

09

Создание локализованных ансамблей NV-центров в CVD-алмазе с помощью облучения электронным пучком

© С.А. Богданов¹, А.М. Горбачев¹, Д.Б. Радищев¹, А.Л. Вихарев¹, М.А. Лобаев¹, С.А. Гусев¹, Д.А. Татарский¹, С.В. Большедворский², А.В. Акимов^{2,3}, В.В. Чернов¹

¹ Федеральное исследовательское учреждение Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ Texas A & M University, College Station, USA

E-mail: bogser@appl.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2018 г.

Принято к публикации 20 декабря 2018 г.

Продemonстрировано создание локализованных ансамблей NV-центров, образованных в процессе облучения CVD-алмаза с легированным азотом дельта-слоем электронным пучком с энергией 200 keV с последующим отжигом. Приведены результаты оптических измерений активированных областей при различных дозах облучения. Обсуждаются вопросы образования дефектов решетки алмаза в процессе воздействия электронного пучка.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47498.17634

Уникальные свойства NV-центров в алмазе, такие как большие времена спиновой когерентности при комнатной температуре (T_2), спин-зависимая флуоресценция (бесфонная линия 637 nm для отрицательно заряженных NV-центров), возможность инициализации и считывания состояния электронного спина NV-центра оптическими методами, а также управления спиновым состоянием с помощью микроволн (2.87 GHz), создают основу для практического использования NV-центров в ряде активно развивающихся современных направлений [1]. В настоящее время получение одиночных NV-центров, а также массивов NV-центров, локализованных в пространстве, с высокой точностью является одной из актуальных задач, решение которой позволит создать твердотельную среду, необходимую для задач квантовой обработки информации, квантовой коммуникации, а также для создания сверхчувствительного сенсора магнитных и электрических полей [2].

NV-центры встречаются как в натуральном алмазе, так и в искусственном алмазе, выращенном методами HPHT (high pressure high temperature) и CVD (chemical vapor deposition). Однако в случае натурального и HPHT-алмаза расположение NV-центров в образце имеет случайный характер. Только CVD-метод позволяет контролируемым образом создавать наноструктурированные ансамбли NV-центров в процессе роста. Также активно исследуется альтернативная возможность контролируемого создания NV-центров с помощью метода ионной имплантации [3,4]. Однако, несмотря на удобство создания одиночных NV-центров, метод ионной имплантации имеет ряд ограничений, таких как разброс по глубине залегания, меньшие времена спиновой когерентности из-за локальной деформации решетки.

Дельта-легирование азотом может быть использовано для получения NV-центров, локализованных в тонком

слое нанометровой толщины, непосредственно в процессе CVD-роста. В отличие от ионной имплантации при этом не образуются дефекты решетки, ухудшающих спиновые свойства NV-центров. Кроме того, глубина залегания конкретного исследуемого NV-центра, созданного методом дельта-легирования, может быть определена с точностью до нескольких нанометров. Для того чтобы дельта-легирование позволяло получать ансамбли с высокой концентрацией NV-центров, расположенных на заданной глубине, необходимо решить ряд научных задач. Прежде всего необходимо научиться создавать чрезвычайно тонкие (2–3 nm) легированные азотом слои с резкими границами в процессе роста CVD-алмаза и контролировать скорость роста с высокой точностью для получения повторяемых результатов, не изменяющихся от образца к образцу. Дельта-слои с NV-центрами в CVD-алмазе уже были созданы некоторыми научными группами [5–7]. В ранее опубликованной работе нами было продемонстрировано создание дельта-слоев с высокой концентрацией азота ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) толщиной 3 nm [7]. Другой актуальной задачей является исследование методов повышения концентрации NV-центров в уже выращенных CVD-слоях. Активно исследуются методы облучения электронным пучком [8,9], а также пучком ионов [10] для создания вакансий в алмазе. Далее образец подвергается отжигу при температуре $> 800^\circ\text{C}$ для образования NV-центров в результате диффузии вакансий. В большинстве работ на эту тему изучалось облучение электронным пучком с высокими энергиями (2–3 MeV) [8]. При таком подходе облучается весь образец. В настоящей работе проведено исследование возможности создания локализованных ансамблей NV-центров с помощью облучения электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа с энергией электронов 200 keV. За счет фокусировки, до-

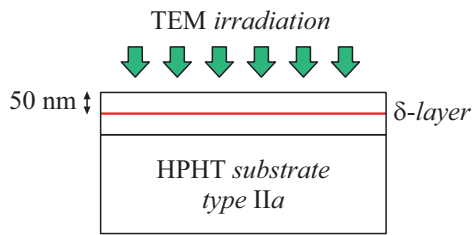


Рис. 1. Схематическое изображение облучаемого образца.

