

УДК 533.9+535.015

СОЗДАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ АНСАМБЛЕЙ NV-ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ, ВЫРАЩИВАЕМОМ В МИКРОВОЛНОВОМ CVD-РЕАКТОРЕ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. М. Горбачёв^{1}, М. А. Лобаев¹, Д. Б. Радичев¹, А. Л. Вихарев¹, С. А. Богданов¹,
М. Н. Дроздов², В. А. Исаев¹, С. А. Краев², А. И. Охапкин², Е. А. Архипова²*

¹ Институт прикладной физики РАН;

² Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Россия

В работе обобщены результаты исследований возможности создания локализованных ансамблей NV-центров (комплексов «азот-вакансия») в монокристаллическом алмазе. Легирование алмаза азотом осуществлялось в процессе его выращивания методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD). За счёт использования микроволнового CVD-реактора, в котором реализовано быстрое (за несколько секунд) изменение состава газовой смеси, получены тонкие (нанометровой толщины) легированные слои алмаза, положение которых от поверхности подложки известно с высокой точностью. Продемонстрирована возможность формирования матрицы NV-центров, локализованных по поверхности кристалла. Представлены результаты исследования флуоресценции NV-центров в таких структурах.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз с центрами окраски, в частности с центрами «азот-вакансия» (NV-центрами), в настоящее время рассматривается как перспективная твёрдотельная среда для реализации элементной базы для квантовой обработки информации и квантовых измерений [1, 2]. Интерес к NV-центрам в алмазе связан с особенностями их электронной структуры, позволяющей инициализировать NV-центр и считывать его состояния, используя оптическую накачку и регистрируя сигнал флуоресценции. Электронная структура уровней NV-центра позволяет с помощью оптического и микроволнового излучения проводить все необходимые операции (инициализация, преобразования и считывание) над состоянием электронного спина, которое можно использовать в качестве кубита.

Для многих практических применений удобно или даже необходимо формировать NV-центры, положение которых в кристалле алмаза известно с высокой точностью. Например, для измерения магнитного поля, создаваемого крайне малыми объектами (биомолекулами) [1] требуется поместить NV-центры близко к поверхности алмаза. Очевидно, что для таких измерений нужно знать положение этих центров с нанометровой точностью.

NV-центры образуются как в натуральном, так и в искусственном алмазе, выращенном методом высоких давлений и высоких температур (high pressure high temperature, HPHT) или методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD). В случае натурального и HPHT алмаза положение NV-центров в кристалле имеет случайный характер. Для контролируемого создания NV-центров в алмазе применяется ионная имплантация [2]. Однако, несмотря на удобство получения локализованных NV-центров, этот метод имеет ряд ограничений, таких как разброс положения центров по глубине и повреждение кристаллической решётки, приводящее к ухудшению характеристик NV-центров. Метод CVD за счёт управления составом рабочей смеси, подаваемой в реактор во время роста алмазного кристалла, позволяет контролируемым

* gorb@appl.sci-nnov.ru

образом создавать NV центры. Одновременно, при CVD-росте эпитаксиальных слоёв на монокристаллических подложках возможно получение алмаза очень высокого кристаллического качества [3, 4]. Использование микроволнового разряда в CVD-реакторах за счёт отсутствия электродов и контакта плазмы со стенками разрядной камеры позволяет сохранить чистоту рабочих газов и избежать появления в алмазе других (посторонних) включений.

Легированные азотом тонкие слои с нанометровой толщиной, так называемые дельта-слои, ранее были получены некоторыми научными группами [5, 6]. Однако в этих работах использовался CVD-реактор, в котором затруднительно осуществить быструю смену состава рабочей смеси и получить дельта-слои толщиной в единицы нанометров. Также не были проведены подробные исследования зависимости концентрации азота в алмазе и скорости роста эпитаксиальных слоёв от режима осаждения. Знание этих зависимостей является важным условием контролируемого создания локализованных NV-центров в CVD-алмазе.

В ходе экспериментальных исследований нами был разработан метод создания локализованных ансамблей NV-центров в алмазе в процессе CVD-синтеза, положения которых по глубине (от поверхности кристалла) известны с нанометровой точностью. Для этого были решены следующие задачи. Экспериментально определены зависимости концентрации азота в алмазе и скорости эпитаксиального роста монокристаллического алмаза от всех параметров CVD-процесса: содержания азота и метана в газовой смеси, давления газа в реакторе, температуры подложки, угла разориентации поверхности алмазной подложки (угол между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением). Продемонстрированы дельта-слои с высокой концентрацией азота и толщиной в единицы нанометров. Изготовлены структуры, содержащие большое число дельта-слоёв. Также опробованы различные методы локализации NV-центров по поверхности алмаза.

