

04,08,09

Люминесцентные свойства монокристаллов алмаза пирамидальной формы

© А.М. Алексеев¹, Ф.Т. Туякова^{2,3}, Е.А. Образцова^{3,4}, Е.В. Коростылёв⁵, Д.В. Клинов^{4,6},
К.А. Прусаков⁶, С.А. Малыгин¹, Р.Р. Исмагилов¹, А.Н. Образцов¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Московский технологический университет,
Москва, Россия

³ Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,
Москва, Россия

⁴ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

⁵ Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

⁶ Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины,
Москва, Россия

E-mail: am.alekseev@physics.msu.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2016 г.)

Проведено исследование люминесцентных свойств иглоподобных кристаллов алмаза, полученных путем селективного окисления текстурированных поликристаллических алмазных пленок. Алмазные пленки выращены методом химического газофазного осаждения из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока. Для отдельных иглоподобных кристаллов получены спектры фото- и катодолюминесценции, а также пространственное распределение интенсивности излучения на различных длинах волн. На основании полученных спектральных характеристик сделаны выводы о наличии в их структуре оптически активных дефектов, содержащих примеси азота и кремния, а также о существенном влиянии структурных дефектов на спектры люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00511) и Программы поддержки молодых ученых Президента РФ (грант МК-6201.2014.2).

1. Введение

Алмаз известен своими уникальными оптическими характеристиками, в том числе наличием разнообразных центров окраски, связанных с дефектами кристаллической структуры, в том числе с примесями инородных атомов и вакансиями [1]. Некоторые из таких центров вызывают в настоящее время значительный интерес в связи с перспективой их практического применения в квантовых оптических технологиях и квантовой обработке информации [2,3]. В частности, перспективными для этих целей считаются азотно-вакансионные (NV) центры, которые могут быть использованы для создания на основе алмаза твердотельного квантового бита (кубита) [4]. Также вызывает большой интерес использование таких центров в качестве оптических зондов для локального измерения магнитного [5] и электрического [6] полей или, например, в качестве биомаркеров [7]. Однако для успешного применения алмазных материалов в квантово-оптических приложениях и создания оптических сенсоров необходима высокая степень контролируемости формы, размеров и других параметров отдельных кристаллитов алмаза, а также локализации оптически активных центров в их структуре. Возможность про-

странственной изоляции отдельного люминесцентного центра была продемонстрирована посредством травления монокристаллического алмаза с целью создания на его поверхности наноразмерных структур (метод „сверху вниз“) [8]. Другим способом является самоорганизация (т.е. технология „снизу вверх“) кристаллов алмаза нанометрового размера (наноалмаза) [9]. Тем не менее практическая применимость данных методик остается ограниченной в силу их чрезмерной сложности (особенно при использовании методик „сверху вниз“) и низкой повторяемости результатов (особенно при манипуляциях с наноразмерными кристаллитами в технологиях „снизу вверх“). Алмазные материалы также могут быть получены с помощью газофазного химического осаждения (ГФХО) в виде поликристаллических пленок. Однако получение этим методом материалов, подходящих для квантово-оптических приложений (т.е. получение алмаза высокого качества с небольшой плотностью структурных дефектов и примесей), также требует значительных усилий (см., например, [10]).

Ранее в наших работах была предложена методика производства алмазных монокристаллов пирамидальной (иглоподобной) формы [11,12]. Разработанная технология позволяет контролируемо изменять геометрические

параметры пирамидальных кристаллитов (длина, площадь основания, угол раствора, размер у вершины) в определенном диапазоне. Получаемые кристаллиты имеют высокую степень структурного и геометрического совершенства, так как в процессе их получения наиболее дефектная и разупорядоченная часть исходного материала поликристаллической алмазной пленки полностью удаляется в результате окисления. Возможность применения таких иглоподобных кристаллитов в качестве зондов для сканирующей микроскопии была продемонстрирована ранее (см. [13,14]). В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования фото- и катодолуминесцентных свойств пирамидальных кристаллитов алмаза.

