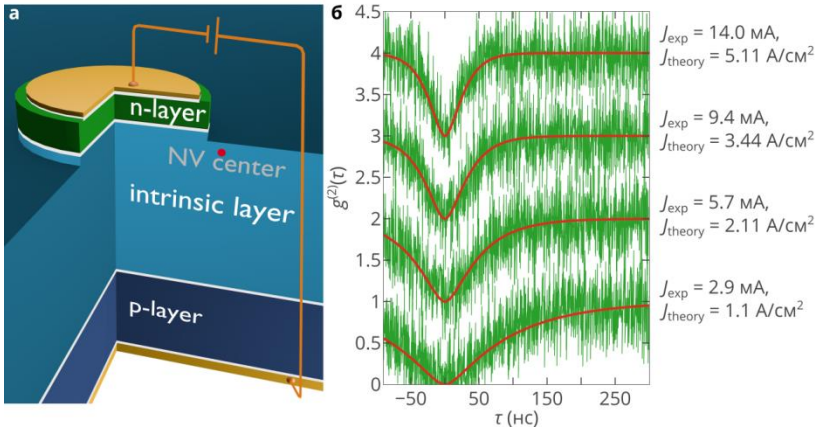


Рис. 2 – (а) Однофотонный источник на основе алмазного p-i-n диода. Белыми линиями показаны границы между областями с разным легированием / разными материалами. NV центр расположен в нелегированном слое. (б) $g^{(2)}$ кривые, извлеченные из эксперимента [12], в которых была сделана поправка на фоновый шум, и из численного моделирования (сплошная линия) для четырех различных токов накачки. Для наглядности каждая группа кривых сдвинута на 1 по вертикальной оси. Экспериментально измеренный ток и соответствующая плотность тока, полученные в результате моделирования, показаны рядом с каждой группой кривых. Квантовая эффективность извлечена из эксперимента и равна 78% в моделировании.

На рис. 2 показаны численно смоделированные и экспериментально измеренные кривые $g^{(2)}(\tau)$ при четырех различных токах накачки. Для экспериментального тока в 2.9 мА плотность тока в моделировании была подобрана таким образом, чтобы достигалось совпадение теоретической и экспериментальной $g^{(2)}$ кривых (рис. 2б). Подобранная плотность тока немного ниже, чем плотность тока в эксперименте из-за того, что точное значение коэффициента компенсации доноров в слое n-типа и подвижности неосновных носителей во всех трех слоях не известны. Тем не менее, наблюдается полное совпадение теоретической и экспериментальной $g^{(2)}$ кривых при увеличении тока накачки в 2 раза (рис. 2в), 3.2 раза (рис. 2г) и 4.8 раза (рис. 2д).

Важно отметить, что полученные результаты свидетельствуют об отсутствии эффекта группировки фотонов, т.е. таких времен задержки τ_b , при которых $g^{(2)}(\tau_b) > 1$, что соответствует тому, что вероятность зафиксировать два фотона с задержкой τ_b выше, чем это диктуется распределением Пуассона. Этот эффект часто можно наблюдать при исследовании NV⁻центров при оптической накачке. Однако экспериментальные результаты по измерению $g^{(2)}(\tau)$ при электрической накачке NV-центров согласуются с нашими результатами. Детальный анализ выражения (2) показывает, что максимальные значения $g^{(2)}(\tau)$ не превышают 1.004 даже при очень высоких плотностях электронов и дырок в окрестности NV-центра.