В данной работе представлен обзор и обобщение результатов этих исследований, опубликованных в работах [7–11], который дополнен новыми, ранее не опубликованными, данными (встраиваемость азота в подложки с ориентацией поверхности (111) и (113), формирование локализованных ансамблей NV-центров с помощью селективного осаждения алмаза и селективного травления).

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА РОСТА CVD-АЛМАЗА И ДИАГНОСТИКИ NV-ЦЕНТРОВ

Исследования CVD-роста эпитаксиальных алмазных слоёв, содержащих азот, проводились на CVD-реакторе, который ранее был разработан для дельта-легирования алмаза бором [12]. В данном реакторе реализовано быстрое (менее 1 с) переключение состава газовой смеси на входе в реактор и ламинарный поток газа в реакционной камере, которая представляет собой кварцевую трубу. В результате смена состава газовой смеси в области микроволновой плазмы происходит за время менее 5 с [12]. Это позволяет формировать в процессе CVD-роста в толщине алмазного слоя тонкие слои с резкими границами за счёт включения и отключения подачи легирующей примеси. Подача основных газов в реактор осуществлялась через очистители газов (водорода и метана), которые обеспечивали отсутствие неконтролируемых загрязнений в газовой смеси на уровне не более 10^{-6} %.

Рост алмаза осуществлялся на монокристаллических НРНТ-подложках типа Па ориентации (100) (концентрация азота менее 10^{15} см³). Перед процессом CVD-роста подложки подвергались предварительной обработке для получения гладких и бездефектных поверхностей, которая включала в себя шлифовку и последующее травление в плазме индукционного разряда для удаления дефектов шлифовки [7]. В результате шероховатость подложек до проведения процесса роста составляла всего $Ra < 0,3$ нм. Шероховатость подложек определялась с помощью интерферен-

ционного микроскопа белого света Zygo New View 7 300. В основном эксперименты проводились в условиях так называемого медленного роста алмаза при небольшом содержании метана [13, 14]. В этом режиме CVD-алмаз растёт в виде последовательно заполняющихся ступенек (террас), высота ступеньки равна расстоянию между атомными слоями, а ширина ступеньки определяется величиной угла разориентации поверхности подложки (угол между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением). Использование этого режима роста позволяет получать гладкие поверхности CVD-алмаза с низкой шероховатостью; даже при толщине слоя 600 нм шероховатость поверхности оставалась малой ($Ra < 0,3$ нм) [7].

Концентрация азота в выращенных алмазных слоях определялась с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке IONTOF TOF.SIMS-5. Она была предварительно прокалбрована с помощью тестовых образцов алмазных подложек с известным профилем примеси азота, полученным методом ионной имплантации. Для этого использовалась монокристаллическая подложка алмаза, имплантированная ионами азота при заданных условиях: концентрация атомов азота в максимуме 10^{20} см⁻³, глубина положения 100 нм. Метод имплантации обеспечивает высокую точность и воспроизводимость профилей элементов примеси, параметры профиля имплантации (концентрация атомов в максимуме и длина проективного пробега) могут быть с высокой точностью рассчитаны численными методами с помощью имеющихся программ TRIM или SRIM, исходя из энергии ионов и дозы имплантации. Относительная погрешность численного расчёта не превышает 10 %. Имплантация проводилась в АО «НПП «Исток» им. Шокина». Отметим, что для определения концентрации данного элемента в широком диапазоне её значений необходима только одна эталонная структура с известной концентрацией в полупроводнике с той же матрицей. Этот подход основан на линейной зависимости интенсивности сигнала от концентрации элемента и справедлив при концентрациях элементов примесей ниже, ориентировочно, 0,5 ат. %.

Необходимо отметить, что при измерениях методом ВИМС в случае азота уровень шумов выше, чем для большинства других элементов из-за трудности достижения идеальности вакуума в камере. В нашем случае, минимальный детектируемый уровень концентрации азота обычно составлял величину около 10^{18} см⁻³. Измеренные профили концентрации восстанавливались по ранее разработанной методике, в которой учитывалось изменение функции разрешения по глубине установки ВИМС из-за изменения формы кратера с увеличением его глубины [15]. При этом полагалось, что измеренный профиль концентрации является свёрткой функции разрешения по глубине с реальным профилем, который имеет прямоугольную форму. Такая методика не лишена систематической погрешности, но позволяет проводить единообразное сравнение степени легирования и толщины тонких слоёв, расположенных на различной глубине.

