

06;09

## Формирование многослойных наноструктур NV-центров в монокристаллическом CVD-алмазе

© А.М. Горбачев<sup>1</sup>, М.А. Лобаев<sup>1</sup>, Д.Б. Радищев<sup>1</sup>, А.Л. Вихарев<sup>1</sup>, С.А. Богданов<sup>1</sup>, С.В. Большедворский<sup>1,2</sup>, А.И. Зеленева<sup>2,3</sup>, В.В. Сошенко<sup>1,2</sup>, А.В. Акимов<sup>2,4</sup>, М.Н. Дроздов<sup>5</sup>, В.А. Исаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное исследовательское учреждение Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>4</sup> Российский квантовый центр, Москва, Россия

<sup>5</sup> Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступило в Редакцию 20 марта 2020 г.

В окончательной редакции 20 марта 2020 г.

Принято к публикации 1 апреля 2020 г.

Представлены результаты выращивания многослойных легированных азотом наноструктур в монокристаллическом CVD-алмазе, представляющих собой периодически расположенные азотсодержащие слои нанометровой толщины. Продемонстрирована возможность создания легированных азотом слоев алмаза с чрезвычайно резкими границами (менее 1 nm). Исследование фотолюминесценции показало, что многослойные структуры позволяют получать большую интенсивность излучения практически важных NV<sup>-</sup>центров при времени спиновой когерентности, близком к значению для однородно легированных слоев с такой же концентрацией азота.

**Ключевые слова:** NV-центры в алмазе, CVD-рост алмаза, фотолюминесценция, легированный алмаз.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49585.18299

Центры окраски азот–вакансия (NV) в алмазе обладают рядом уникальных свойств, что делает их привлекательными для целого ряда приложений, например в качестве биосовместимых датчиков температуры, высокочувствительных магнитометров с высоким пространственным разрешением, в задачах обработки квантовой информации [1,2]. В процессе CVD-синтеза (CVD — chemical vapor deposition) алмаза NV-центры формируются во время его роста за счет добавки азота в рабочую смесь газов, состоящую, как правило, из водорода с небольшой добавкой метана [1].

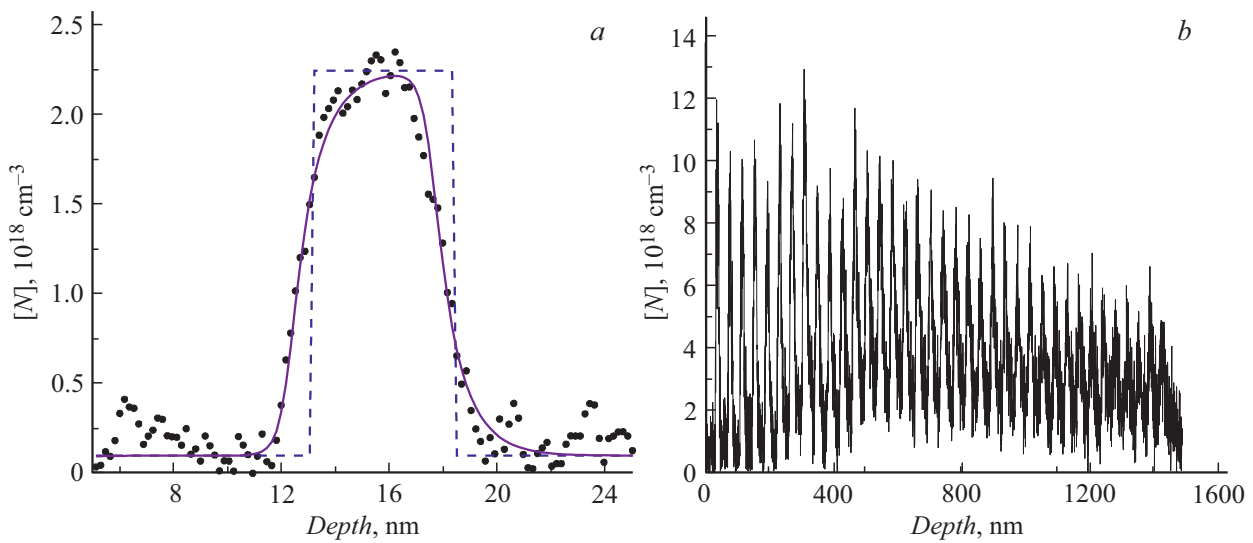
Ранее нами была подробно исследована зависимость встраиваемости азота в монокристаллический алмаз в процессе его CVD-синтеза от различных параметров: давления газовой смеси, содержания азота и метана в смеси, температуры подложки, угла разориентации поверхности подложки [3,4]. Полученные данные позволяют создавать в объеме монокристаллического алмаза структуры из легированных азотом слоев нанометрового масштаба (дельта-слоев). Такие структуры с известным с нанометровой точностью пространственным расположением NV-центров могут быть востребованы в качестве сенсоров в магнитометрии. Целью настоящей работы является демонстрация возможности созданной технологии для формирования структур из нескольких тонких легированных слоев и исследования фотолюминесценции NV-центров в таких структурах.

