

УДК 535.37, 546.26-162

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ Si-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ, ВЫРАЩЕННЫХ В СВЧ-ПЛАЗМЕ В СМЕСЯХ МЕТАН–ВОДОРОД–СИЛАН

В. С. Седов^{1,2}, В. Г. Ральченко^{1,2}, И. И. Власов¹, Ю. И. Калиниченко³,
А. А. Хомич¹, С. С. Савин³, В. И. Конов^{1,2}

Исследованы процессы синтеза легированных кремнием микрокристаллических алмазных пленок на подложках AlN и Si в СВЧ-плазме в смесях “метан–водород–силан”. Показано, что зависимость интенсивности линии фотолюминесценции (ФЛ) центров кремний-вакансия в алмазе ($\lambda = 738$ нм) от содержания силана в газовой смеси проходит через максимум: при концентрациях 0.1% SiH_4/CH_4 для подложек Si и 0.6% SiH_4/CH_4 для подложек нитрида алюминия. Установлено, что такое немонотонное изменение интенсивности ФЛ с увеличением содержания силана имеет место, несмотря на неизменность скорости роста алмазной пленки, её структуры и фазового состава в исследованном диапазоне концентраций силана 0–0.9% SiH_4/CH_4 .

Ключевые слова: алмаз, поликристаллические пленки, легирование, силан, 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], в качестве люминесцентных маркеров в биомедицинских технологиях [2, 3], а также в качестве сцинтилляторов для рентгеновского излучения [4]. Такими центрами окраски, позволяющими получать ин-

¹ ИОФРАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sedovvadim@yandex.ru.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

³ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 119454 Россия, Москва, Проспект Вернадского, 78.

тенсивную фотолюминесценцию в алмазе, являются дефекты кремний-вакансия (Si-V) с положением бесфононной линии люминесценции (БФЛ) на длине волны 738 нм. Особенностью структур кремний-вакансия (атом Si встраивается между двумя вакантными узлами решетки) является слабое электрон-фононное взаимодействие [2, 3], и, как следствие, Si-V дефекты характеризуются высокостабильной и узкополосной люминесценцией с квантовым выходом $\sim 10\%$ при комнатной температуре. 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 работах [2] и [3]. Атомы кремния, внедряясь в решетку алмаза, стимулируют образование вакансий в соседних узлах. Таким образом, Si-V центры эффективно образуются непосредственно при легировании алмаза кремнием. На сегодняшний день актуальной задачей является поиск контролируемого и эффективного метода легирования синтетических алмазов кремнием.

Существует несколько подходов к получению алмаза, содержащего Si-V центры. Один из них – ионная имплантация атомов кремния в “чистый” алмаз. Такой метод сопряжен с образованием дефектов в структуре алмаза, которые практически невозможно до конца удалить отжигом. Другой подход заключается в введении Si в процессе синтеза алмаза. Так, в работе [5] нами были выращены из газовой фазы алмазные наночастицы и пленки алмаза, легированные кремнием, с использованием в качестве источника легирующей примеси пластин монокристаллического кремния, подверженного травлению водородной плазмой, в ходе которого нарабатывались радикалы силана SiH_x .

В данной работе реализовано легирование кремнием тонких алмазных пленок за счет добавления в СВЧ-плазму с исходной метан-водородной реакционной смесью относительно малых долей SiH_4 , что является более контролируемым методом, не приносящим в плазму побочных химических элементов, помимо Si, H и C. Подобное легирование из SiH_4 ранее было продемонстрировано для роста поликристаллических алмазных пленок на подложках кремния в реакторе с “горячей нитью” [7] и для синтеза отдельных алмазных наночастиц на подложках кремния и сапфира осаждением в СВЧ-плазме [8]. Однако в указанных работах не было изучено влияние силана на сам процесс синтеза алмаза, а именно на изменение химического состава плазмы и, как следствие, на скорость роста алмаза. Также не был рассмотрен вопрос о сравнении вкладов в легирование от силана и самолегирования от самой кремниевой подложки, причем последний может быть не только существенным, но и доминирующим. В настоящей работе мы синтезировали поликристаллические алмазные пленки одинаковой

толщины (1 мкм) на подложках Si и AlN с добавлением в прекурсорную смесь $\text{CH}_4\text{-H}_2$ силана с концентрациями до 0.9% SiH_4/CH_4 , исследовали ФЛ от образующихся центров Si-V и наблюдали сильно нелинейную, с максимумом, зависимость интенсивности ФЛ от концентрации вводимого SiH_4 .