Для исследования зависимости концентрации азота в алмазе от ключевых параметров CVD-синтеза (температуры подложки, содержания метана и азота в газовой смеси) был использован следующий подход. Зависимость от изменения одного параметра исследовалась на одной подложке в течение одного процесса роста, при этом выращивалась последовательность легированных азотом слоёв, каждый из которых осаждался при другом значении параметра, чередующихся со слоями нелегированного алмаза. Толщина слоёв выбиралась достаточно большой, несколько десятков нанометров, что превышало характерную величину функции разрешения по глубине ВИМС. Такой подход, используемый вместо проведения процессов роста на отдельных подложках, позволил устранить влияние характеристик подложки, поскольку встраивание примесей в алмаз может зависеть ещё и от свойств конкретной подложки. На рис. 1 приведён пример профиля по данным ВИМС для образца с четырьмя легированными азотом слоями, выращенными при различной температуре подложки. Таким образом, из такого профиля можно определить сразу несколько зависимостей: по концентрации азота в слоях находится зависимость встраива-

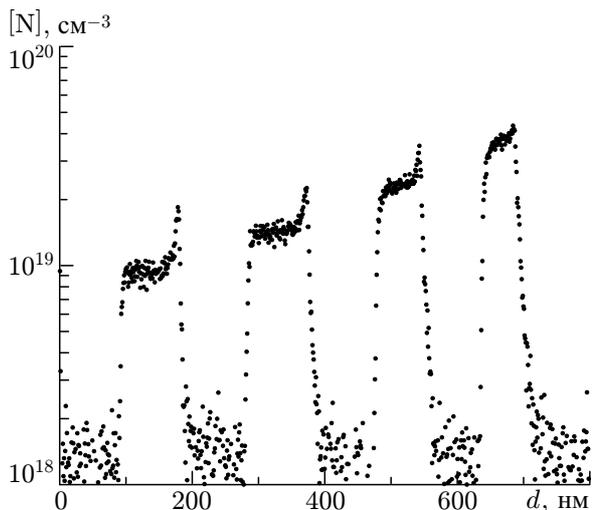


Рис. 1. Профиль ВИМС (зависимость концентрации азота $[N]$ от расстояния от поверхности d) для образца с четырьмя легированными азотом слоями, выращенными при различной температуре подложки. Хорошо видно изменение концентрации азота и толщины слоёв

лась по отношению к уровню широкополосного излучения фоновой полосы люминесценции. Этот метод, по сравнению с часто используемым методом выделения полосы излучения спектральными фильтрами, позволяет отстроиться от мешающих излучений как других центров в алмазе (вакансии, SiV), так и фоновых полос NV^0 и NV^- , и выделить в чистом виде излучение в бесфоновой линии.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ CVD-АЛМАЗА АЗОТОМ

2.1. Зависимость концентрации азота в алмазе от режимов его CVD-роста

Зависимости концентрации азота и скорости роста алмазных слоёв в CVD-процессе от его ключевых параметров (температуры подложки, содержания метана и азота в газовой смеси) были подробно исследованы в работе [7]. Рост легированных азотом алмазных слоёв проводился в следующем режиме: давление газовой смеси 40 Торр, мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения 1,5 кВт, температура подложки $750 \div 900$ °С, поток водорода 950 стандартных кубических сантиметров в минуту (standard cubic centimeters per minute, sccm), поток метана $0,7 \div 1,7$ sccm, поток азота $1 \div 8$ sccm. Основными параметрами, влияющими на концентрацию азота в слоях, являются температура подложки, с увеличением которой встраиваемость азота быстро снижается, и содержание азота в рабочей смеси газов, с ростом которой концентрация азота в алмазе возрастает линейно. При этом от концентрации метана в рабочей смеси концентрация азота практически не зависит.

В работе [8] дополнительно была исследована зависимость встраиваемости азота при больших давлениях рабочей смеси, 60 и 80 Торр. Как известно, увеличение давления в микроволновом CVD-реакторе приводит к уменьшению размеров плазмы и росту плотности микроволновой мощности, поглощаемой в ней [16]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скоростей плазмохимических процессов в плазме и концентраций химически активных частиц. Осаждение алмаза

емости азота, по ширине легированных слоёв и известному времени роста слоя — зависимость скорости осаждения легированного алмаза, а по расстоянию между слоями — скорость осаждения нелегированного алмаза.