Рост легированного азотом алмаза осуществлялся в CVD-реакторе, который ранее был разработан

для дельта-легирования бором [5]. Для осаждения CVD-алмаза были использованы подложки НРНТ-алмаза (НРНТ — high pressure high temperature) типа *Pa* ориентации (100) (концентрация азота < 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>). Поскольку встраиваемость азота существенно зависит от угла разориентации подложки (угол между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением, в данном случае [100]) [4], подложки были отшлифованы с приблизительно одинаковым углом разориентации 0.8–1.2°. Рост алмаза осуществлялся при следующих условиях: давление газовой смеси 40 Torr, полный поток газов 950 sccm, содержание метана 0.15%, содержание азота 0.5–1.5%. Небольшое содержание метана обеспечивало режим медленного роста CVD-алмаза [6,7], который позволил получать атомно-гладкие поверхности CVD-алмаза с низкой шероховатостью [3].

Для исследования концентрации азота в легированных слоях применялся метод ВИМС (вторично-ионная масс-спектрометрия). Использовался времяпролетный масс-спектрометр TOFSIMS-5. Для анализа полученных профилей концентрации ВИМС учитывался эффект „размывания“ профиля в результате влияния аппаратной функции ВИМС (DRF — depth resolution function), которая менялась с глубиной анализа. Для восстановления профиля концентрации азота по данным ВИМС использовалась методика, представленная нами в работе [8].

Для исследования спектров фотолюминесценции использовалась установка на основе спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с матрицей CCD Symphony



**Рис. 1.** Зависимости концентрации азота от глубины (профили ВИМС). *a* — в одиночном легированном слое (точки — экспериментальные данные ВИМС, штриховая линия — восстановленный по методу [8] профиль концентрации азота, сплошная кривая — результат свертки восстановленного профиля с аппаратной функцией ВИМС (DRF)); *b* — в наноструктуре, состоящей из 37 легированных слоев. Глубина отсчитывается от поверхности образца.

#### Параметры многослойных легированных структур

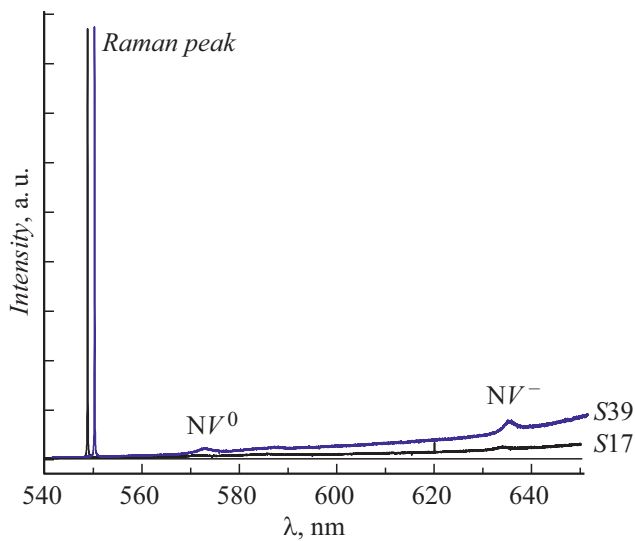
Образец	Число слоев	Толщина слоя, nm	Период, nm	Концентрация азота [N] в слое, $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Поверхностная плотность азота (интеграл от [N] по глубине по всем слоям), $10^{14} \text{ cm}^{-2}$	Время когерентности $T_2$ , $\mu\text{s}$
S39	37	12	39	8.6	3.4	4.2
S17	37	9	45	7.4	2.5	4.9
NV7	37	10.5	68	4.6	1.85	7.0
S14	1	325	—	10	3.25	4.6