В качестве подложек для осаждения алмазных поликристаллических пленок использовались полированные пластины кремния и нитрида алюминия с размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм. Подложки подвергались ультразвуковой обработке в суспензиях наноалмазных порошков (диаметр частиц 20 нм) – “засеву”, в результате которого на поверхности подложки образовывался слой алмазных зародышей с плотностью $10^9 - 10^{10}$ частиц на кв.см. Синтез алмазных пленок производился в СВЧ-плазме в плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт), в газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ при общем расходе газа 500 станд.см³/мин, давлении в камере 76 Торр и СВЧ-мощности 3.0 кВт. Силан поступал в камеру, будучи разбавлен с частью водорода до концентрации 0.34% SiH_4/H_2 , основной же поток H_2 подавался по отдельному каналу. Концентрация метана по отношению к водороду CH_4/H_2 поддерживалась постоянной (6%).

Итоговая концентрация силана в камере по отношению к метану (SiH_4/CH_4) варьировалась от 0 до 0.9%, или до 0.05% по отношению к полному потоку газовой смеси. Чистота используемых газов составляла 99.9999% для H_2 , 99.995% для CH_4 и 99.9995% для SiH_4/H_2 .

Толщина пленки измерялась в процессе синтеза методом лазерной интерферометрии [9], заключающимся в измерении осцилляции интенсивности отраженного от системы пленка-подложка луча полупроводникового лазера с длиной волны 655 нм. Из динамики изменения толщины пленки вычислялась скорость роста алмазной пленки, которая составляла 1.5 ± 0.15 мкм в час и не зависела от доли силана в реакционной смеси. Толщина всех синтезированных пленок составляла 1000 ± 50 нм.

Типичная структура поверхности пленок, наблюдаемая в растровом электронном микроскопе MIRA3 TESCAN, представлена на рис. 1. Поверхность сильно шероховатая, так как сформирована хорошо ограниченными, разориентированными кристаллитами размером порядка 1 мкм. Эта структура алмазной пленки практически не зависела от концентрации силана в газовой смеси в исследованном диапазоне при синтезе.

Наличие различных углеродных фаз и эффективность образования Si-V центров в исследуемых образцах определялись с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и люминесценции (ФЛ) на установке LABRAM HR-800 с использованием возбуждающего излучения Ar^+ лазера на длине волны 473 нм. Спектрометр работал

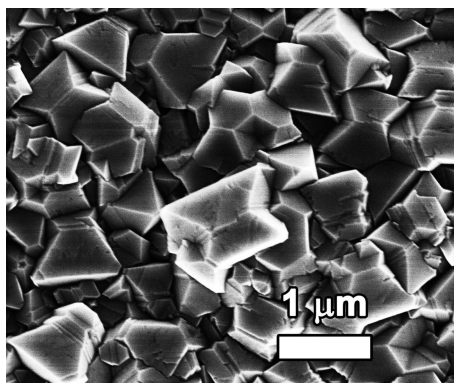


Рис. 1: Изображение РЭМ алмазной пленки, синтезированной на подложке AlN при концентрации 0.6% SiH₄/CH₄.

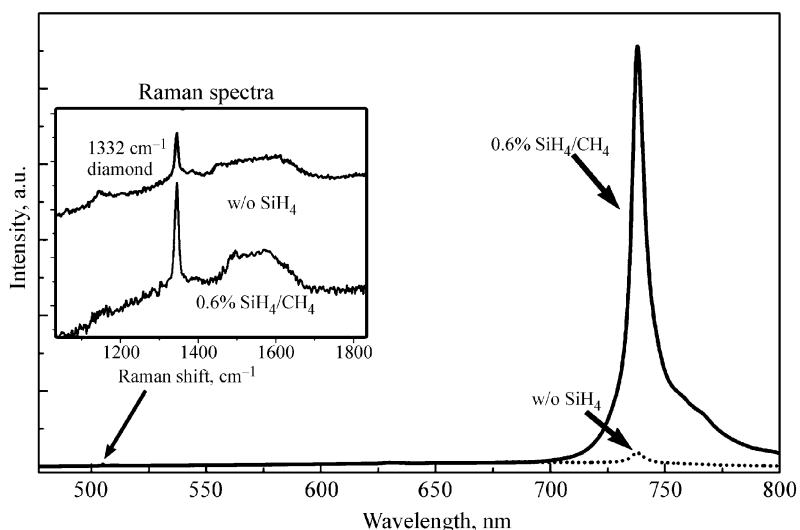


Рис. 2: Спектры ФЛ и КР (вставка) пленок, синтезированных на подложках AlN без добавления силана в газовую смесь (пунктиром) и с добавлением 0.6% SiH₄/CH₄ (сплошная линия).