Для исследования спектров флуоресценции алмаза использовалась установка на основе спектрометра Horiba JY FHR-1000 с матрицей ПЗС Symphony 2048x512BIVS и непрерывного лазера DPSS с максимальной мощностью 1 Вт на длине волны 514 нм. Для фокусировки лазерного излучения на образец и сбора рассеянного излучения использовался доработанный оптический микроскоп, который обеспечивал пространственное разрешение (размер пятна) в плоскости фокусировки $2 \div 3$ мкм, и характерную глубину сбора излучения порядка 10 мкм. Спектрометр позволял измерять интенсивности и профили бесфоновых линий люминесценции центров NV^0 и NV^- на длинах волн 575 и 637 нм соответственно. Интенсивность бесфоновых линий измеря-

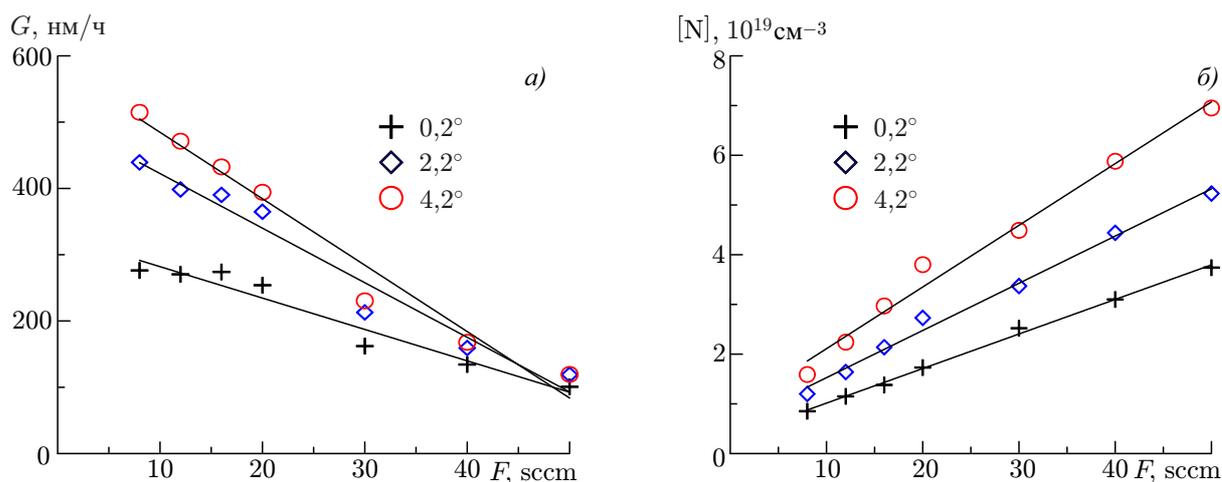


Рис. 2. Зависимость скорости роста G (а) и концентрации азота $[N]$ (б) в алмазе от потока азота F в газовой смеси при различном угле разориентации поверхности подложки с ориентацией (100). Рисунок построен по результатам работы [8]

проводилось при фиксированной температуре подложки 800°C , варьировалось содержание азота и метана в смеси. Качественно характер зависимостей не изменился, по-прежнему концентрация азота в алмазе была пропорциональна его содержанию в рабочей смеси и слабо зависела от содержания метана. Сравнение концентрации азота в алмазе, выращенном при различных давлениях (сравнение данных работ [7] и [8]) показало, что она слабо зависит от давления газа. В то же время, с увеличением давления заметно растёт скорость роста алмаза.

2.2. Зависимость концентрации азота от кристаллографической ориентации подложек

На параметры роста алмаза сильно влияет угол разориентации поверхности подложки — угол между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением. Для исследования зависимости встраивания азота и скорости роста алмаза от угла разориентации была подготовлена подложка, поверхность которой была разбита на три сектора, отшлифованных с разными углами разориентации ($0,2^\circ$; $2,2^\circ$ и $4,2^\circ$) [8]. Использование такого специально подготовленного образца позволило получить данные о влиянии угла разориентации в течение одного процесса роста, что даёт более достоверные результаты, чем при проведении нескольких экспериментов с разными образцами, имеющими разные углы разориентации. На образце были выращены несколько легированных азотом слоёв в следующем режиме: давление газовой смеси 40 Торр, СВЧ мощность 1,5 кВт, температура подложки 800°C , поток водорода 950 sccm, поток метана 1,4 sccm, поток азота $8\div 50$ sccm. На рис. 2 приведены зависимости скорости роста и концентрации азота в алмазе от содержания азота в газовой смеси. Из приведённых данных хорошо видно, что встраиваемость азота (рис. 2б) и скорость роста алмаза (рис. 2а) возрастают с увеличением угла разориентации.