2. Экспериментальные методики

Образцы были получены в результате последовательного проведения процессов ГФХО и селективного окисления [11–13]. С помощью ГФХО-методики получались поликристаллические пленки с (001)-текстурой, состоящие из алмазных кристаллитов микрометрового размера в окружении сильнодефектного (в том числе неалмазного) материала. Пленки выращивались на стандартных кремниевых (001)-подложках путем осаждения из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока [15–18]. Затем полученные пленки подвергались окислению в воздушной атмосфере при температуре 650°C в течение 20 h. Условия ГФХО-процесса, обеспечивающие стабильность тлеющего разряда в плазме и формирование текстурированных алмазных пленок, были найдены ранее: температура подложки 900°C, давление газовой смеси в реакционной камере 9.5 кПа, относительная концентрация компонентов газовой смеси $\text{CH}_4:\text{H}_2=5:95$, напряжение разряда 700 V, плотность тока разряда 0.4 A/cm² [11]. Для облегчения оптических измерений в настоящей работе исследовались кристаллиты большого размера, получаемые при длительности процесса осаждения порядка 160 h. С помощью растровой электронной микроскопии было установлено, что пленки имеют типичную для таких материалов столбчатую структуру, сформированную отдельными алмазными кристаллитами различного размера (вдоль и поперек направления роста). Кристаллиты наибольшего размера простираются на всю толщину пленки и находятся в окружении кристаллов меньшего размера, имеющих аналогичную пирамидальную форму (подробнее см. [12]).

Окисление пленок проводилось в трубчатой печи в воздушной атмосфере при нормальном атмосферном давлении. В ходе окисления наиболее разупорядоченная фаза (кристаллы алмаза малого размера, графитные включения и аморфный углерод) полностью удалялась из состава пленок в результате ее газификации. Оставшаяся часть материала пленки представляла собой порошок белого цвета, состоящий из пирамидальных

алмазных частиц, размер которых соответствовал кристаллитам наибольшего размера, которые были видны на сколе пленки. Полученный порошок наносился на различные подложки (стекло, металл, кремний и т.д.) для дальнейших манипуляций и исследований. Длина кристаллитов, получаемых описанным способом, определяется длительностью ГФХО-процесса и скоростью роста, которая составляет приблизительно 1–1.5 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Для изучения фотолюминесценции полученных алмазных кристаллитов использовалась установка Ntegra Spectra (NT-MDT), позволяющая записывать спектры фотолюминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 473 nm, сфокусированным в пятно диаметром менее 1 μm . Перемещение образца относительно пятна лазерного излучения позволяло получать пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции по поверхности отдельных алмазных кристаллитов.

Исследования катодолуминесцентных свойств проводились с использованием электронного микроскопа Quanta 200 (FEI), снабженного приставкой ChromaCL (Gatan). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 30 kV. С помощью монохроматора OceanOptics USB 4000 и многоканального детектора (CCD-матрица), входящих в состав приставки, производилась регистрация интегрального спектра со всей поверхности отдельного кристаллита. Система регистрации с фотоэлектронным умножителем и оптическими фильтрами использовалась для получения пространственного распределения интенсивности катодолуминесценции в трех диапазонах длин волн: 400–520, 540–660 и 680–800 nm. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Алмазные кристаллиты, исследованные в работе, имели вид четырехгранных пирамид. Вершины пирамид до их отделения примыкают к подложке, а квадратное основание с зеркально-гладкой поверхностью находится на поверхности пленки. Размер поперечного сечения пирамиды возрастает в направлении роста (т.е. от вершины до основания) на протяжении примерно 2/3 ее длины и затем немного уменьшается. Описанная геометрическая форма такого пирамидального алмазного кристаллита хорошо видна на изображениях, представленных на рис. 1, а, которые представляют собой микрофотографии, сделанные с помощью оптического микроскопа системы Ntegra Spectra для трех областей кристаллита: у его вершины, в средней части и у основания. В каждой из этих областей по отдельности производилась регистрация спектров и пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции. Анализ полученных данных позволил построить карты распределения интенсивности фотолюминесценции (в различных спектральных областях) по поверхности изучаемых кристал-

