

УДК 535.37, 546.26-162

## ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК И ИЗОЛИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

В. С. Седов<sup>1</sup>, И. И. Власов<sup>1</sup>, В. Г. Ральченко<sup>1</sup>, А. А. Хомич<sup>1</sup>, В. И. Конов<sup>1</sup>,  
A. G. Fabbri<sup>2</sup>, G. Conte<sup>2</sup>

*В настоящей работе предложен и реализован способ контролируемого легирования алмаза, заключающийся во введении в камеру CVD реактора твердотельного источника кремния. Такой подход опробован при росте алмазных пленок и изолированных нанокристаллитов на различных подложках: кремниевой, молибденовой, сапфировой, медной и кварцевой. Развиваемый в статье подход к легированию наноалмазов кремнием в процессе их CVD синтеза является перспективным для создания стабильных высокоэффективных люминесцирующих наноалмазов.*

**Ключевые слова:** наноалмаз, легирование, фотолюминесценция, центры окраски, CVD метод.

Синтетический алмаз, содержащий оптически-активные дефекты (центры окраски), является перспективным материалом для использования в качестве источника одиночных фотонов в квантово-информационных технологиях [1], а также в качестве люминесцентных маркеров в биомедицине [2]. До сих пор основные усилия исследователей были направлены на изучение отрицательно заряженных дефектов, состоящих из замещающего атома азота и вакансии в соседнем узле алмазной решетки (так называемых  $(N-V)^-$  центров), которые дают в спектре фотолюминесценции (ФЛ) ярко выраженную бесфононную линию (БФЛ) на длине волны 637 нм и смещенную в красную область спектра интенсивную фононную полосу, связанную с сильным электрон-фононным взаимодействием [3]. Другими известными центрами окраски, позволяющими получать ин-

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vlasov@nsc.gpi.ru.

<sup>2</sup> Department of Physics, University Roma Tre, Rome, Italy.

тенсивную ФЛ в алмазе, являются дефекты кремний-вакансия (Si-V) с БФЛ на 738 нм и никелевые дефекты с БФЛ на 802 нм. Особенностью этих двух типов дефектов является слабое электрон-фононное взаимодействие [2, 4].

Si-V дефекты (атом Si встраивается между двумя вакантными узлами решетки) характеризуются высокостабильной и узкополосной люминесценцией с квантовым выходом  $\sim 10\%$  при комнатной температуре, что делает их перспективными для применения в качестве люминесцентных биомаркеров при условии достаточно малого размера легированных кремнием алмазных наночастиц. Численное моделирование [5] предсказывает высокую термодинамическую стабильность Si-V дефектов не только для объемного кристалла алмаза, но и для алмазных наночастиц  $< 10$  нм, что было подтверждено экспериментально в работе [2]. Атомы кремния, внедряясь в решетку алмаза, стимулируют образование вакансий в соседних узлах. Таким образом, Si-V центры образуются непосредственно при легировании алмаза кремнием. На сегодняшний день актуальной задачей является разработка контролируемых методов легирования синтетических алмазов кремнием.

В данной работе мы осуществили легирование кремнием *in situ*, в процессе роста алмаза методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в микроволновой плазме с использованием пластин поликристаллического кремния в качестве источника легирующей примеси. В качестве материалов подложки для осаждения алмазных пленок и частиц были использованы кремний, медь, молибден, кварц и сапфир.

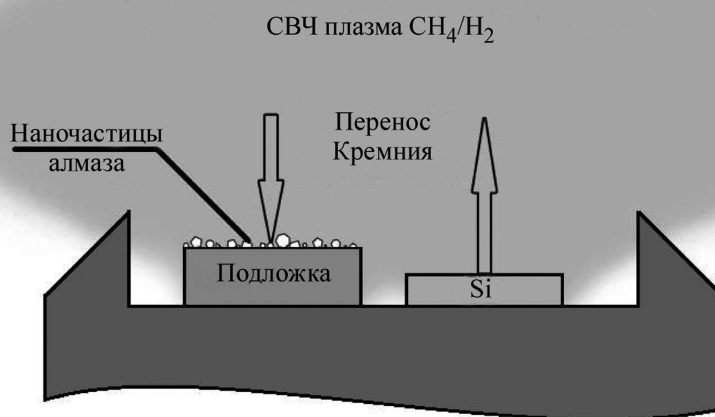


Рис. 1: Схема расположения подложки для роста алмаза и легирующей кремниевой пластины в СВЧ плазме CVD реактора.