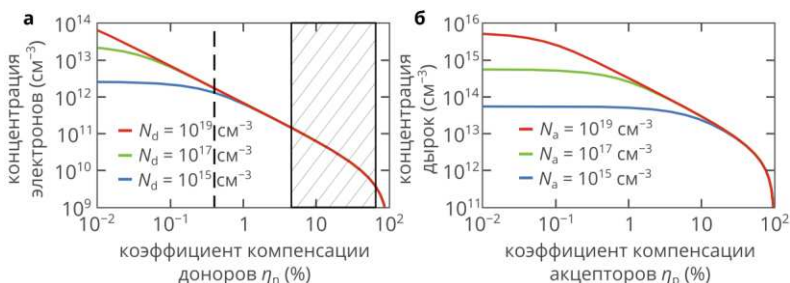


Рис. 3 – (а) Концентрация свободных электронов в алмазе n-типа в зависимости от коэффициента компенсации доноров η_n при разных концентрациях доноров. Заштрихованная зона показывает диапазон η_n , которые типичны для образцов алмазов n-типа, в то время как вертикальная штриховая линия обозначает самый низкий из нам известных коэффициент компенсации доноров $\eta_n = 0.4\%$. (б) Концентрация свободных дырок в алмазе p-типа в зависимости от коэффициента компенсации акцепторов η_p при разных концентрациях доноров.

Третья глава посвящена увеличению яркости однофотонных источников на основе центров окраски в алмазе при электрической

накачке. Времена жизни их возбужденного уровня сильно меньше времени захвата носителей заряда на центр окраски. Поэтому формулу (1) на скорость ОЭЛ можно переписать следующим образом: $R \approx \Phi / ((c_n n)^{-1} + (c_p p)^{-1})$. Следовательно, чем больше концентрация носителей заряда вблизи центра окраски, тем ярче он светит. Однако в алмазе существуют технологические проблемы создания высоких концентраций электронов в n-области в силу высокой энергии активации доноров (~0.6 эВ), которая на порядок выше, чем в кремнии или германии (~0.03 эВ), и неизбежно присутствующих дефектов акцепторного типа, которые компенсируют доноры, из-за чего концентрация электронов в n-области обычно не превышает $n_{\text{eqn}} \approx 6.3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ в равновесии (рис. 3а). При этом концентрация дырок в p-области обычно достигает $p_{\text{eqp}} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3б).

Небезосновательно принято считать, что в p-i-n диодных гомоструктурах концентрация электронов в i-области не превышает концентрацию электронов в n-области, а концентрация дырок в i-области — концентрацию дырок в p-области [17]. Следуя этой логике, можно оценить максимальную скорость однофотонной электролюминесценции как $1 / ((c_n n_{\text{eqn}})^{-1} + (c_p p_{\text{eqp}})^{-1}) \approx 1000$ фотонов/с, что крайне мало для практических применений. Однако в третьей главе диссертации показано, что это ограничение, вызванное пределом легирования, можно обойти при помощи эффекта суперинжекции. При этом полученные результаты могут быть применимы для большинства центров окраски в алмазе, которые имеют нейтральное и отрицательно-заряженное зарядовые состояния и испускают фотоны из одного из них, такие как, например, NV-, SiV- или GeV-центры.

На рис. 4в показано распределение концентрации электронов в алмазном диоде, изображенном на рис. 4а, при разных напряжениях смещения. При напряжениях меньших напряжения открытия диода ($V < \sim 4.5 \text{ В}$) концентрация электронов в n-области равна равновесной концентрации n_{eqn} . При этом концентрация электронов убывает экспоненциально по направлению к p-области и в p-области на несколько порядков ниже, чем n_{eqn} . По мере увеличения напряжения смещения концентрация электронов в i-области диода увеличивается. При напряжении ~4.6 В почти во всей i-области концентрация электронов превышает n_{eqn} . При больших напряжениях концентрация электронов может быть даже больше n_{eqn} . Например, при $V = 6.0 \text{ В}$ она превышает 10^{14} см^{-3} , что на 3 – 4 порядка выше “предела легирования”. Таким образом, в алмазном p-i-n диоде наблюдается эффект суперинжекции, который раньше считался возможным только в гетероструктурах [18,19].