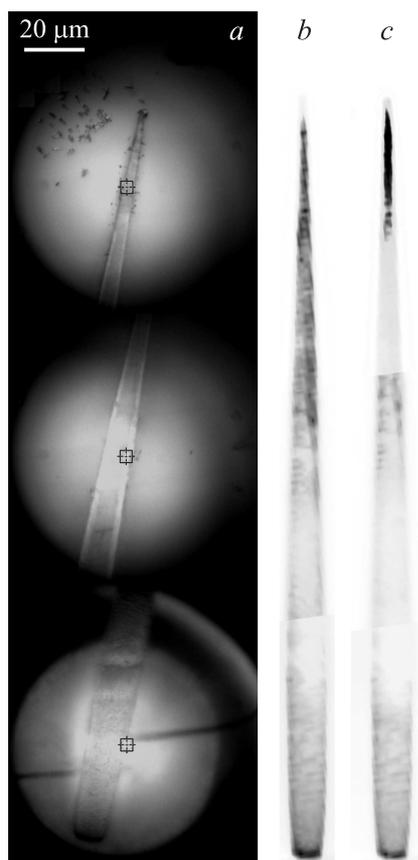


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа системы Ntegra Spectra для областей около вершины алмазной иглы (сверху), в ее середине (в центре) и у основания (снизу), маркерные отметки на изображениях примерно соответствуют размеру лазерного пятна (*a*), и картины распределения интенсивности фотолюминесценции алмазного кристаллита, полученные „сшиванием“ распределений, зарегистрированных отдельно для трех областей, соответствующих изображениям, приведенным на части *a*, для спектральных диапазонов 570–580 (*b*) и 730–770 нм (*c*). Интенсивность фотолюминесценции пропорциональна плотности темных пикселей на изображении.

литов. Примеры таких карт представлены на рис. 1, *b* и *c* для спектральных диапазонов 570–580 и 730–770 нм соответственно. Эти изображения являются результатом объединения („сшивания“) карт, полученных отдельно для трех областей кристаллита (у вершины, в средней части и у основания), соответствующих микрофотографиям на рис. 1, *a*.

Карты пространственного распределения люминесценции показывают, что источники излучения распределены по всему алмазному кристаллиту. Тем не менее наблюдается явное различие в распределениях интенсивности для различных длин волн: в то время как для диапазона длин волн 570–580 нм распределение достаточно однородно, для диапазона длин волн 730–770 нм наблюдается неравномерное распределение

с максимальной интенсивностью свечения у вершины пирамидального кристаллита. Результаты исследования спектров фотолюминесценции представлены на рис. 2 также для различных областей пирамидального кристаллита: у его вершины (кривая 1), в средней части (кривая 2) и у основания (кривая 3). Представленные на рис. 2 спектральные кривые нормированы на интенсивность линии на длине волны 575 нм. Спектральные зависимости также указывают на различия в распределении интенсивностей разных линий фотолюминесценции: если люминесценцию на длине волны около 575 нм можно считать равномерной по всему кристаллиту, то люминесценция на длине волны около 738 нм имеет явно выраженный максимум в распределении, полученном у вершины пирамидального кристаллита.

Согласно литературным данным, группа линий люминесценции в диапазоне от 570 до 600 нм связана с наличием в алмазе азотно-вакансионных центров (NV) и состоит из бесфонной линии с пиком при 575 нм и ее фонных повторений. Наиболее вероятной причиной появления азотно-вакансионных центров окраски в структуре алмазных кристаллов является наличие азота в составе газовой смеси, используемой в ходе ГФХО-процесса. Неконтролируемое проникновение азота в реакционную камеру, вероятно, является результатом технического несовершенства системы герметизации, поскольку используемые газы (водород и метан) имеют очень высокую степень очистки (не менее 99.9999%). Данное обстоятельство является одной из наиболее распространенных проблем при синтезе алмаза различными методами [2]. Устранение этой проблемы требует значительных технических усилий и использования сверхчистых материалов [2,4,8].

