

## СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ МИКРОСТОЛБЧАТЫХ АЛМАЗНЫХ ФОТОЭМИТТЕРОВ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ КРЕМНИЙ-ВАКАНСИЯ

Д. Н. Совык<sup>1,2</sup>, В. А. Шершулин<sup>1,3</sup>, В. Г. Ральченко<sup>1,2</sup>, А. А. Хомич<sup>1</sup>,  
М. С. Комленок<sup>1,2</sup>, В. В. Воробьёв<sup>4</sup>, И. И. Власов<sup>1,2</sup>, А. В. Акимов<sup>5</sup>,  
В. Г. Переверзев<sup>1,2</sup>, В. И. Конов<sup>1,2</sup>

*Реализован метод эпитаксиального выращивания локализованных источников фотолюминесценции в виде упорядоченных микростолбчатых алмазных структур с центрами окраски кремний-вакансия (SiV). Процесс основан на осаждении алмаза в СВЧ плазме в смесях  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$  в микроколодцах в кремниевой маске на монокристаллической алмазной подложке, причём сама маска Si служит источником легирования кремнием. Зарегистрирована сильная фотолюминесценция SiV центров на длине волны 738 нм, пространственное распределение свечения полностью совпадает с расположением синтезированных структур.*

**Ключевые слова:** алмаз, осаждение из газовой фазы, легирование кремнием, центр окраски кремний-вакансия, фотолюминесценция.

Интерес к исследованиям центров окраски в алмазе, таких как азот-вакансия (NV), кремний-вакансия (SiV), никель-вакансия (NE8) и хром-вакансия резко возрос в последние годы ввиду возможности использовать их в качестве однофотонных эмиттеров в квантовой информатике [1], а также в случае наночастиц алмаза, как ярких оптических биомаркеров [2]. Наиболее изучен NV центр (азот в узле алмазной решетки и

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sovyk@nsc.gpi.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

<sup>3</sup> НИУ МИЭТ, 124498 Россия, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5.

<sup>4</sup> МФТИ, 141700 Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

<sup>5</sup> Российский квантовый центр, 143025 Россия, Московская обл., Одинцовский р-н, дер. Сколково, ул. Новая, 100а.

вакансия в соседнем узле) с пиком фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны 637 нм, но и другие центры окраски имеют свои преимущества. Так, у SiV центра, для которого бесфонная линия (БФЛ) расположена на 738 нм, ширина пика [2] и время затухания ФЛ на порядок меньше, чем у NV [3], что, возможно, ускорит квантовые вычисления. Для усиления фотоэмиссии могут применяться разнообразные подходы: от использования поверхностных плазмонов [4] и метаматериалов [5] до внедрения центров окраски в оптические резонаторы [6] и создание алмазных наноколонн [7]. В последнем случае свет сосредотачивается в колонне благодаря полному внутреннему отражению от стенок, что увеличивает долю излучаемых фотонов по нормали к поверхности и облегчает их обнаружение оптикой. Обычно для изготовления фотоэмиттеров используют ионную имплантацию  $N^+$  или  $Si^+$  [8] и последующее ионное (плазменное) травление через маску участков алмазной подложки. Формирование локализованных источников ФЛ можно серьёзно упростить, если микро- и наностолбчатые структуры создавать прямым выращиванием (а не “обстругиванием” алмазной подложки), причем легирование проводить в процессе роста [9]. В настоящей работе этот подход использован для синтеза из газовой фазы (методом CVD – chemical vapor deposition) периодических массивов легированных кремнием алмазных трехмерных структур с встроенными SiV центрами и исследована их фотолюминесценция.

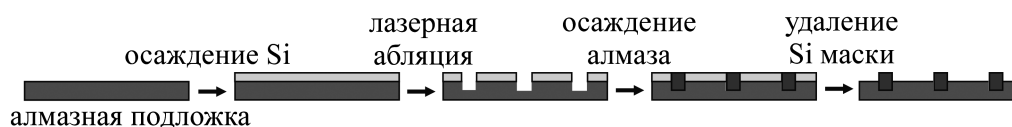


Рис. 1: Схема изготовления алмазных микростолбиков с SiV центрами.