При высоком содержании азота в газовой смеси (отношение концентраций атомов азота и углерода в газовой фазе $([N]/[C])_G \approx 11\div 71$) наблюдается уменьшение скорости роста алмаза с увеличением содержания азота, тогда как при низких содержаниях азота типичным является заметное увеличение скорости CVD-роста как монокристаллического алмаза [17, 18], так и поликристаллического [19]. В данных экспериментах также наблюдалось увеличение скорости роста алмаза с повышением содержания азота в диапазоне $([N]/[C])_G \approx 1,4\div 5,7$ [7], скорость роста имела широкий максимум при содержании азота $([N]/[C])_G \approx 6\div 11$. Аналогичная зависимость скорости

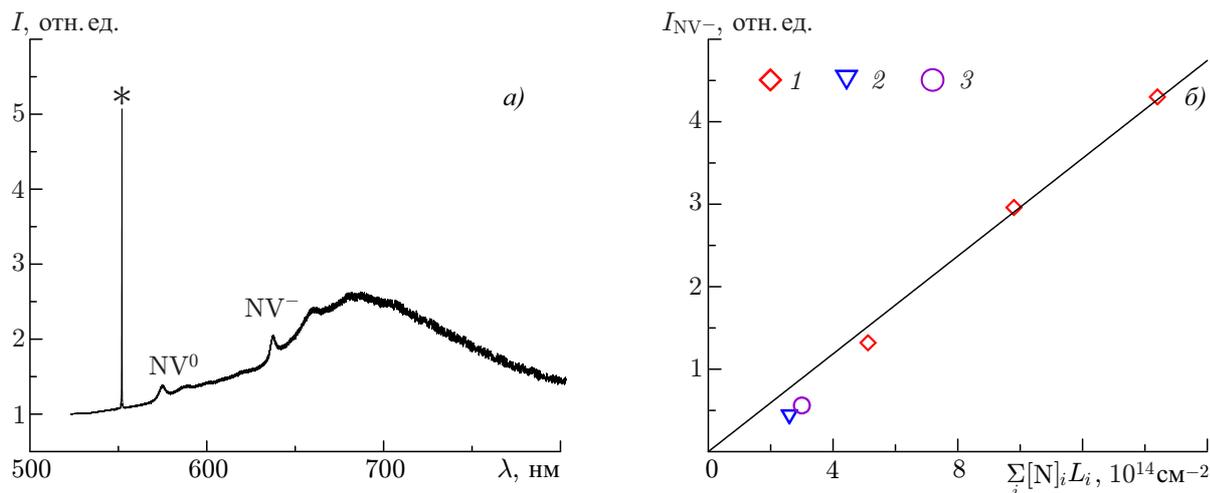


Рис. 3. Панель *a*: типичный спектр люминесценции при комнатной температуре (для области образца с углом разориентации $4,2^\circ$, I — интенсивность люминесценции, λ — длина волны излучения, звёздочкой обозначен пик, соответствующий рамановскому (комбинационному) рассеянию на алмазе). Панель *b*: интенсивность излучения бесфононной линии NV^- -центров I_{NV^-} в зависимости от поверхностной плотности азота $\sum_i [N]_i L_i$, 1 — давление газовой смеси 40 Торр, при различных углах разориентации, 2 — давление 60 Торр, 3 — давление 80 Торр. Рисунки построены по результатам работы [8]

роста с явно выраженным максимумом наблюдалась для поликристаллического алмаза [19]. В то же время, несмотря на немонотонную зависимость скорости роста, содержание азота в алмазе практически линейно возрастает с увеличением содержания азота в газовой смеси. Отметим, что влияние азота на рост алмаза не достаточно хорошо исследовано теоретически.

Также были получены спектры люминесценции от легированных слоёв, выращенных при различных условиях [8], см. рис. 3*a*. В них хорошо видны пик, соответствующий рамановскому (комбинационному) рассеянию на алмазе, и бесфононные линии излучения центров NV^0 и NV^- . Интенсивность излучения NV^- -центров примерно пропорциональна поверхностной плотности атомов азота в различных образцах, рис. 3*b*. Под поверхностной плотностью понимается интеграл от концентрации атомов азота по глубине по всем слоям, или, что то же самое, сумма произведений концентраций и толщин слоёв, $\sum_i [N]_i L_i$ (i — номер слоя).

Подложки с ориентацией поверхности (111) и (113), несмотря на относительную редкость и дороговизну, имеют ряд преимуществ для формирования NV^- -центров, в частности позволяют создавать NV^- -центры с высокой степенью ориентированности спинов, по сравнению с подложками с кристаллографической ориентацией (100). Следует отметить, что информации о росте легированного азотом алмаза на подложках с ориентацией поверхности (111) и (113) крайне мало. Поэтому нами были проведены исследования встраиваемости азота в слои, осаждаемые на монокристаллических подложках с ориентацией (111) и (113). На рис. 4 приведены зависимости концентрации азота в алмазе от его содержания в газовой смеси для таких образцов.