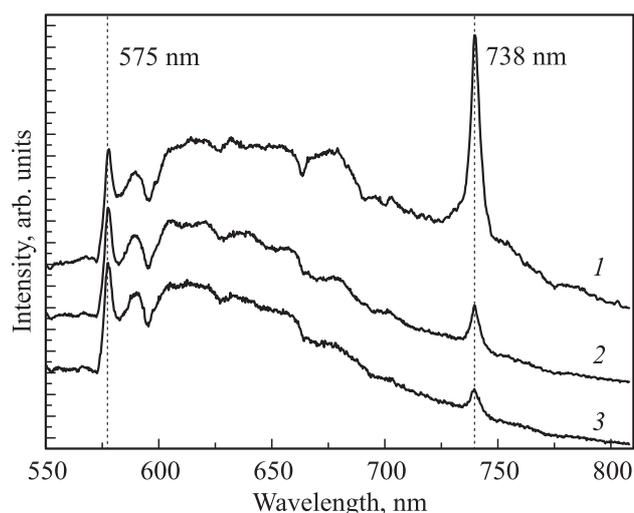


Рис. 2. Спектральные характеристики излучаемого света, измеренные в трех областях иглоподобного кристаллита, обозначенных на рис. 1, *a*. Спектры получены для областей вблизи кончика (1), в середине (2) и у основания (3) пирамидального алмазного кристаллита. Кривые нормированы по интенсивности бесфонной линии NV⁰.

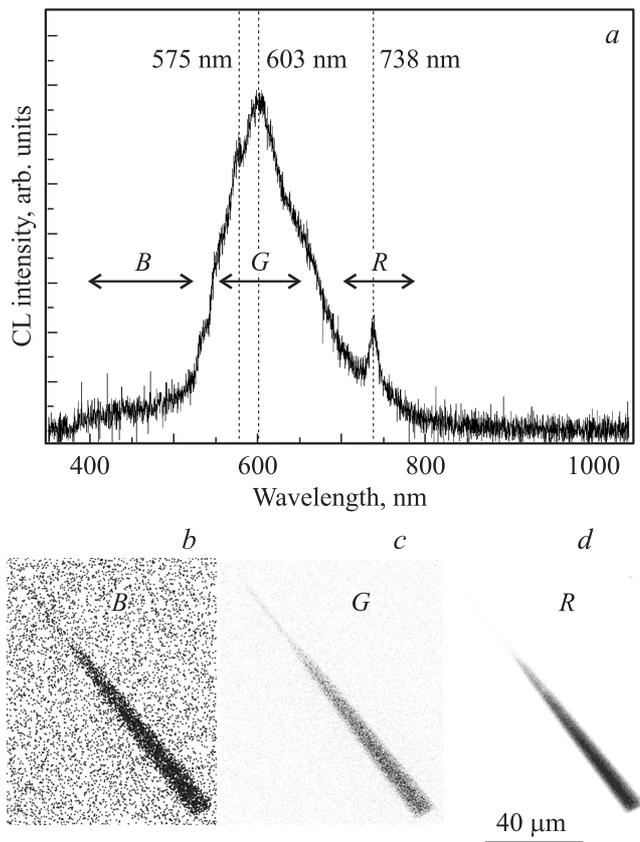


Рис. 3. *a*) Типичный спектр катодолуминесценции, измеренный для отдельного алмазного кристаллита при ускоряющем напряжении электронного пучка 30 kV с использованием оптического спектрометра с CCD-детектором. Указано положение основных линий с пиками на длине волны 575 nm (бесфононная линия NV^0), 603 nm и 738 nm (SiV). *b*) Распределение интенсивности катодолуминесценции в алмазном кристаллите в диапазоне длин волн 400–520 nm (диапазон *B*). *c*) Распределение интенсивности катодолуминесценции в алмазном кристаллите в диапазоне длин волн 540–660 nm (диапазон *G*). *d*) Распределение интенсивности катодолуминесценции в алмазном кристаллите в диапазоне длин волн 680–800 nm (диапазон *R*). В нижней части рисунка показана единая для всех изображений масштабная метка. Положение диапазонов *R*, *G*, *B*, соответствующих используемому оптическим фильтром, указано на спектре, приведенном на части *a*. Интенсивность сигнала катодолуминесценции пропорциональна плотности пикселей на соответствующих изображениях. В распределении на части *b* для наглядности размер пикселей увеличен в 3 раза.