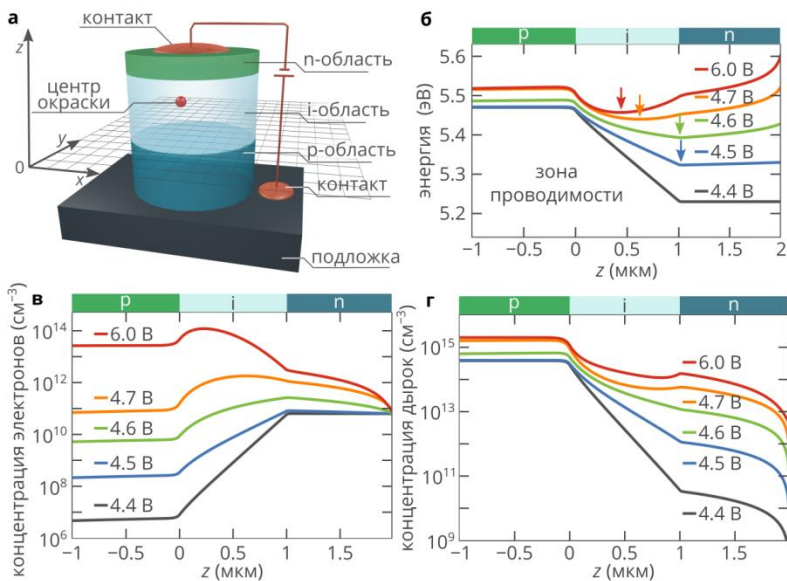


Рис. 4 – (а) Схематичное изображение алмазного р-і-п диода с центром окраски в і-области. (б-г) Край зоны проводимости (E_c , где $E_c = -\varphi$, φ – электростатический потенциал) в зависимости от координаты (б), распределение концентрации электронов (в) и распределение концентрации дырок (г) при разных напряжениях смещения.

В алмазном р-і-п диоде, показанном на рис. 4а, при $V = 4.5$ В появляется небольшая потенциальная яма в і-области, в которой происходит накопление электронов (рис. 4б). По мере увеличения напряжения потенциальная яма смещается в сторону р-области диода, а ее глубина увеличивается (рис. 4б), что отчетливо видно при $V = 4.7$ В и $V = 4.8$ В. При очень высоких напряжениях смещения яма находится в непосредственной близости от р-і перехода.

Причиной образования такой ямы является следующее. При напряжениях смещения выше ~ 4.6 В алмазный р-і-п диод можно разделить на две области. В первой области (р-слой) изгиб зон (т.е. электрическое поле) очень слабый по сравнению с таковым во второй области (і- и п-слои), поскольку плотность свободных носителей в р-слое намного выше, чем в і- и п-слоях (рис. 4б–г). Следовательно, транспорт носителей в р-слой осуществляется в основном за счет диффузии, а не дрейфа, т.е. электронный ток может быть выражен как $J_n = qD_n \nabla n \approx qD_n n / L_n$, где q — элементарный заряд, D_n — коэффициент диффузии электронов, а L_n — диффузионная длина пробега электрона. В то же время, транспорт электронов в і- и п-слоях осуществляется за счет дрейфа, т.е. $J_n = q\mu_n En$, где E — электрическое поле, а μ_n — подвижность электронов. Поскольку

скорость рекомбинации в i-слое относительно низкая из-за низкой концентрации дефектов, электронные токи на p-i и i-n переходах должны быть одного порядка. Таким образом, концентрация электронов на p-i переходе растет пропорционально электрическому полю на i-n переходе. При высоких напряжениях смещения электрическое поле в n-слое настолько велико, что концентрация электронов в p-слое вблизи p-i перехода превышает концентрацию электронов в слое n-типа. Кроме того, градиент электронной плотности $\nabla n = dn/dz$ является положительным на p-i переходе. Следовательно, для обеспечения непрерывности тока в i-области p-i-n диода образуется переходная область с высокой концентрацией электронов, которая превышает таковую как в слоях n-типа, так и в слоях p-типа. Формирование этой переходной области неизбежно сопровождается образованием потенциальной ямы (рис. 4б), поскольку локальное увеличение концентрации электронов сопровождается локальным уменьшением $(E_c - F_n)$ и наоборот (E_c — край зоны проводимости, а F_n — квазиуровень Ферми для электронов).