Схема процесса получения алмазных столбиков показана на рис. 1. На первом этапе на подложку из монокристаллического алмаза типа Ib в виде пластины размерами  $4 \times 4 \times 0.6$  мм с ориентацией основной грани (100), синтезированную методом высоких давлений (НРНТ-алмаз), наносили маску – слой аморфного кремния (a-Si) толщиной 600 нм.

Химическое осаждение кремния из газовой фазы проводили при следующих условиях: температура  $300^\circ\text{C}$ , расход смеси  $SiH_4/H_2$  20/480  $\text{см}^3/\text{мин}$ , давление 40 Торр, время осаждения 3 часа. Далее в маске Si формировали сквозные микроотверстия методом лазерной абляции с помощью Ti: сапфирового фемтосекундного лазера (“Spectra-Physics”,  $\tau = 110$  фс,  $\lambda = 400$  нм), фокусируя луч в пятно диаметром  $\approx 1$  мкм на поверхности образца. При плотности энергии в импульсе лазерного излучения  $0.3$  Дж/см<sup>2</sup> для об-

разования одного сквозного отверстия в маске требовалось 300 импульсов. Массив периодических отверстий получали перемещением образца трансляционным столиком на величину периода 10 мкм. Затем проводилось осаждение алмаза в СВЧ плазме в смеси  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  в установке плазмохимического синтеза “ARDIS-100” при следующих условиях: давление газов 120 Торр, расход метана 20  $\text{см}^3/\text{мин}$ , расход водорода 480  $\text{см}^3/\text{мин}$ , температура подложки 750 °С, СВЧ мощность 2.37 кВт, время осаждения до 25 мин. Гомоэпитаксиальный рост алмаза начинался на алмазной подложке на дне “колодцев” в кремниевой маске, боковой рост ограничен стенками “колодцев”. На поверхности же маски Si осаждения алмаза не происходило ввиду отсутствия центров его кристаллизации, таким образом поверхность маски всё время подвергалась воздействию атомарного водорода плазмы с образованием радикалов силана  $\text{SiH}_x$  – прекурсора допанта Si, т.е. маска служила одновременно и темплатом, и источником легирования. После осаждения маску удаляли в смеси  $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1:9 по объёму), чтобы освободить из-под неё массив выращенных микростолбиков.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света и ФЛ массива фотоэмиттеров регистрировали на спектрометре “LabRAM HR800” (“HORIBA”) в конфокальной конфигурации при возбуждении спектров излучением  $\text{Ar}^+$  лазера на длине волны 488 нм, сфокусированным в пятно 1.5 мкм. Рельеф поверхности образцов снимали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) “JSM 6510LV” (“JEOL”). Распределение по поверхности SiV центров и время затухания ФЛ изучали с помощью конфокального люминесцентного микроскопа, соединённого с интерферометром Хэнбери–Брауна–Твисса [10]. Для возбуждения ФЛ использовали непрерывный диодный лазер (“Coherent Inc.”,  $\lambda = 532$  нм) при съёмке пространственной карты ФЛ и импульсный диодный лазер (“PICO Quant”,  $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 60$  пс, частота 80 МГц) при съёмке времени затухания ФЛ от одиночного столбика. Сигнал ФЛ детектировался лавинным фотодиодом (PerkinElmer SPCM-AQRH-14-F) в направлении отраженного луча. Время затухания определялось с помощью цифрового осциллографа. Из всего спектра ФЛ узкополосным фильтром (730–750 нм) выделяли полосу вокруг линии SiV. Сканирование по плоскости образца производилось с помощью пьезоэлектрического трансляционного столика. Пространственное разрешение люминесцентного микроскопа с использованием масляной иммерсионной оптики составляло около 300 нм.