Засев подложек с площадью поверхности  $1 \text{ см}^2$  осуществлялся путем их ультразвуковой обработки (30 мин) в суспензии алмазного порошка MD50 (Tomei Diamond Inc, средний размер частиц около 50 нм) в изопропиловом спирте. Концентрация порошка в суспензии была достаточно низкой (около 0.04 мг/мл), чтобы в процессе роста избежать раннего образования сплошной алмазной пленки. Рост алмаза осуществлялся в СВЧ плазме в плазмохимическом реакторе УПСА-100 (2.45 ГГц), в газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  [7] при концентрации метана 4%, общем расходе газа  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  500 станд.см<sup>3</sup>/мин, давлении в камере 87 Торр и СВЧ мощности 2.35 кВт. Для легирования алмаза кремнием на расстоянии 10 мм от ростовой подложки помещались одна или несколько пластин кремния размером  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ мм}^3$  (рис. 1). Отсутствие центров нуклеации (например, частиц наноалмаза) на поверхности кремниевых пластин исключало образование на них алмазных пленок. Образующийся в плазме атомарный водород производил эффективное травление этих пластин, обеспечивая поступление кремния в газовую смесь реактора. Далее часть этого кремния из газа встраивалась в решетку разрастающихся алмазных кристаллитов, образуя Si-V центры. Температура подложек во время роста поддерживалась на уровне  $850 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура пластин кремния –  $750 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Время роста составляло 3 минуты для получения отдельных изолированных алмазных наночастиц и 3 часа для получения сплошных пленок.

Данным методом на кремниевой подложке была выращена алмазная пленка толщиной 4.2 мкм с характерным поперечным размером кристаллитов 2 мкм (рис. 2). Для непрерывного легирования алмаза кремнием в процессе синтеза четыре кремниевых пластины размещались по периметру рядом с подложкой, на которой осуществлялся рост пленки. Распределение кремния по толщине пленки измерялось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS), с использованием установки TOF.SIMS-5 (рис. 3(a)). Концентрация Si практически не меняется от ростовой поверхности пленки до глубины примерно 2.8 мкм, ниже которой вплоть до границы раздела пленка/подложка происходит резкий рост концентрации кремния, который характеризуется двумя различными участками на кривой распределения концентрации кремния. На первом участке происходит резкое увеличение концентрации Si более чем на два порядка, на втором – на расстоянии примерно 1 мкм от подложки кривая концентрации кремния снова выходит на плато. Резкий скачок концентрации кремния может быть объяснен эффектом “внутреннего” легирования пленки кремнием, т.е. легированием алмаза из ростовой кремниевой подложки на начальном этапе синтеза, когда часть подложки подвергается воздействию атомарного водорода, образующегося в СВЧ плазме, до тех

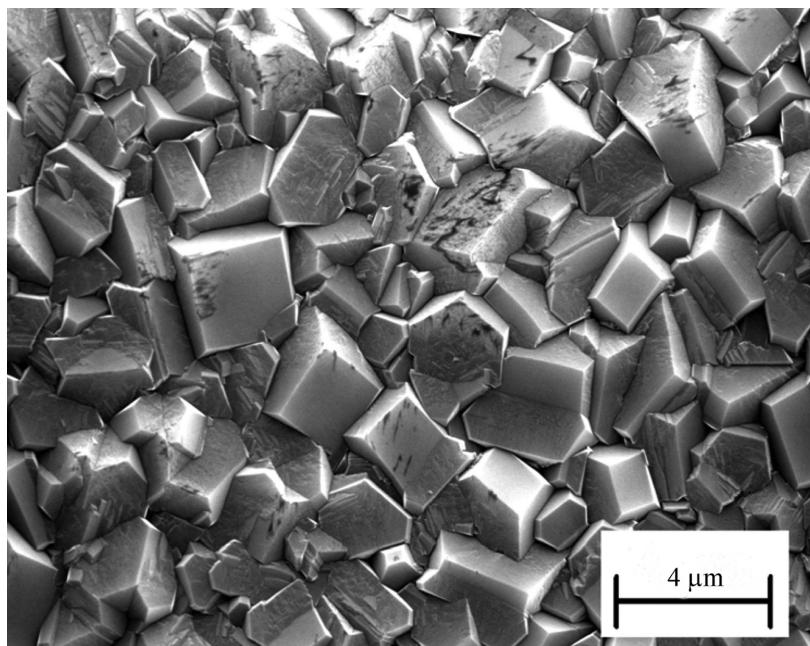


Рис. 2: Изображение в растровом электронном микроскопе ростовой поверхности алмазной пленки толщиной 4.2 мкм, осажденной на кремниевую подложку.