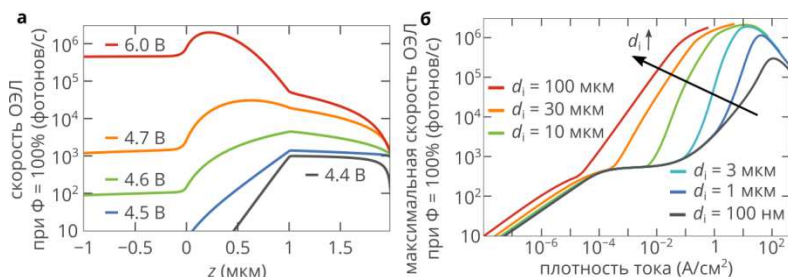


Рис. 5. (а) Зависимость скорости ОЭЛ от положения центра окраски в диоде при разных напряжениях смещения. Квантовая эффективность считалась равной 100%. (б) Максимальная (от положения центра окраски) скорость излучения фотонов R_{max} центра окраски в алмазном p-i-n диоде в зависимости от тока инжекции при различных толщинах i-области диода. Квантовая эффективность предполагается равной 100%.

Увеличение концентрации электронов приводит к тому, что увеличивается скорость ОЭЛ центров окраски, находящихся в области высокой концентрации электронов вблизи p-i перехода (рис. 5). Так, при 100% квантовой эффективности для центров окраски она достигает 3.3×10^6 фотонов/с. Оптимальное положение центра окраски совпадает с дном потенциальной ямы, которое располагается на расстоянии 200 – 500 нм от p-i перехода. А для центров окраски, расположенных рядом с n-i переходом, скорость ОЭЛ в 420 раз меньше, что стало одной из причин того, что в эксперименте с SiV-центрами не удалось получить электролюминесценцию строго одного SiV-центра [20].

В пункте 3.3.3 диссертации показано, что скорость ОЭЛ зависит не только от положения центра окраски в i -области, но и от ее толщины (рис. 56). Чем она больше, тем большую скорость можно получить при меньших токах. Однако очень толстая i -область действует как последовательное сопротивление, которое приводит к напряжениям смещения, превышающим 10 В. Поэтому с практической точки зрения использование умеренных толщин 10 – 20 мкм является наиболее разумным.

Увеличение тока накачки приводит к увеличению концентрации электронов в i -области только при малых и умеренных токах. При очень высоком токе инжекции благодаря относительно низкому удельному сопротивлению алмаза напряжение смещения очень велико, и наблюдается сильный изгиб энергетических зон в областях как n -типа, так и p -типа. В этом случае дрейфовый механизм переноса заряда доминирует над диффузионным во всех областях p - i - n диода, и потенциальная яма в i -области постепенно исчезает, что предотвращает накопление электронов в i -области. Поэтому при высоких токах инжекции максимальная концентрация электронов падает, и как следствие, это приводит к снижению скорости испускания фотонов, что видно из загиба на рис. 5б.

Низкая концентрация носителей заряда в n -области, которую можно достичь легированием, приводит к тому, что в настоящее время электрические контакты к алмазу n -типа обладают сильно бóльшим сопротивлением, чем к алмазу p -типа. Однако плохие контакты не мешают эффекту суперинжекции. В пункте 3.3.5 показано, что вне зависимости от контакта, омический или Шоттки контакт с высотой барьера 2.5 эВ, зависимость максимальной концентрации электронов от тока остается той же самой. Единственный минус плохих контактов заключается в том, что они обладают высоким сопротивлением, а значит, требуются бóльшие напряжения для наблюдения эффекта суперинжекции.