Эффективность встраивания азота, определяемая как отношение концентраций атомов азота к углероду в газовой и алмазной фазах, $D = ([N]/[C])_D / ([N]/[C])_G$, в подложки с ориентацией (100) при высокой концентрации азота в газовой смеси $([N]/[C])_G \approx 20 \div 40$ в наших экспериментах меняется от $6,6 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-5}$ в зависимости от угла разориентации подложек с ориентацией (100). В исследованном диапазоне параметров эффективность встраивания слабо зависит от концентрации азота в газовой смеси, при меньших значениях $([N]/[C])_G \approx 1,4$ эффективность встраивания азота составляла величину порядка $D \approx 10^{-5}$ (из данных, приведённых в рабо-

те [7]). Концентрация азота в алмазе слабо зависит от давления газа и содержания метана в рабочей смеси [7]. Напротив, зависимость эффективности встраивания от температуры подложки ярко выражена: с увеличением температуры от 750°C до 900°C эффективность встраивания уменьшается примерно в 4 раза [7]. При ориентации поверхности (113) и (111) эффективность встраивания азота в алмаз примерно в три раза выше, чем при ориентации (100). В работе [20] также наблюдалась эффективность встраивания азота в подложки с ориентацией (111) в $3\div 4$ раза бóльшая, чем в подложки с ориентацией (100). В работах [17, 20] эффективность встраивания азота в подложки с ориентацией (100) составляла около $D \approx 10^{-4}$. Однако в этих работах содержание азота в газовой смеси было намного меньше, чем в исследованном нами диапазоне, $([N]/[C])_G \approx 5 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2}$. Отметим, что увеличение концентрации азота в газовой фазе на несколько порядков приводит к снижению эффективности его встраивания в алмаз всего в 10 раз. Слабая зависимость эффективности встраивания от концентрации азота позволила получить легированные слои с очень высокой концентрацией азота, порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при $([N]/[C])_D \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

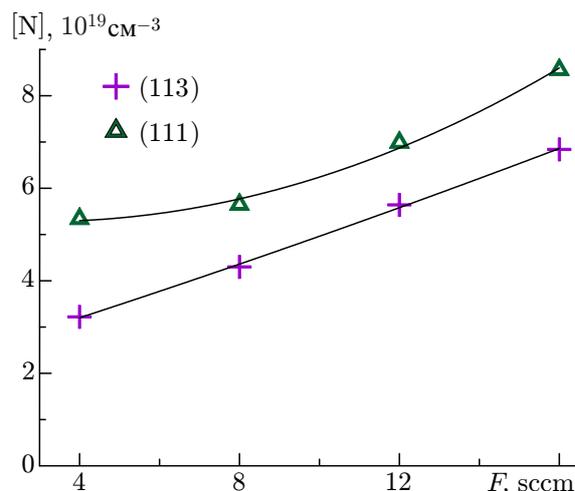


Рис. 4. Зависимость концентрации азота в алмазе $[N]$ от потока азота F в газовой смеси для образцов с ориентацией поверхности (113) и (111)

2.3. Формирование нанометровых слоёв (дельта-слоёв) легированного азотом алмаза

Полученные данные о зависимости скорости роста алмаза и концентрации азота от различных параметров позволили контролируемо выращивать тонкие (нанометровые) легированные азотом слои (дельта-слои), расположенные на различной глубине от поверхности подложки и имеющие различную концентрацию азота [7, 8].

При осаждении некоторых слоёв измерялась динамика светимости радикала CN , который образуется в водородно-метановой плазме при добавлении азота [8, 10]. Излучение этого радикала возникает за несколько секунд при добавлении азота, в течение роста легированного слоя остаётся на постоянном уровне, а затем, при отключении подачи азота, опять за секунды исчезает. Такая зависимость от времени наглядно демонстрирует возможности используемого CVD-реактора по скорости смены состава рабочей смеси газов, которая и обеспечивает получение легированных слоёв крайне малой толщины с резкими границами.