в режиме микрозонда, лазерный луч фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 1 мкм. В спектре КР синтезированных пленок наблюдается характерный для алмаза узкий пик на смещенной частоте 1332 см⁻¹ (рис. 2, вставка). Широкая полоса в области 1440–1640 см⁻¹ обусловлена небольшой примесью аморфного углерода и трансполиацетилена, которые преимущественно локализованы на границах зерен. В спектре люминесценции линия на длине волны 738 нм связана с эмиссией Si-V центров в пленке (рис. 2). Без добавки силана в плазму присутствует лишь слабый пик от Si-V,

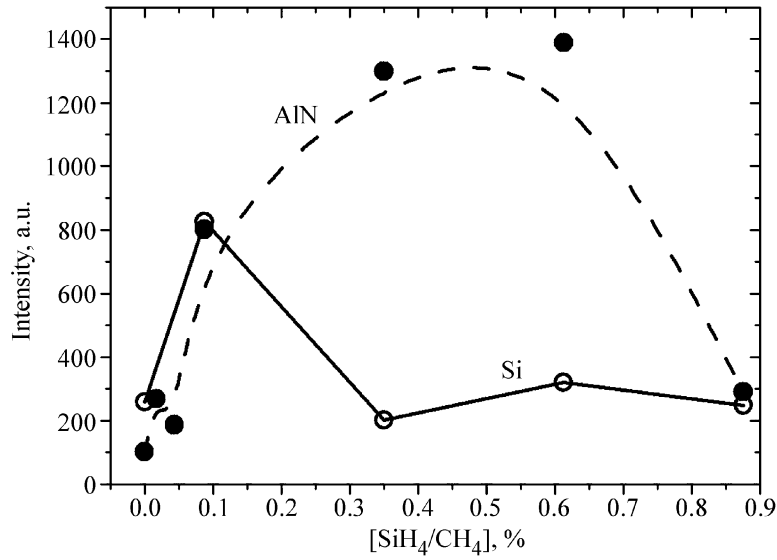


Рис. 3: Зависимости интенсивности ФЛ Si-V центров алмазных пленок на подложках Si и AlN от концентрации силана в газовой смеси.

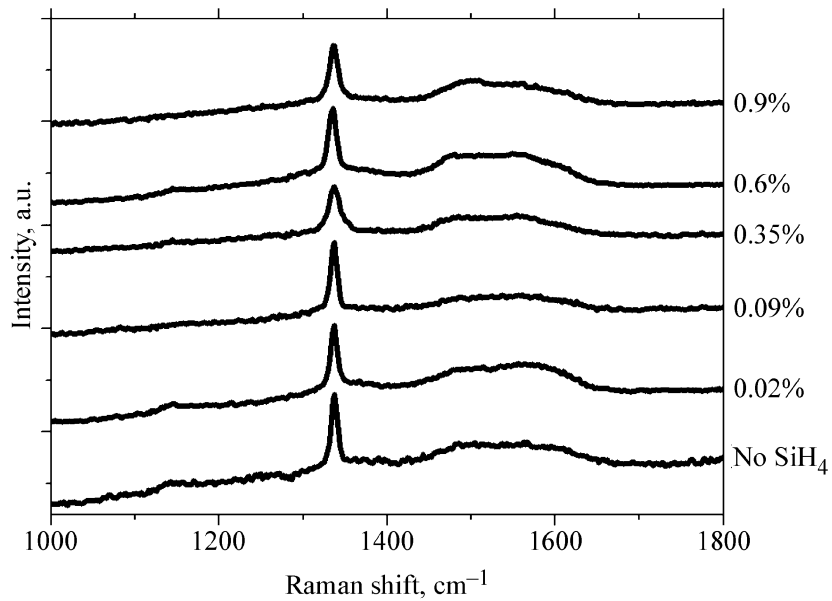


Рис. 4: Спектры КР алмазных пленок, синтезированных на подложках AlN с добавлением силана в реакционную газовую смесь CH₄-H₂ (для каждого спектра указана концентрация SiH₄/CH₄). Спектры нормированы на интегральную интенсивность (площадь под пиком) алмазной линии 1332⁻¹.

обусловленный поступлением Si от загрязнений кремнием стенок и элементов конструкции камеры, это паразитный эффект. При подаче в камеру 0.6% SiH₄/CH₄ появляется на два порядка более мощный, узкий пик от Si-V (полная ширина на уровне половинной амплитуды 7.5 нм).

Зависимости интенсивности ФЛ Si-V центров (амплитуды линии 738 нм) от концентрации силана в газе для пленок на подложках Si и AlN представлены на рис. 3.

В случае подложек AlN с увеличением содержания SiH₄ интенсивность линии 738 нм сначала растет, достигает максимума в области ~0.6% SiH₄/CH₄, и далее резко снижается в 6 раз при 0.9% SiH₄/CH₄.