В **четвертой главе** диссертации представлено изучение инжекционных свойств алмазных диодов различного типа с целью использования их для создания однофотонных источников. Исследованы p -(i - p)- n - i - p , p - n - i - p и p - i - n - i - p диоды.

Одной из особенностей суперинжекции в p - i - n диодах является то, что пространственная область, в которой наблюдается высокая концентрация электронов, обладает небольшими размерами, а остальная часть i -области не используется. При этом если уменьшить толщину i -области, область высокой концентрации будет пропорционально уменьшаться, а максимальная концентрация будет сильно падать. В качестве решения данной проблемы предложено использование (i - p) вставок — вставок нелегированного алмаза и алмаза p -типа — в i -область рядом с p -областью p - i - n диода (рис. 6). В п. 4.2 исследован p -(i - p)- n - i - p диод с толщиной i -вставки 400 нм, p -вставки — 200 нм, а толщина

оставшейся *i*-области равнялась $10 - 0.6 \times N$ мкм, где N — число вставок (0, 1, 2, 3, 6). Показано, что в полученных $p-(i-p)_N-i-n$ диодах удается инжектировать электроны в (*i-p*) вставки с концентрациями, превышающими $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, при этом максимальная концентрация электронов в оставшейся *i*-области уменьшается лишь слегка по сравнению с *p-i-n* диодом с шириной *i*-области 10 мкм, даже при $N = 6$. Таким образом, при шести (*i-p*) вставках ширина области с высокой концентрацией электронов увеличивается в 6 раз до 3 мкм по сравнению с *p-i-n* диодом. При этом дырки также инжектируются в область (*i-p*) вставок: концентрация дырок в *i*-вставках превышает $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Более того, концентрации носителей в каждой из вставок примерно одинаковые, а значит, центры окраски, помещенные во вставки, будут показывать одинаковые эмиссионные свойства.

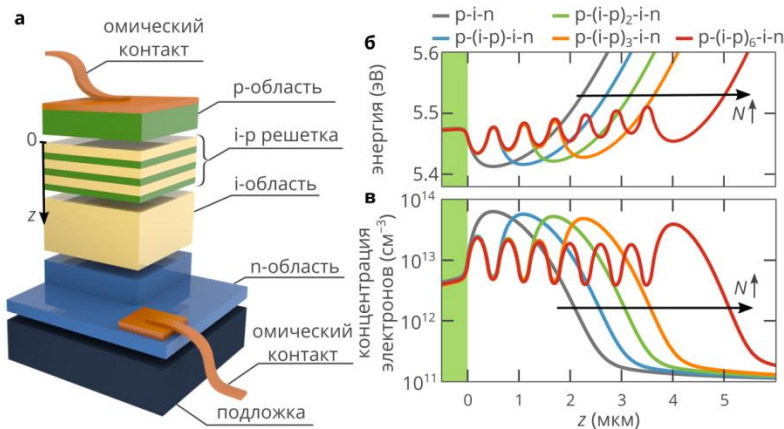


Рис. 6. (а) Схематичное изображение $p-(i-p)_N-i-n$ диода. (б-в) Край зоны проводимости (б) и концентрация электронов (в) в зависимости от координаты для $p-(i-p)_N-i-n$ диодов с $N = 0, 1, 2, 3, 6$.