2048x512BIVS и непрерывного DPSS-лазера с максимальной мощностью 1 W на длине волны 514 nm. Для фокусировки лазерного излучения на образец и сбора рассеянного излучения использовался доработанный оптический микроскоп. Пространственное разрешение (размер пятна) в плоскости фокусировки составляло около 2–3  $\mu\text{m}$ . Использование спектрометра позволило измерить интенсивности и профили бесфоновых линий люминесценции NV<sup>0</sup>- и NV<sup>-</sup>-центров на длинах волн 575 и 637 nm соответственно. Интенсивность бесфоновых линий измерялась от уровня широкополосного излучения фоновой полосы люминесценции. Преимущество данного метода перед часто используемым методом выделения полосы излучения спектральными фильтрами состоит в возможности выделить в чистом виде излучение бесфоновой линии.

Измерения времени спиновой когерентности были проведены с помощью конфокального микроскопа [9]. Микроскоп позволял производить точечное возбуждение

NV-центров на поверхности образца и сбор излучения для последующего анализа. Для манипуляции электронным спином NV-центров была использована  $\Omega$ -подобная антенна с диаметром кольца 200  $\mu\text{m}$ .

Для демонстрации возможностей данного метода легирования был выращен одиночный тонкий легированный азотом слой на малой глубине. При малой глубине ширина аппаратной функции ВИМС невелика, что позволяет более аккуратно исследовать распределение азота в слое. Зависимость концентрации азота от глубины (расстояния от поверхности), измеренная методом ВИМС (профиль ВИМС), показана на рис. 1, *a*. На этом же рисунке приведены профиль концентрации азота, восстановленный по методу [8], и результат свертки восстановленного профиля с аппаратной функцией ВИМС. Как видно из приведенных данных, границы слоя в профиле ВИМС составляют всего 2 nm, и эта величина близка к ширине аппаратной функции ВИМС. Следует отметить очень хорошее совпадение измеренного профиля и результата свертки прямоуголь-



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции легированных азотом образцов. В спектрах хорошо видны пик, соответствующий рамановскому (комбинационному) рассеянию на алмазе, и бесфононные линии излучения  $NV^0$ - и  $NV^-$ -центров. По оси длин волн спектры для наглядности сдвинуты.

ного распределения концентрации азота с аппаратной функцией. Поэтому можно заключить, что легированный азотом слой имеет границы толщиной не более 1 nm.

На следующем этапе было выращено несколько многослойных структур с периодически расположенными легированными слоями (рис. 1, *b*). Разброс в величине максимальной концентрации отдельных слоев объясняется случайной погрешностью метода ВИМС (для проведения измерений на глубину более 1  $\mu\text{m}$  использовался быстрый режим анализа с меньшей точностью), уменьшение максимальной концентрации с глубиной связано с влиянием аппаратной функции ВИМС, ширина которой становится больше толщины отдельного слоя.

В таблице приведены параметры полученных образцов. Также для сравнения был осажден однородно легированный слой (образец S14) с приблизительно такой же концентрацией азота и близкой поверхностной плотностью азота (интеграл от концентрации азота  $[N]$  по глубине по всем слоям).