Для пленок на подложках Si заметная люминесценция Si-V центров наблюдается даже без использования силана – источником кремния является сама подложка (механизм самолегирования через травление подложки атомарным водородом). Введение малых порций силана (~0.1% SiH₄/CH₄) приводит к усилению интенсивности ФЛ Si-V центров, при этом достигается максимум, примерно вдвое ниже максимума, отмеченного для пленок на подложке AlN, когда силан был единственным поставщиком кремния. Дальнейшее увеличение концентрации силана до 0.9% приводит к снижению интенсивности ФЛ до уровня, характерного для самолегирования (0% SiH₄).

Наблюдаемое немонотонное поведение ФЛ в зависимости от добавки SiH₄ согласуется с данными для синтеза алмаза методом “горячей нити” [7], где подобный максимум объясняется концентрационным тушением люминесценции. С другой стороны, полученное нами положение максимума не согласуется с данными работы [8], в которой максимум соответствовал концентрации 0.08% SiH₄/CH₄; при этом снижение люминесценции сопровождалось резким увеличением пиков *sp*² фазы (аморфного углерода) в спектре КР пленки. Объяснением может быть различие газовых смесей для ввода малых концентраций силана в реакцию. В нашей работе была использована смесь SiH₄/H₂, не привносящая новых элементов в реакцию. Авторы [8], в свою очередь использовали смесь 1% SiH₄/Ar. Таким образом, относительные концентрации аргона в реакционной смеси были сопоставимы с концентрацией метана, что само по себе оказывало влияние на структуру алмазных частиц, а именно на соотношение алмазной и графитовой фаз. К другим подобным примерам влияния на структуру алмаза сторонних элементов, вносимых при добавлении содержащих Si газов, можно отнести работу [10], в которой в качестве источника примеси использовался газ тетраэтоксисилан (TEOS). Увеличение концентраций примесного газа также приводило к увеличению доли *sp*² фазы и уменьшению размеров алмазных зерен. Наша работа не выявила зна-

чительного влияния добавок “чистого” силана в реакционную смесь на скорость роста, качество и структуру синтезируемого поликристаллического алмаза. Так, увеличение концентрации силана до 0.9% SiH₄/CH₄ не приводило к значительным изменениям доли аморфного углерода (а-С) в алмазе, т.е. отношения sp^2/sp^3 фаз, о чем судили по отношению площадей под широкой полосой а-С (1440–1640 см⁻¹) и узким пиком алмаза (1332 см⁻¹) в спектре КР алмазной пленки (рис. 4). Это свидетельствует об отсутствии принципиального влияния малых (< 0.05%) добавок силана на базовый процесс CVD-роста алмаза.

Таким образом, показано, что интенсивность линии ФЛ центров Si-V ($\lambda = 738$ нм) в микрокристаллических алмазных пленках, осажденных на подложках AlN из СВЧ-плазмы в смеси CH₄-H₂ с добавкой силана SiH₄, растет с увеличением концентрации силана немонотонно. Максимум ФЛ достигается при относительно малых добавках SiH₄ (0.6% SiH₄/CH₄), и при еще более низких концентрациях (0.1% SiH₄/CH₄) в случае подложек Si, которые сами являются дополнительным источником примеси Si. Установлено, что снижение интенсивности ФЛ при избыточном легировании кремнием не связано с образованием аморфного углерода в алмазе, однако это не исключает возможного образования других дефектов, например, точечных, влияющих на выход ФЛ.

Работа была проведена при поддержке гранта РФФИ № 14-02-31772-мол_а, гранта Президента РФ №1729.2012.5, а также Программы ОФН РАН II.5 “Физика новых материалов и структур”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Neu, M. Agio, C. Becher, Opt. Express **20**, 19956 (2012).
- [2] I. I. Vlasov et al., Adv. Mater. **21**, 808 (2009).
- [3] I. I. Vlasov et al., Nature Nanotech. **9**, 54 (2014).
- [4] T. Kudo et al., Rev. Sci. Instrum. **77**, 123105 (2006).
- [5] A. Barnard, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, J. Mater. Chem. **19**, 360 (2009).
- [6] В. С. Седов, И. И. Власов, В. Г. Ральченко и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **38**(10), 14 (2011).
- [7] D. V. Musale et al., Diam. Relat. Mater. **11**, 75 (2002).
- [8] S. A. Grudinkin et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 062001 (2012).
- [9] A. A. Smolin, V. G. Ralchenko, et al., Appl. Phys. Lett. **62**, 3449 (1993).
- [10] Y. Cui et al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China **23**, 2962 (2013).

Поступила в редакцию 1 сентября 2014 г.