В пунктах 4.3 и 4.4 исследованы *p-n-i-n* и *p-i-n-i-n* диоды, однако явных преимуществ по сравнению с *p-i-n* диодами найдено не было. В обоих типах диодов наблюдается эффект суперинжекции. В *p-n-i-n* диодах максимальная концентрация электронов меньше, чем в случае с *p-i-n* диодом. При этом накопление электронов происходит во внутренней *n*-области. В то же время, создание центров окраски в легированных областях на настоящий момент не изучено. Более того, присутствие примесей рядом с центром окраски добавляет фоновый шум в экспериментально измеренное излучение. Поэтому *p-n-i-n* диоды не выглядят на настоящий момент перспективными для наблюдения ОЭЛ центров окраски. Несмотря на то, что в *p-i-n-i-n* диодах накопление электронов происходит в нелегированной области, прилегающей к *p*-

области, инжекционные свойства р-і-п-і-п диодов с ширинами внутренних областей d_{i1} , d_{n1} , d_{i2} , соответственно, находятся посередине между свойствами р-і-п диодов с шириной і-области $\max(d_{i1}, d_{n1}, d_{i2})$ и р-і-п диодов с шириной і-области $d_{i1}+d_{n1}+d_{i2}$. Поэтому, принимая во внимание технологические трудности создания р-і-п-і-п диодов по сравнению с р-і-п диодами, их использование в однофотонных источниках не выглядит перспективным.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Разработана теория для качественного и количественного изучения динамики однофотонной электролюминесценции NV-центров в алмазе на основе разработанной ранее модели электролюминесценции этих центров окраски [I, II]. Полученный подход к описанию динамики однофотонной электролюминесценции может быть распространен на другие центры окраски в алмазе и других широкозонных полупроводников [III]. Разработанная теория совместна с численным моделированием транспорта носителей заряда в алмазных р-і-п диодах успешно использовалась для воспроизведения недавних экспериментальных результатов по измерению автокорреляционной функции второго порядка NV-центров в алмазе при электрической накачке.

Показано, что динамика однофотонной эмиссии определяется процессами захвата электронов и дырок, которые обычно значительно медленнее, чем переходы между возбужденным, основным и метастабильным состояниями NV-центра. При этом в алмазе динамика излучения центров окраски определяется быстрым процессом захвата дырок, в то время как медленный процесс захвата электронов отвечает за скорость излучения фотонов при постоянном токе и напряжении. Время жизни возбужденного состояния не оказывает заметного влияния как при низких, так и умеренных токах инжекции. Полученные результаты позволяют извлекать информацию из экспериментально измеренных автокорреляционных функций второго порядка не только в точке $\tau = 0$, но и из формы и характерных времен кривых $g^{(2)}(\tau)$. Из них можно извлечь концентрацию дырок вблизи центра окраски, а если измерить еще скорость излучения фотонов при электрической накачке в стационарном режиме, то можно также извлечь концентрацию электронов. Важно отметить, что скорость захвата дырок также определяет время отклика однофотонного источника с электрической накачкой. В равновесии NV центр находится в основном NV^- состоянии в і или п-области алмазного р-і-п диода и поэтому, время, за которое испускается фотон, определяется вероятностью захвата дырки. Время отклика на два порядка быстрее, чем

время «перезарядки», определяемое процессом захвата электронов, что является преимуществом для получения настоящих однофотонных источников с электрической накачкой по требованию, приводимых в действие короткими электрическими импульсами.

Предсказан и численно продемонстрирован эффект суперинжекции в алмазных р-і-n диодах [IV – VII] вопреки тому, что десятилетиями считалось, что эффект суперинжекции является отличительной чертой только полупроводниковых гетероструктур [18,19] и не может наблюдаться в р-n и р-і-n гомоструктурах. Из-за исключительно высокой энергии активации доноров в алмазе концентрация свободных электронов в области n-типа на 6 – 9 порядков ниже, чем в большинстве полупроводниковых приборов. Кроме того, концентрация дырок в области р-типа примерно на 3 – 5 порядков выше, чем в n-области. Высокая асимметрия между электрическими свойствами областей n- и р-типа в сочетании с низкой концентрацией носителей обеспечивает благоприятные условия для эффекта суперинжекции.