пор, пока подложка полностью не покрывается сплошной алмазной пленкой. Таким образом, профиль концентрации Si по глубине пленки представляет собой суперпозицию неравномерного и неконтролируемого “внутреннего” легирования и равномерного легирования от внешнего источника, причем при использовании подложки из кремния первое вносит подавляющий вклад в общее содержание кремния в алмазе.

Наличие различных углеродных фаз и эффективность образования Si-V центров в исследуемых образцах определялись с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и люминесценции на установке LABRAM HR-800 с использованием возбуждающего излучения  $\text{Ar}^+$  лазера на длине волны 488 нм. Спектрометр работал в микрорежиме, т.е. для возбуждения КР и люминесценции лазерный луч фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 1–2 мкм. В спектре КР алмазной пленки, выращенной на Si подложке, наблюдается характерный для алмаза пик на смещенной частоте  $1332 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3(б), вставка). Линия в спектре люминесценции на длине волны 738 связана с люминесценцией Si-V центров в пленке (рис. 3(б)).

Для оценки эффективности внешнего легирования алмазных пленок кремнием на подложках из Mo были выращены две аналогичные алмазные пленки, разница в условиях осаждения которых состояла лишь в том, что первая пленка была синтезирована без

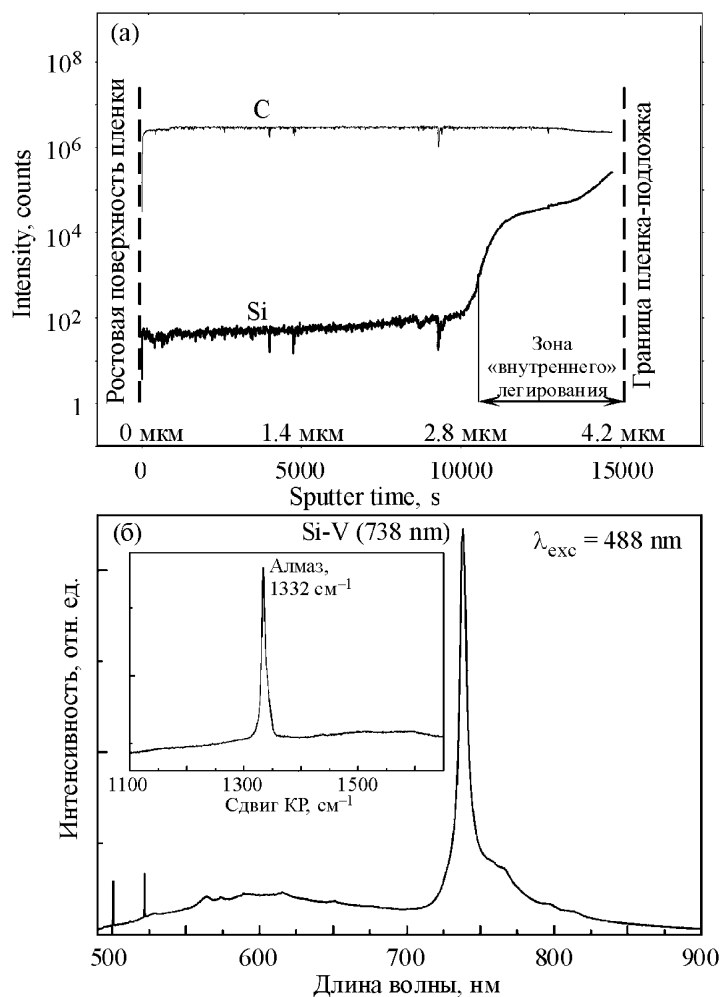


Рис. 3: (а) Распределение по глубине алмазной пленки концентраций кремния и углерода, измеренных методом SIMS в относительных единицах, общее время распыления анализируемого участка пленки толщиной 4.2 мкм – 250 мин, скорость распыления – 17 нм/мин; (б) спектры ФЛ и КР (вставка) этой пленки, измеренные при возбуждении лазерным излучением на длине волны 488 нм в нормальных условиях.