стижимой просвечивающим электронным микроскопом при облучении, возможно получение более высоких доз облучения (выше 10^{20} e/cm^2) и, следовательно, большей эффективности конверсии. При таком подходе облученным оказывается не весь образец, а лишь небольшие выделенные области на нем, что позволяет создавать локализованные ансамбли с повышенной концентрацией NV-центров.

Для проведения экспериментов были использованы подложки HPNT-алмаза типа IIa ориентации (100) (концентрация азота $< 10^{15}$ cm^{-3}). Использование высококачественных подложек типа IIa с крайне низким содержанием азота было необходимо для наших исследований, поскольку флуоресценция NV-центров из подложки может затруднять изучение образования NV-центров в CVD-слое. Исследование подложек с помощью сканирующей конфокальной микроскопии не выявило в них NV-центров. Перед ростом подложки подвергались предварительной обработке для получения гладких и бездефектных поверхностей, которая включала в себя шлифовку и последующую обработку в плазме индукционного разряда для удаления дефектов шлифовки.

Рост дельта-слоев, легированных азотом, проводился с помощью CVD-реактора, разработанного в ИПФ РАН, в котором быстрое переключение газов и ламинарный поток газов позволяют добиваться быстрой (за несколько секунд) смены газовой смеси в реакторе, что делает возможным рост легированных слоев с резкими границами, в том числе дельта-слоев толщиной 1–2 нм [11]. На HPNT-подложке NV5 нами был выращен эпитаксиальный слой с легированным азотом дельта-слоем на глубине 50 нм от его поверхности. Концентрация азота в дельта-слое (по измерениям методом вторичной ионной масс-спектрометрии) составляла $1.3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} , его толщина примерно 3 нм. С помощью просвечивающего электронного микроскопа были облучены электронами с энергией 200 кэВ выделенные области образца (рис. 1). Размер облученных областей составлял $10 \mu m$, расстояние между областями $300 \mu m$. Доза облучения для каждой из областей была различна и изменялась в пределах 10^{19} – $2 \cdot 10^{22}$ e/cm^2 . После облучения электронным пучком образец отжигался в вакууме при температуре $800^\circ C$ в течение часа для формирования NV-центров в дельта-слое вследствие диффузии вакансий. Оптические измерения облученных областей проводились

с помощью конфокального микроскопа [12]. Спектр флуоресценции активированных областей исследовался с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD-камерой Synapse CCD-2048 \times 512 при комнатной температуре.

Изображение облученных областей, полученное с помощью конфокальной микроскопии, представлено на рис. 2. Результаты оптических измерений активированных областей приведены на рис. 3. Важно отметить, что при высоких дозах облучения большая часть принимаемого сигнала происходила не от NV-центров, а от дефектов решетки алмаза, вызванных облучением. Анализ спектров флуоресценции активированных областей показал, что этими дефектами являются вакансии V^0 в нейтрально заряженном состоянии (дефект GR1, 740.9 нм) (рис. 3, a). Отметим, что на изображении облученных областей при умеренной дозе (рис. 2, a) видны яркие точки, соответствующие флуоресценции NV-центров, на фоне однородной засветки, отвечающей