При высоких напряжениях смещения потенциальная яма для электронов формируется в і-области на расстоянии около 200 – 500 нм от р-і перехода, что аналогично эффекту затвора в полевом транзисторе. Концентрация накопленных в потенциальной яме электронов почти на четыре порядка выше равновесного значения в области n-типа диода, и максимум наблюдается в і-области вблизи р-і перехода. Эффект суперинжекции перспективно использовать, например, для разработки однофотонных источников с электрической накачкой на основе центров окраски. Поскольку в биполярных диодах скорость испускания фотонов центром окраски приблизительно пропорциональна концентрации электронов в окрестности центра окраски [15, VIII], увеличение концентрации электронов увеличивает интенсивность однофотонной электролюминесценции более чем на три порядка по сравнению с пределом, обусловленным легированием алмаза донорами. Также, эффект суперинжекции позволяет уменьшить мощность, которую потребляет однофотонный источник, что имеет решающее значение для практического применения.

Изучены инжекционные свойства алмазных р-(і-р)_N-і-n, р-n-і-n и р-і-n-і-n диодов [VII]. В каждом из них, также как и в р-і-n диоде, наблюдается эффект суперинжекции электронов, что может использоваться для увеличения скорости однофотонной электролюминесценции центров окраски, помещенных в область высокой концентрации электронов. Однако наиболее перспективными являются р-(і-р)_N-і-n диоды, которые представляют собой р-і-n диод с і-р решеткой (несколько вставок из нелегированного алмаза и алмаза р-типа) вблизи р-і перехода. В оставшейся і-области такого диода максимальная концентрация электронов практически не изменяется при добавлении еще одной і-р