источников кремния в СВЧ реакторе, а во время роста второй в камеру была помещена незасеянная пластина кремния. В спектре ФЛ пленки, синтезированной в условиях внешнего легирования, наблюдается интенсивная линия Si-V центров (рис. 4). В спектре ФЛ номинально нелегированной пленки наблюдается значительно более слабая Si-V линия. Ее наличие может быть объяснено попаданием в плазму остаточного кремния со стенок камеры.

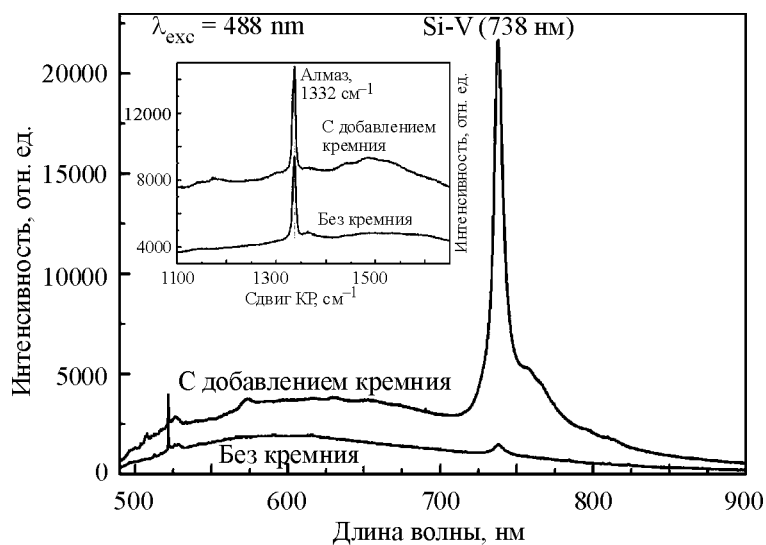


Рис. 4: Спектры ФЛ и КР алмазных пленок (толщина 3 мкм), осажденных в присутствии легирующей пластины кремния и без нее на подложках из Мо.

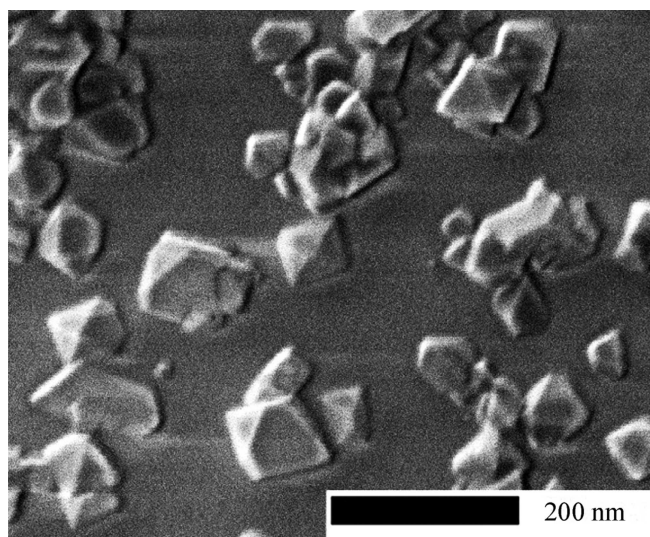


Рис. 5: Изображение в растровом электронном микроскопе изолированных алмазных наночастиц, выращенных на сапфировой подложке.

Изолированные частицы алмаза с характерным размером  $\approx 100$  нм были получены при использовании трехминутного времени осаждения (скорость роста 10–20 нм/мин). В качестве источника легирующей примеси использовались одиночные пластины кремния. Полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) изображение таких нанокристаллов алмаза, выращенных на сапфировой подложке, представлены