Для применения дельта-слоёв необходимо удостовериться, что азот присутствует только в дельта-слое, а концентрация его в других областях эпитаксиального CVD-слоя крайне незначительна. Чувствительности ВИМС явно не достаточно для того, чтобы определить эту концентрацию. Но концентрацию азота вне дельта-слоя можно оценить из следующих соображений. В процессе роста эпитаксиальных слоёв использовались водород и метан, которые поступали в реактор через очистители газов. Уровень предварительного вакуума перед проведением процесса составлял 10^{-7} Торр. Верхняя граница фоновой концентрации азота (учитывая чистоту газов и максимально возможное натекание) не превышала 0,2 частиц на миллион (particle per million, ppm). Такая оценка получена по результатам проведённых исследований в реакторе, имеющем вакуумно-газовую систему, аналогичную использованной в данной работе [4]. Крайне низкий уро-

вень фонового содержания азота подтверждается также данными об излучении радикала CN, которое не наблюдается без подачи азота [10]. Используя эту оценку и предполагая линейную зависимость встраивания азота от его содержания в смеси, получаем оценку сверху для концентрации азота вне дельта-слоя: $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Столь малая величина не может повлиять на наблюдения NV-центров в дельта-слое, концентрация азота в котором на 3–4 порядка больше.

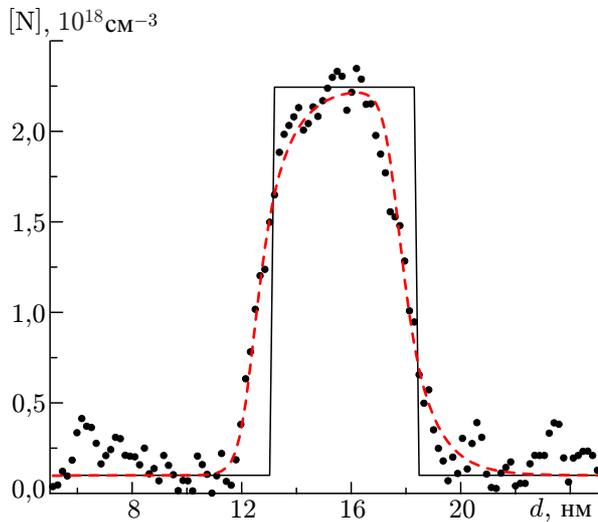


Рис. 5. Профиль ВИМС (зависимость концентрации азота $[N]$ от расстояния от поверхности d) в одиночном легированном слое (точки — экспериментальные данные ВИМС, сплошная линия — восстановленный профиль концентрации азота по методу, описанному в работе [15], штриховая линия — свёртка восстановленного профиля с функцией разрешения по глубине. Рисунок построен по результатам работы [11]

си в области разряда занимала 20 с. Для получения тонких слоёв использовался режим роста с крайне низкой скоростью, 8 нм/час, не слишком удобной на практике. В калибровочных экспериментах в профиле ВИМС были продемонстрированы слои с толщиной $5 \div 10$ нм, при этом измеряемый сигнал всего в $1,3 \div 2$ раза превосходил шум [5]. При формировании более тонких слоёв с толщиной 2 нм с низкой концентрацией азота в работе [5] исходили из ранее откалиброванной скорости роста, включая подачу азота в реактор на расчётное время. Однако подтвердить формирование такого тонкого слоя с низкой концентрацией азота методом ВИМС невозможно из-за недостаточной его чувствительности.

Даже при относительно высокой концентрации азота в дельта-слое из-за малой его толщины поверхностная плотность азота невелика. Поэтому при люминесценции легко наблюдаются одиночные NV-центры. Это позволяет найти концентрацию NV-центров в дельта-слое прямым подсчётом числа наблюдаемых NV-центров на определённой площади. Исследование NV-центров в дельта-слое с помощью конфокальной микроскопии и оптически детектируемого резонанса было проведено в ФИАН [10]. Измерение поверхностной плотности NV-центров в дельта-слое дало значение поверхностной плотности около 4 мкм^{-2} при концентрации азота $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и толщине слоя 3 нм. Для одиночных NV-центров было измерено время когерентности T_2 , которое составило 0,92 мкс. Эта величина соответствует типичным значениям времён T_2 для однородно легированных слоёв с такой же концентрацией азота, которую можно оценить по формуле

Для демонстрации возможностей данного метода дельта-легирования был выращен легированный азотом слой на малой глубине. При этом ВИМС обладает хорошим разрешением, что позволяет более точно исследовать распределение азота в слое. Профиль ВИМС этого слоя показан на рис. 5 совместно с восстановленным профилем концентрации азота по методу, описанному в работе [15], и результатом свёртки восстановленного профиля с функцией разрешения по глубине. Толщины границ слоя в профиле ВИМС составляют всего 2 нм, что порядка величины разрешения по глубине. Наблюдается хорошее совпадение измеренного профиля и результата свёртки прямоугольного распределения концентрации азота с функцией разрешения по глубине. Поэтому можно заключить, что легированный азотом слой имеет границы толщиной не более 1 нм и распределение концентрации, близкое к прямоугольному профилю.