Массив сквозных отверстий в Si маске показан на рис. 2(а), а на рис. 2((б), (в)) – изображения РЭМ после роста алмазных столбиков в течение 19 мин и удаления маски. Высота их цилиндрической части определяется толщиной маски – 600 нм, диаметр

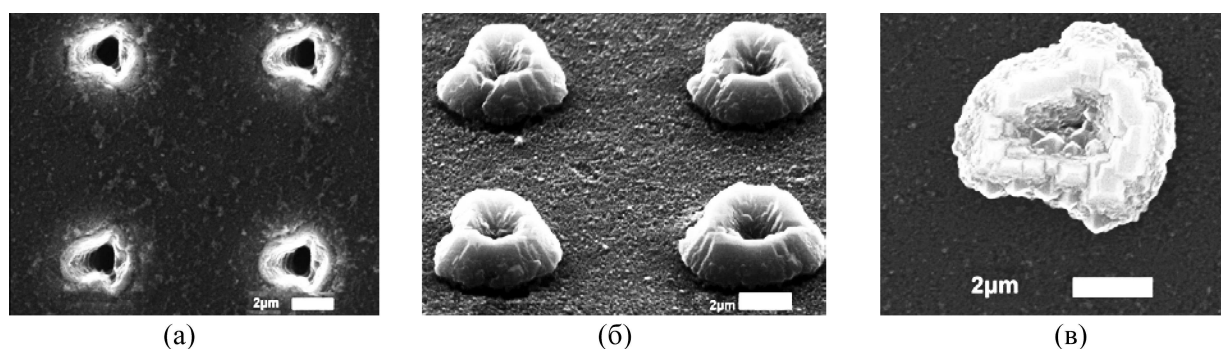


Рис. 2: РЭМ фотографии отверстий в маске Si (а) и алмазных столбиков, проросших сквозь отверстия, съёмка под углом  $45^\circ$  (б) и по нормали (в).

же ( $\approx 5$  мкм) превышает диаметр отверстий в маске из-за бокового роста алмаза после выхода из “колодца”. По измерениям на оптическом профилометре “NewView 5000” (“Zygo”), высота столбиков 2.2 мкм – то есть над Si маской алмаз вырос ещё на 1.6 мкм, и аспектное отношение высоты к ширине столбиков составило 0.4.

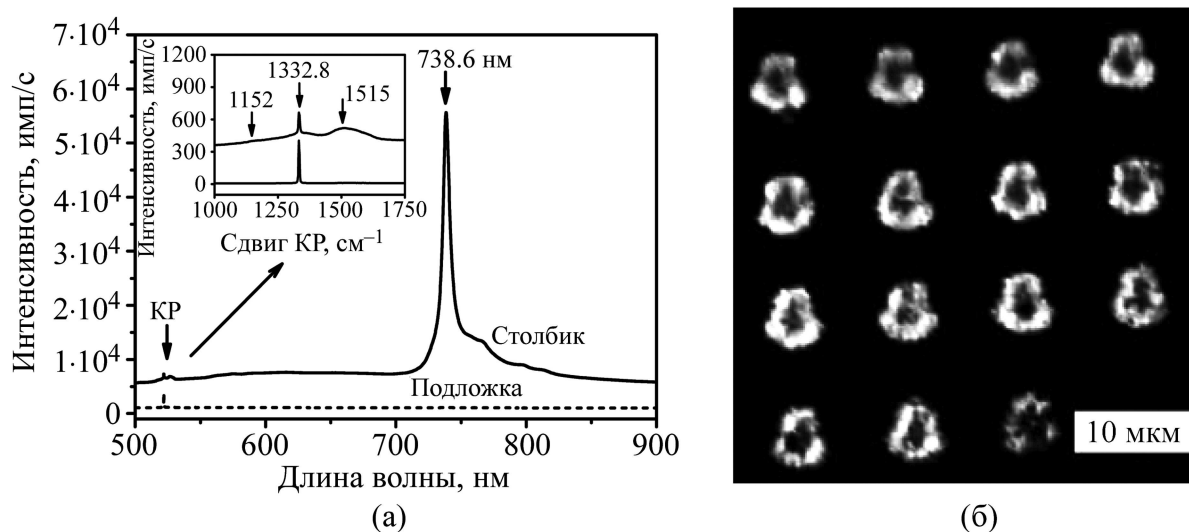


Рис. 3: Спектры ФЛ от отдельного легированного алмазного столбика (верхняя линия) и нелегированной алмазной подложки между столбиками (нижняя линия) после удаления Si маски (а), и распределение ФЛ микро­столбиков при наблюдении в люминесцентном микроскопе (б).