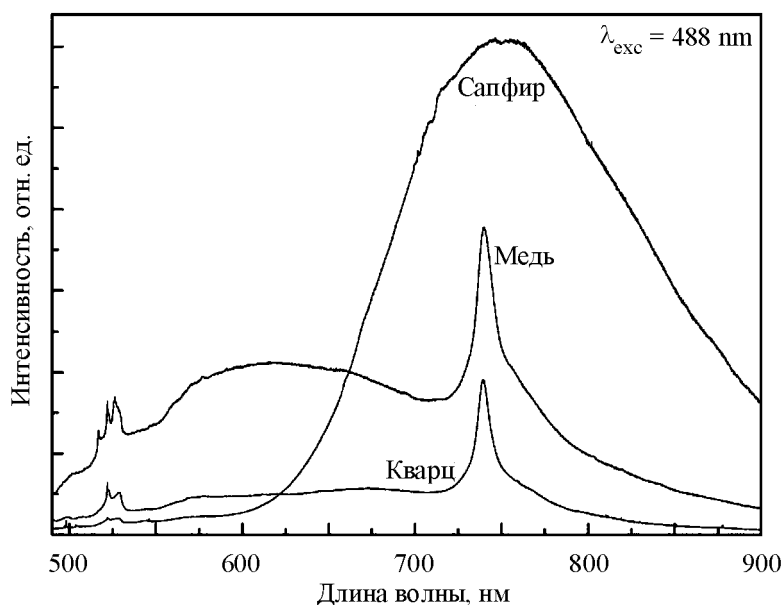


Рис. 6: Спектры люминесценции легированных кремнием изолированных алмазных наночастиц, выращенных на кварцевой, медной и сапфировой подложках. Узкие линии на длине волны 738 нм в спектрах наноалмазов, выращенных на кварцевой и медной подложках связаны с люминесценцией Si-V центров, широкая полоса в диапазоне 700–850 нм в спектре образца на сапфировой подложке связана с люминесценцией подложки.

на рис. 5. Суммарные спектры КР и фотолюминесценции для изолированных наночастиц алмаза, осажденных на медную, сапфировую и кварцевую подложки показаны на рис. 6. Наблюдаемые линии КР в диапазоне 515–530 нм являются характерными для CVD наноалмазов. Линия ФЛ Si-V центров на длине волны 738 нм доминирует в спектрах люминесценции наноалмазов, осажденных на медной и кварцевой подложках, в то время как для наноалмазов на сапфировой подложке Si-V сигнал не наблюдается.

Нормированная интенсивность люминесценции Si-V центров ( $\beta$ ) определялась как отношение интегральной интенсивности линии 738 нм к интегральной интенсивности алмазной линии КР для 4 образцов, а именно: для двух алмазных пленок на подложках из Mo и Si, и двух массивов изолированных наночастиц алмаза на подложках из Cu и кварца. Значения  $\beta$ , пропорциональные сигналам ФЛ из единицы объема алмаза, отличались для этих образцов не более чем в 1.6 раза. Отметим, что для пленки на Si подложке, содержащей значительно большее количество кремния, чем в остальных образцах, нормированная интенсивность люминесценции практически не отличалась от

значений  $\beta$ , измеренных для алмазов, выросших в условиях внешнего легирования. Отсюда следует, что эффективность образования Si-V центров в CVD алмазе при внешнем легировании кремнием значительно выше, чем при “внутреннем”.

В заключение отметим, что в настоящей работе было осуществлено легирование пленок и изолированных нанокристаллитов CVD алмаза кремнием с использованием твердотельного источника примеси. Внешнее легирование осуществляется равномерно по толщине синтезируемого алмаза и является значительно более эффективным для получения интенсивной ФЛ Si-V центров, чем “внутреннее” легирование. Подход является перспективным для контролируемого формирования Si-V центров в наноалмазах и последующего применения их в качестве люминесцентных биомаркеров.

Авторы благодарят доктора Satoru Hosomi (Tomei Diamond Co., Ltd.) за предоставление наноалмазного порошка MD50 для исследований. Работа была проведена при поддержке Министерства образования и науки РФ, Государственный контракт № П925.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] F. Jelezko, J. Wrachtrup, Phys. Status Solidi A **203**(13), 3307 (2006).
- [2] I. I. Vlasov, A. S. Barnard, V. G. Ralchenko, et al., Adv. Mater. **21**, 808 (2009).
- [3] J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, et al., Nano Lett. **7**(11), 3433 (2007).
- [4] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, et al., New J. Phys. **6**, 98 (2004).
- [5] A. Barnard, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, J. Mater. Chem. **19**, 360 (2009).
- [6] I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, in Defects and Diffusion in Ceramics, An Annual Retrospective VI', Defects and Diffusion Forum, **226-228**, 61 (2004).
- [7] V. G. Ralchenko, A. V. Saveliev, A. F. Popovich, et al., Russian Microelectronics **35**, 205 (2006).

Поступила в редакцию 6 сентября 2011 г.