Линия на длине волны 738 nm приписывается кремний-вакансионным (SiV) центрам в алмазе [1,2]. Присутствие кремния объясняется использованием кремниевых подложек, материал которых диффундирует в прилегающие области алмазного кристаллита, расположенные на вершине пирамидальных кристаллитов, при их формировании в ходе ГФХО-процесса [2,19,20].

Изучение катодолуминесценции также выявило присутствие азотно-вакансионных и кремний-вакансионных

центров в пирамидальных алмазных кристаллитах. Однако форма спектра и распределение интенсивности катодолуминесценции заметно отличаются от того, что было зарегистрировано для фотолуминесценции. Типичный спектр катодолуминесценции, полученный при ускоряющем напряжении 30 kV, приведен на рис. 3, *a*. Следует отметить, что уменьшение ускоряющего напряжения с 30 до 5 kV приводит к существенному снижению интенсивности излучения, в то время как его спектральные характеристики остаются практически неизменными. Главный (достаточно широкий) пик в спектре катодолуминесценции расположен на длине волны 603 nm. Этот широкий пик создает интенсивный фон, на котором видны также более слабые линии на длинах волн 738 и 575 nm. Положение этих относительно слабых линий совпадает с аналогичными линиями в спектрах фотолуминесценции (рис. 2) и также может быть приписано наличию кремний-вакансионных и азотно-вакансионных центров в алмазе. В целом полученный спектр катодолуминесценции аналогичен по форме спектрам, регистрируемым для недопированного алмаза (см., например, [21]). Широкая линия, расположенная на длине волны 603 nm (т.е. около 2.0 eV), в спектрах катодолуминесценции таких алмазных материалов может быть отнесена к излучательным процессам с участием уровней в запрещенной зоне алмаза, связанных со структурными дефектами. Наличие таких дефектов отмечалось в алмазах, получаемых методом ГФХО [22].

Распределение интенсивности катодолуминесценции представлено на рис. 3, *b–d*) для различных диапазонов, отмеченных соответственно как *B* (400–520 nm), *G* (540–660 nm) и *R* (680–800 nm). Полученные данные свидетельствуют об относительно однородном (по образцу алмазного кристаллита) и одинаковом (для различных спектральных диапазонов) распределении интенсивности катодолуминесценции. При этом интенсивность плавно возрастает от наиболее тонкой части кристаллита (т.е. от вершины, которая в процессе формирования кристаллита соприкасалась с кремниевой подложкой) к его более широкой части (т.е. к основанию пирамиды, которое было на поверхности полученной пленки).

Некоторое различие спектров и распределения интенсивности разных линий фото- и катодолуминесценции можно объяснить различием условий возбуждения и излучательной рекомбинации центров окраски в алмазе при использовании фотонов и электронного пучка. Фотоны лазерного излучения на длине волны 473 nm проникают на всю глубину кристаллита и возбуждают оптически активные центры, расположенные внутри его объема. При этом эффективность оптического возбуждения излучательной рекомбинации, связанной с дефектными центрами, расположенными в приповерхностной области кристаллита, относительно невелика. Глубина проникновения в алмаз электронов, ускоренных напряжением 30 kV, также сравнима с толщиной кристаллита [23,24]. Однако значительная доля

электронов поглощается в приповерхностной области кристаллита с повышенным содержанием структурных дефектов. Падение интенсивности электронного пучка с глубиной в сочетании с уменьшением эффективности возбуждения глубокорасположенных центров свечения приводит к заметному изменению соотношения между интенсивностями соответствующих линий [25].

4. Заключение

В ходе работы было проведено исследование фото- и катодолюминесценции алмазных монокристаллов пирамидальной формы. Обнаруженная неоднородность распределений интенсивности излучения объясняется безызлучательной рекомбинацией, подавляющей эффективность люминесценции в приповерхностных областях алмазных кристаллитов, содержащих структурные дефекты. На основании анализа спектральных характеристик фотолюминесценции и катодолюминесценции были сделаны выводы о существовании азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в структуре алмазных кристаллитов. SiV-центры локализованы преимущественно на вершине пирамидальных кристаллитов и являются результатом проникновения кремния из материала подложки в алмаз в ходе ГФХО-процесса. NV-центры возникают как результат внедрения азота, присутствующего в газовой смеси вследствие его неконтролируемого проникновения в реакционную камеру из окружающей атмосферы.