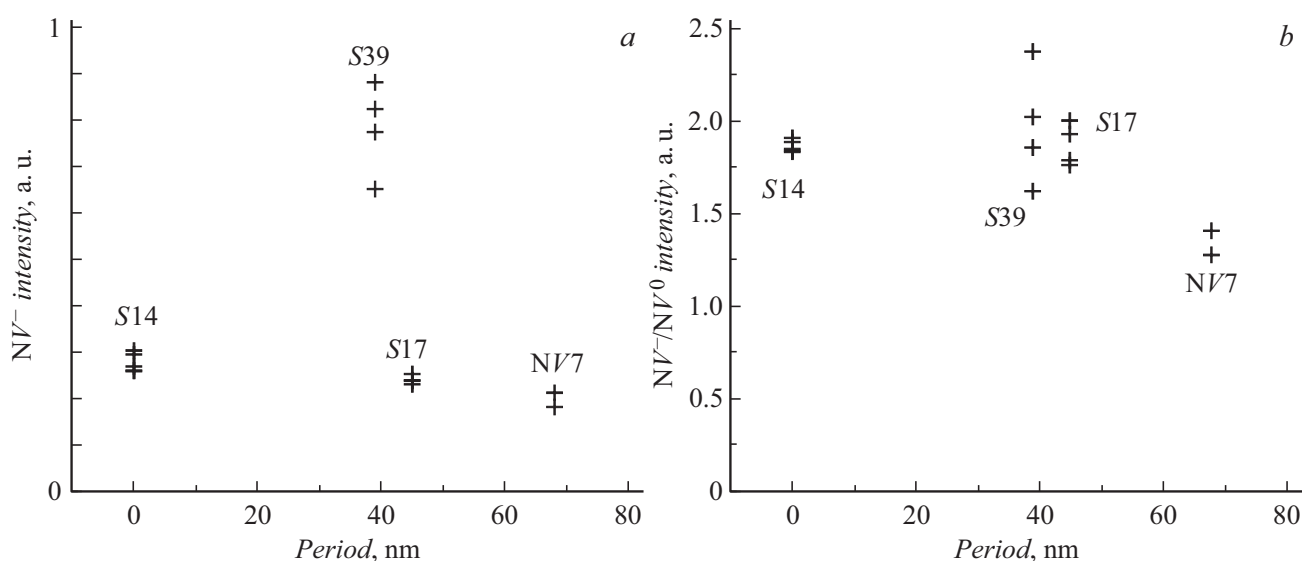
Для выращенных структур были измерены спектры фотолюминесценции (рис. 2). На рис. 3, *a* представлена зависимость интенсивности излучения бесфононной линии  $NV^-$ -центра для различных образцов. На рис. 3, *a* эта интенсивность нормирована на величину пика рамановского рассеяния на алмазе, что позволяет исключить неточности фокусировки, а также на величину поверхностной плотности азота, приведенной в таблице. Поэтому приведенные данные можно рассматривать как характеристику эффективности образования  $NV^-$ -центров. На рис. 3, *b* представлены отношения интенсивностей

излучения бесфононных линий  $NV^-$  и  $NV^0$ -центров для различных образцов.

Измеренные методом спинового эха времена [9] когерентности  $T_2$  приведены в таблице. Они соответствуют типичным значениям времен  $T_2$  однородно легированных слоев с высокой концентрацией азота и даже несколько превышают значения, рассчитанные по часто используемой формуле  $T_2 = 165 \mu\text{s}/n_N$  ( $n_N$  — концентрация азота в ppm), приведенной в работе [10], что свидетельствует о высоком качестве CVD-слоев и отсутствии других парамагнитных примесей.

При использовании однородно легированного азотом CVD-алмаза для приложений магнитометрии [1] основным параметром (помимо изотопической чистоты алмаза), определяющим итоговую чувствительность сенсора, является концентрация азота, поскольку от нее зависит и плотность образованных NV-центров (которая может быть увеличена с помощью облучения электронным или ионным пучком с последующим отжигом [11]), и их спиновые свойства. Предлагаемый подход позволяет оптимизировать структуру еще по двум параметрам: толщине слоев и расстоянию между ними. Как видно из рис. 3, *a*, в многослойной структуре (S39) можно добиться существенного увеличения уровня сигнала фотолюминесценции  $NV^-$ -центров по сравнению с однородно легированным слоем (S14) при одинаковых временах когерентности.

Из рис. 3, *b* видно, что для образцов S17 и S39 с близким расстоянием между слоями нет заметных отличий в отношении интенсивностей линий  $NV^-/NV^0$  от однородно легированного образца (S14):  $NV^-/NV^0 \approx 1.8$ . В то же время для образца NV7 с существенно большим расстоянием между слоями отношение  $NV^-/NV^0$  уменьшается до 1.3. Как известно, отношение интенсивностей линий фотолюминесценции  $NV^-$ - и  $NV^0$ -центров зависит от положения уровня Ферми, длины волны и мощности облучения. В наших экспериментах длина волны (514 nm) и мощность (100 mW) фиксированы, поэтому разница наблюдаемых интенсивностей вызвана различием выращенных CVD-слоев. Азот является донором в алмазе с высокой энергией активации 1.7 eV и определяет положение уровня Ферми в отсутствие других примесей. Несколько меньшая концентрация азота в образце NV7 не позволяет тем не менее объяснить падение отношения  $NV^-/NV^0$  изменением положения уровня Ферми, поскольку оно практически не изменяется в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [12]. Фотолюминесценция NV-центров представляет собой сложный динамический процесс, при котором каждый из NV-центров под воздействием излучения с длиной волны 514 nm периодически изменяет свое зарядовое состояние за счет процессов двухфотонной ионизации  $NV^-$  с образованием  $NV^0$  и рекомбинации через возбужденное состояние  $NV^0$  с захватом электрона из валентной зоны [13]. Скорость рекомбинации также зависит от наличия доноров (и акцепторов) вблизи