вставки, а ширина области, где наблюдается максимальная концентрация, лишь незначительно уменьшается. При этом электроны эффективно инжектируются в i-p решетку и создают широкую область с высокой концентрацией электронов. В то же время, концентрация дырок в i-p решетке остается высокой, а значит в данной области наблюдается высокая концентрация обоих носителей заряда, что приводит также к высокой концентрации экситонов. Более того, концентрации электронов и дырок в каждой вставке примерно одинаковые. Следовательно, центры окраски, помещенные в каждую из вставок будут демонстрировать абсолютно одинаковые эмиссионные свойства при электрической накачке. Таким образом, алмазные $p-(i-p)_N-i-p$ диоды могут эффективно использоваться при разработке светоизлучающих устройств.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- I. I.A. Khramtsov, M. Agio, D.Yu. Fedyanin, Dynamics of single-photon emission from electrically pumped color centers // *Phys. Rev. Applied* – 2017. – Vol. 8, no. 2. – P. 024031.
- II. I.A. Khramtsov, M. Agio, D.Yu. Fedyanin, Kinetics of single-photon emission from electrically pumped NV centers in diamond // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – Vol. 1874. – P. 040014.
- III. I.A. Khramtsov, A.A. Vyshnevyy, D.Yu. Fedyanin, Enhancing the brightness of electrically driven single-photon sources using color centers in silicon carbide // *npj Quantum Inf.* – 2018. – Vol. 4, no. 1. – P. 15.
- IV. I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin, Superinjection in single-photon emitting diamond diodes // *Proceedings of the International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices* – 2018. – Vol. 2018-November, no. 8570242. – P. 123-124.
- V. I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin, Superinjection in diamond p-i-n diodes: bright single-photon electroluminescence of color centers beyond the doping limit // *Phys. Rev. Applied* – 2019. – Vol. 12, no. 2. – P. 024013.
- VI. I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin, Superinjection of holes in homojunction diodes based on wide-bandgap semiconductors // *Materials* – 2019. – Vol. 12, no 12. – P. 1972.
- VII. I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin, Superinjection in diamond homojunction P-I-N diodes // *Semicond. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 34, no. 3. – P. 03LT03.
- VIII. K. Bray, D. Yu. Fedyanin, I. A. Khramtsov, M. Bilokur, B. Regan, M. Toth, I. Aharonovich, Electrical excitation and charge-state conversion of silicon vacancy color centres in single crystal diamond membranes // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116, no. 10. – P. 101103.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Giovannetti, S. Lloyd, and L. Maccone, "Advances in quantum metrology," *Nat. Photonics* **5**, 222–229 (2011).
2. P. Kok, W. J. Munro, K. Nemoto, T. C. Ralph, J. P. Dowling, and G. J. Milburn, "Linear optical quantum computing with photonic qubits," *Rev. Mod. Phys.* **79**, 135–174 (2007).
3. C. Kollmitzer and M. Pivk, *Applied Quantum Cryptography* (Springer Science & Business Media, 2010).
4. H.-L. Yin, Y. Fu, Y. Mao, and Z.-B. Chen, "Security of quantum key distribution with multiphoton components," *Sci. Rep.* **6**, 29482 (2016).
5. Y. Zhao, B. Qi, X. Ma, H.-K. Lo, and L. Qian, "Experimental quantum key distribution with decoy states," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 070502 (2006).
6. A. Boretti, L. Rosa, A. Mackie, and S. Castelletto, "Electrically Driven Quantum Light Sources," *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1012–1033 (2015).
7. H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, "Photon Antibunching in Resonance Fluorescence," *Phys. Rev. Lett.* **39**, 691–695 (1977).
8. I. Aharonovich, D. Englund, and M. Toth, "Solid-state single-photon emitters," *Nat. Photonics* **10**, 631–641 (2016).
9. S. Deshpande, T. Frost, A. Hazari, and P. Bhattacharya, "Electrically pumped single-photon emission at room temperature from a single InGaN/GaN quantum dot," *Appl. Phys. Lett.* **105**, 141109 (2014).
10. X. Lin, X. Dai, C. Pu, Y. Deng, Y. Niu, L. Tong, W. Fang, Y. Jin, and X. Peng, "Electrically-driven single-photon sources based on colloidal quantum dots with near-optimal antibunching at room temperature," *Nat. Commun.* **8**, 1132 (2017).
11. A. Lohrmann, S. Pezzagna, I. Dobrinets, P. Spinicelli, V. Jacques, J. -F. Roch, J. Meijer, and A. M. Zaitsev, "Diamond based light-emitting diode for visible single-photon emission at room temperature," *Appl. Phys. Lett.* **99**, 251106 (2011).
12. N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and S. Yamasaki, "Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond," *Nat. Photonics* **6**, 299–303 (2012).
13. A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. J. Karle, A. Gali, S. Prawer, J. C. McCallum, and B. C. Johnson, "Single-photon emitting diode in silicon carbide," *Nat. Commun.* **6**, 7783 (2015).
14. S. Choi, A. M. Berhane, A. Gentle, C. Ton-That, M. R. Phillips, and I. Aharonovich, "Electroluminescence from localized defects in zinc oxide: toward electrically driven single photon sources at room temperature," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 5619–5623 (2015).
15. D. Y. Fedyanin and M. Agio, "Ultrabright single-photon source on diamond with electrical pumping at room and high temperatures," *New J. Phys.* **18**,

073012 (2016).

16. L. S. Pan and D. R. Kania, eds., *Diamond: Electronic Properties and Applications* (Springer US, 1995).
17. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2006).
18. Z. I. Alferov, V. B. Khalfin, and R. F. Kazarinov, "A characteristic feature of injection into heterojunctions," *Sov. Phys. Solid St.* **8**, 2480 (1967).
19. Z. I. Alferov, "Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology," *Rev. Mod. Phys.* **73**, 767 (2001).
20. A. M. Berhane, S. Choi, H. Kato, T. Makino, N. Mizuochi, S. Yamasaki, and I. Aharonovich, "Electrical excitation of silicon-vacancy centers in single crystal diamond," *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171102 (2015).