Список литературы

- [1] A.M. Zaitsev. Optical properties of diamond: a data handbook. Springer Science & Business Media, Berlin (2013). 502 p.
- [2] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree, S. Prawer. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 076501 (2011).
- [3] L. Childress, R. Hanson. *MRS Bull.* **38**, 134 (2013).
- [4] A.M. Stoneham, A.H. Harker, G.W. Morley. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364222 (2009).
- [5] J.P. Maze, P.L. Stanwix, J.S. Hodges, S. Hong, J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M.V. Gurudev Dutt, E. Togan, A.S. Zibrov, A. Yacoby, R.L. Walsworth, M.D. Lukin. *Nature* **455**, 644 (2008).
- [6] F. Dolde, H. Fedder, M.W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L.C.L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Nature Phys.* **7**, 459 (2011).
- [7] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, W. Fann. *PNAS* **104**, 727 (2007).
- [8] Th.M. Babinec, B.J.M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J.R. Maz, Ph.R. Hemmer, M. Lončar. *Nature Nanotechnol.* **5**, 195 (2010).
- [9] A. Albrecht, G. Koplovitz, A. Retzker, F. Jelezko, S. Yochelis, D. Porath, Y. Nevo, O. Shoseyov, Y. Paltiel, M.B. Plenio. *New J. Physics* **16**, 093002 (2014).
- [10] M.L. Markham, J.M. Dodson, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, G. Balasubramanian, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Diamond Related Mater.* **20**, 134 (2011).
- [11] A.N. Obraztsov, P.G. Kopylov, A.L. Chuvilin, N.V. Savenko. *Diamond Related Mater.* **18**, 1289 (2009).
- [12] A.A. Zolotukhin, M.A. Dolganov, A.M. Alekseev, A.N. Obraztsov. *Diamond Related Mater.* **42**, 15 (2014).
- [13] A.N. Obraztsov, P.G. Kopylov, B.A. Loginov, M.A. Dolganov, R.R. Ismagilov, N.V. Savenko. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 013703 (2010).
- [14] F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, R.R. Ismagilov. *J. Nanophotonics* **10**, 12517 (2016).
- [15] A.M. Alexeev, R.R. Ismagilov, E.E. Ashkinazi, A.S. Orekhov, S.A. Malykhin, A.N. Obraztsov. *Diamond Related Mater.* **65**, 13 (2016).
- [16] R.R. Ismagilov, I.R. Khamidullin, V.I. Kleshch, S.A. Malykhin, A.M. Alexeev, A.N. Obraztsov. *J. Nanophotonics* **10**, 12503 (2016).
- [17] R.R. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. *Chem. Vapor Deposition* **19**, 332 (2013).
- [18] R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, P.V. Shvets, A.N. Obraztsov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **7**, 90 (2012).
- [19] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, Ch. Becher. *New J. Physics* **13**, 025012 (2011).
- [20] J.O. Orwa, A.D. Greentree, I. Aharonovich, A.D.C. Alves, J. Van Donkelaar, A. Stacey, S. Prawer. *J. Lumin.* **130**, 1646 (2010).
- [21] Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera. *Thin Solid Films* **199**, 299 (1991).
- [22] M.C. Rossi, S. Salvatori, F. Galluzzi, F. Somma, R.M. Montecorelli. *Diamond Related Mater.* **7**, 255 (1998).
- [23] R.P. Joshi, K.H. Schoenbach, C. Molina, W.W. Hofer. *J. Appl. Phys.* **74**, 1568 (1993).
- [24] J.E. Yater, A. Shih, J.E. Butler, P.E. Pehrsson. *Appl. Surf. Sci.* **191**, 52 (2002).
- [25] M.A. Stevens-Kalceff, S. Prawer, W. Kalceff, J.O. Orwa, J.L. Peng, J.C. McCallum, D.N. Jamieson. *J. Appl. Phys.* **104**, 3514 (2008).