**Рис. 3.** *a* — интенсивность излучения бесфонной линии NV<sup>-</sup>-центра (637 nm), нормализованная на величину пика рамановского рассеяния алмаза и на поверхностную плотность азота в образце (см. таблицу); *b* — отношение интенсивностей излучения бесфонных линий NV<sup>-</sup> и NV<sup>0</sup>-центров. Несколько точек для одного образца соответствуют измерениям, выполненным в различных местах на его поверхности.

NV-центра [14]. В качестве возможного объяснения наблюдаемого поведения отношения интенсивностей линий NV<sup>-</sup>/NV<sup>0</sup> можно предположить, что в многослойной структуре на скорость рекомбинации NV<sup>-</sup>-центров в слое оказывают влияние также доноры азота в соседних слоях. Таким образом, при максимальном удалении слоев друг от друга скорость рекомбинации должна быть ниже; как следствие, выше доля NV<sup>0</sup> в спектре фотолюминесценции, что и наблюдается для образца NV7.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность формирования в процессе CVD-роста монокристаллического алмаза многослойных легированных азотом наноструктур, которые представляют собой периодически расположенные азотсодержащие дельта-слои нанометровой толщины. Показано, что легированные азотом слои алмаза имеют чрезвычайно резкие границы (менее 1 nm). Исследование фотолюминесценции многослойных наноструктур показало, что такие структуры позволяют получать большую интенсивность излучения NV<sup>-</sup>-центров при сохранении времени спиновой когерентности, что может быть востребовано при создании сенсоров для магнитометрии.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-00163).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Abe E., Sasak K. // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. P. 161101.
- [2] Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L.C.L. // *Phys. Rep.* 2013. V. 528. P. 1–45.
- [3] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vkharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Drozdov M.N. // *Diamond Relat. Mater.* 2017. V. 72. P. 1–6.
- [4] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vkharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Drozdov M.N. // *Phys. Status Solidi A.* 2018. V. 215. P. 1800205.
- [5] Vkharev A.L., Gorbachev A.M., Lobaev M.A., Muchnikov A.B., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Bogdanov S.A., Drozdov M.N., Butler J.E. // *Phys. Status Solidi RRL.* 2016. V. 10. P. 324–327.
- [6] Watanabe H., Takeuchi D., Yamanaka S., Okushi H., Kajimura K., Sekiguchi T. // *Diamond Relat. Mater.* 1999. V. 8. P. 1272–1276.
- [7] Okushi H., Watanabe H., Ri S., Yamanaka S., Takeuchi D. // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 237–239. P. 1269–1276.
- [8] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Vkharev A.L., Isaev V.A., Radishev D.B., Bogdanov S.A., Drozdov M.N., Yunin P.A., Butler J.E. // *Thin Solid Films.* 2018. V. 653. P. 215–222.
- [9] Bolshedvorskii S.V., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Shershulin V.A., Javadzade J., Zelenev A.I., Komrakova S.A., Sorokin V.N., Belobrov P.I., Smolyaninov N.A., Akimov A.V. // *Opt. Mater. Express.* 2017. V. 7. P. 4038–4049.
- [10] Bauch E., Hart C.A., Schloss J.M., Turner M.J., Barry J.F., Kehayias P., Singh S., Walsworth R.L. // *Phys. Rev. X.* 2018. V. 8. P. 031025.
- [11] Богданов С.А., Горбачев А.М., Радищев Д.Б., Вихарев А.Л., Лобаев М.А., Гусев С.А., Татарский Д.А., Большедворский С.В., Акимов А.В., Чернов В.В. // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. В. 6. С. 36–39.

- [12] *Collins A.T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3743–3750.
- [13] *Aslam N., Waldherr G., Neumann P., Jelezko F., Wrachtrup J.* // New J. Phys. 2013. V. 15. P. 013064.
- [14] *Doi Y., Fukui T., Kato H., Makino T., Yamasaki S., Tashima T., Morishita H., Miwa S., Jelezko F., Suzuki Y., Mizuochi N.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 081203(R).