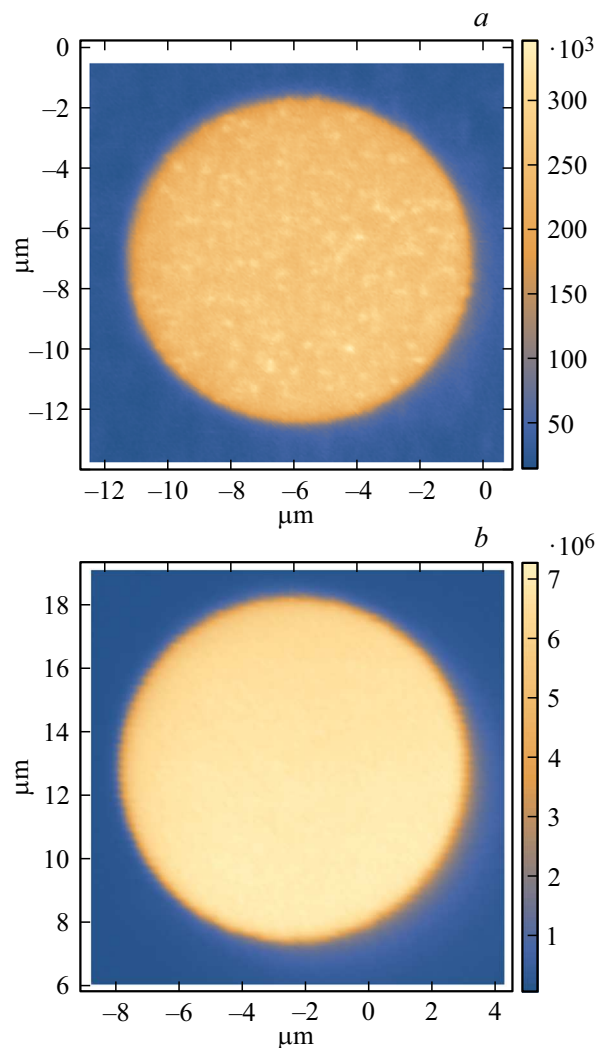


Рис. 2. Изображение облученных областей, полученное с помощью конфокальной микроскопии. Доза облучения $2 \cdot 10^{20}$ (a) и $2 \cdot 10^{22}$ e/cm^2 (b).

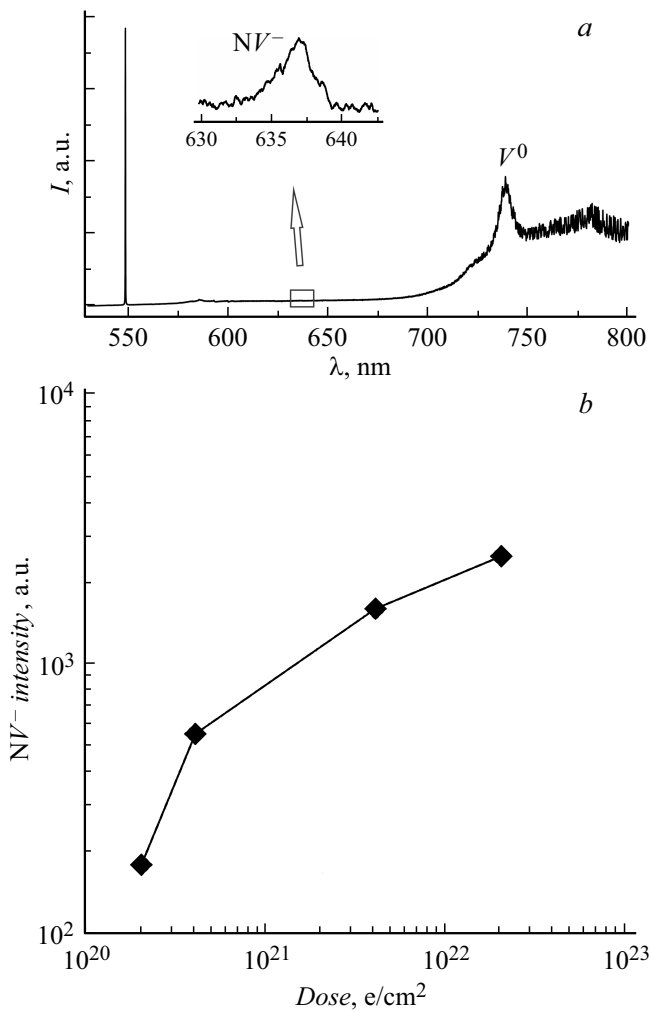


Рис. 3. *a* — спектр флуоресценции области, облученной дозой $4 \cdot 10^{21}$ e/cm^2 ; *b* — зависимость интенсивности флуоресценции NV^- -центров от дозы облучения.

флуоресценции вакансий V^0 . При наивысшей дозе облучения наблюдается практически однородный фон флуоресценции вакансий V^0 (рис. 2, *b*). Спектры флуоресценции отчетливо демонстрируют увеличение концентрации NV^- -центров в активированных областях (рис. 3, *b*). При максимальной дозе облучения сигнал флуоресценции NV^- -центров в 20 раз превосходит слабый сигнал от необлученных областей. Ранее нами было показано, что доля NV^- -центров по отношению к азоту в алмазе составляет $\sim 0.2\%$ при выбранном нами режиме роста [7]. Используя эту оценку, можно получить значение эффективности конверсии азота в NV^- -центры. Эффективность конверсии растет с увеличением дозы облучения и достигает значений $\sim 4\%$.