И микро­столбики, и подложку характеризует сильная линия комбинационного КР алмаза на частоте  $1332.8$   $\text{см}^{-1}$ , при этом их спектры ФЛ (рис. 3(а)) сильно отличаются.

Интенсивный пик ФЛ от SiV центров с БФЛ на длине волны 738.6 нм регистрируется для микростолбиков, но отсутствует в спектрах ФЛ от алмазной подложки в зоне вне столбиков, подтверждая пространственную локализацию легирования. Интенсивность ФЛ SiV центров в 70 раз выше, чем интенсивность линии КР алмаза; а ширина на полувысоте линии ФЛ составляет 6 нм, что типично для легированного кремнием CVD алмаза [11].

Карта свечения массива микростолбиков (рис. 3(б)) выявила сильную ФЛ центров SiV в границах столбиков с высоким контрастом между ними и плоской алмазной подложкой. Форма и размеры люминесцирующих областей полностью совпадают с изображением столбиков в РЭМ (рис. 2(в)). Эмиссия слабее из центральной части из-за специфической вулканообразной формы столбиков с минимальной толщиной в центре, что вызвано недостатками процесса лазерной абляции маски, а именно формированием кратера в подложке на дне колодца.

Из измерения кинетики ФЛ найдено, что время затухания ФЛ SiV центров  $\tau$ , составляет  $0.76 \pm 0.15$  нс, что в целом находится в согласии с литературными данными для различных видов алмаза и методов легирования. Так, при ионной имплантации кремния [8] в монокристаллы природного алмаза типа IIa  $\tau = 1.2$  нс, при легировании алмаза во время химического осаждения из газовой фазы  $\tau = 1.1$  нс для отдельных наночастиц [12] и  $\tau = 1.3$  нс для газофазного легирования монокристаллической плёнки [11]. Очевидно, концентрация SiV центров в объеме синтезированных в нашей работе структур слишком велика для реализации однофотонных источников. Для снижения концентрации кремния в алмазе можно было бы использовать, например, двуслойные маски с очень тонким слоем кремния или маски без кремния при управляемом легировании [13] из газовой фазы из силана ( $\text{SiH}_4$ ). Другой путь – уменьшение диаметра столбиков до субмикронных масштабов. Наши предварительные эксперименты показали, что, используя для вскрытия окон в маске Si сфокусированный ионный пучок, удастся выращивать легированные монокристалльные алмазные столбики диаметром 400 нм с аспектным отношением  $> 2.0$ .

Авторы благодарят К.Н. Тукмакова за осаждение плёнок аморфного кремния, Е.В. Заведеева за измерения на оптическом профилометре, В.Ю. Юрова за помощь в обработке карт ФЛ, А.Ф. Поповича за помощь в приготовлении образцов. РЭМ анализ образцов выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 14-02-31787-мол\_а, и Отделением физических наук РАН в рамках Программы фундаментальных исследований “Физика новых материалов и структур”, проект В31.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, et al., Rep. Prog. Phys. **74**, 076501 (2011).
- [2] I. Vlasov, A. S. Barnard, V. G. Ralchenko, et al., Adv. Mater. **21**, 808 (2009).
- [3] T. Muller, C. Nepp, B. Pingault, et al., Nat. Commun. **5**, 3328 (2014).
- [4] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, et al., Nature **450**, 402 (2007).
- [5] M. Y. Shalaginov, S. Ishii, J. Liu, et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 173114 (2013).
- [6] A. Faraon, C. Santori, Z. Huang, et al., New J. Phys. **15**, 0125010 (2013).
- [7] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, et al., Nat. Nanotechnol. **5**, 195 (2010).
- [8] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard, J. Phys. B **39**, 37 (2006).
- [9] I. Aharonovich, J. C. Lee, A. P. Magyar, et al., Laser Photon. Rev. **7**, L61 (2013).
- [10] M. Leifgen, T. Schröder, F. Gädeke, et al., New J. Phys. **16**, 023021 (2014).
- [11] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, et al., Phys. Rev. B **50**, 14554 (1994).
- [12] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, et al., New J. Phys. **13**, 025012 (2011).
- [13] S. A. Grudinkin, N. A. Feoktistov, K. V. Bogdanov, et al., Semiconductors **48**, 268 (2014).

Поступила в редакцию 28 октября 2014 г.