Отметим, что по сравнению с ранее опубликованными работами были использованы более высокие дозы облучения, а концентрация азота в дельта-слое существенно превосходила значения, достигнутые в других работах. Большая часть исследований по активации NV^- -центров

электронным пучком проводилась с однородно легированными образцами. После облучения в спектре флуоресценции отчетливо виден сигнал от вакансий V^0 (740.9 nm), который постепенно уменьшается с увеличением длительности отжига. При энергии 200 keV электроны проникают в алмаз на значительную глубину $\sim 50 \mu m$ [13]. Также в работе [13] показано, что облучение однородно легированного образца (НРНТ-алмаз типа Ib с большой примесью азота) электронами с этой энергией приводит к образованию NV^- -центров, максимальная концентрация которых наблюдается на глубине $10 \mu m$. Важное отличие нашего эксперимента от ранее проведенных исследований состоит в том, что весь азот в образце сосредоточен в очень узком слое, в котором могут быть образованы NV^- -центры, и созданные электронным пучком вакансии распределены в объеме, на несколько порядков большем, чем NV^- -центры. Сигнал, наблюдаемый от вакансий, в нашем случае значительно превосходит сигнал от NV^- -центров при больших дозах облучения. Поэтому значительный интерес представляют дальнейшие исследования отжига образцов с активированными дельта-слоями.

Таким образом, в работе продемонстрировано создание локализованных ансамблей NV^- -центров в алмазе с помощью выращивания дельта-слоев, легированных азотом, и последующего облучения выделенных областей электронным пучком. Показано, что облучение образца с дельта-слоем электронами с энергией 200 keV позволяет существенно повысить концентрацию NV^- -центров в выделенных областях дельта-слоя. При максимальной дозе облучения концентрация NV^- -центров возросла в 20 раз, а эффективность конверсии азота в NV^- -центры составила 4%. Разработанная методика создания локализованных ансамблей NV^- -центров представляет интерес для получения наноструктур с NV^- -центрами, перспективными с точки зрения приложений квантовой коммуникации и квантовой информации. Возможность контролируемого создания ансамблей NV^- -центров на любой заданной глубине позволяет получать NV^- -центры вблизи поверхности подложки, вплоть до нескольких нанометров, что представляет интерес для создания сверхчувствительных сенсоров магнитных и электрических полей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-00163). В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Список литературы

- [1] Jelezko F., Wrachtrup J. // Phys. Status Solidi A. 2006. V. 203. N 13. P. 3207–3225. DOI: 10.1002/pssa.200671403
- [2] Quantum information processing with diamond / Eds S. Praver, I. Aharonovich. Elsevier, 2014. 349 p.

- [3] Aharonovich I, Santori C, Fairchild B.A., Orwa J, Ganesan K, Fu K.C., Beausoleil R.G., Greentree A.D., Praver S. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. N 12. P. 124904.
- [4] Naydenov B, Reinhard F, Lämmle A, Richter V, Kalish R, D'Haenens-Johansson U.F.S., Newton M, Jelezko F, Wrachtrup J. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. N 24. P. 242511.
- [5] Ohno K, Heremans F.J, Bassett L.C, Myers B.A., Toyli D.M., Bleszynski Jayich A.C., Palmstrom C.J, Awschalom D.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. N 8. P. 082413.
- [6] Lee J.C., Bracher D.O., Cui S., Ohno K., McLellan C.A., Zhang X, Andrich P, Alemán B, Russell K.J, Magyar A.P, Aharonovich I, Bleszynski Jayich A., Awschalom D., Hu E.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. N 26. P. 261101.
- [7] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Drozdov M.N. // *Phys. Status Solidi A.* 2018. V. 215. N 22. P. 1800205.
- [8] Zaitsev A.M., Moe K.S., Wang W. // *Diamond Related Mater.* 2017. V. 71. P. 38–52.
- [9] McLellan C.A., Myers B.A., Kraemer S., Ohno K., Awschalom D.D., Bleszynski Jayich A.C. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. N 4. P. 2450–2454.
- [10] Ohno K., Heremans F.J., de las Casas C.F., Myers B.A., Aleman B.J., Bleszynski Jayich A.C., Awschalom D.D. // *Appl. Phys. Lett.* V. 105. N 5. P. 052406.
- [11] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Drozdov M.N. // *Diamond Related Mater.* 2017. V. 72. P. 1–6.
- [12] Bolshedvorskii S.V., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Shershulin V.A., Javadzade J, Zeleneev A.I., Komrakova S.A., Sorokin V.N., Belobrov P.I., Smolyaninov A.N., Akimov A.V. // *Opt. Mater. Express.* 2017. V. 7. N 11. P. 4038–4049.
- [13] Kim E., Acosta V.M., Bauch E., Budke D., Hemmer P.R. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. N 8. P. 082410.