В работе [5] сообщалось о формировании тонких слоёв с толщиной 2 нм и концентрацией $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При этом использовался серийный реактор, в котором смена состава рабочей смеси

$T_2[\text{мкс}] \approx 165/n_N[\text{ppm}]$ (n_N — концентрация азота) [21]. Для слоёв с существенно более низкой концентрацией азота [5] время когерентности T_2 составляло порядка 700 мкс, что объясняется меньшей концентрацией азота в слое.

2.4. Осаждение структур с периодически расположенными легированными слоями алмаза

Используемый CVD-реактор позволяет создавать алмазные структуры с большим числом легированных азотом слоёв. Было выращено несколько многослойных структур с периодически расположенными легированными слоями [11]. На рис. 6 приведён пример профиля ВИМС такой структуры. Разброс в величине максимальной концентрации отдельных слоёв объясняется случайной погрешностью метода ВИМС (для проведения измерений на глубину более 1 мкм 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.

Для выращенных многослойных структур были измерены спектры люминесценции. Для сравнения был осаждён однородно легированный слой с приблизительно такой же концентрацией и близкой поверхностной плотностью азота. Для всех структур было измерено время когерентности T_2 (измерения проведены в ФИАН), которое составило $4 \div 7$ мкс [11] и уменьшалось с ростом концентрации азота¹. Это значение, как и для одиночных дельта-слоёв, соответствует величине T_2 для однородно легированного эпитаксиального слоя с такой же концентрацией азота. В то же время было обнаружено, что излучение в бесфоновой линии NV-центра имеет бóльшую интенсивность для одной из многослойных структур по сравнению с однородно легированным слоем с тем же временем когерентности. Поэтому такие структуры после оптимизации их параметров могут быть востребованы для некоторых применений.

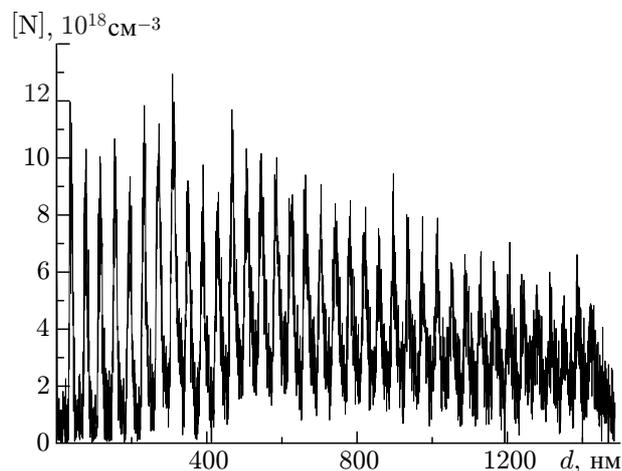


Рис. 6. Профиль ВИМС (зависимость концентрации азота $[N]$ от расстояния от поверхности d) в алмазной структуре, состоящей из 37 легированных слоёв. Рисунок построен по результатам работы [11]

3. ФОРМИРОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ АНСАМБЛЕЙ NV-ЦЕНТРОВ

Таким образом, разработанная технология легирования позволяет создавать в процессе роста CVD-алмаза структуры, содержащие как одиночные, так и многослойные легированные азотом слои. Однако для ряда практических применений может потребоваться формирование структур, которые обеспечивают локализацию положения NV-центров не только по глубине, но и по поверхности подложки. Было исследовано несколько способов создания локализованных ансамблей NV-центров.

¹ Бóльшее времени когерентности для многослойных структур по сравнению с одиночным дельта-слоем (подраздел 2.3) в основном объясняется бóльшей концентрацией азота в нём.

3.1. Создание локализованных ансамблей NV-центров с помощью селективного роста алмаза через маску

Для реализации этого метода на поверхность подложки наносилась маска из молибдена толщиной 100 нм. С помощью фотолитографии в маске были сделаны периодически расположенные отверстия с диаметром 20 мкм, расстояние между отверстиями составляло 150 мкм. Внутри этих отверстий выращивались эпитаксиальные слои алмаза, в то время как на самом молибдене алмаз практически не осаждался. После CVD-процесса молибден легко удалялся химическим травлением. При CVD-осаждении алмаза в отверстиях маски был выращен легированный азотом дельта-слой. Таким образом, после роста алмаза и удаления молибденовой маски получилась матрица NV-центров на поверхности кристалла. Изображения поверхности такого образца приведены на рис. 7а. Недостатком этого метода является возможность загрязнения алмаза материалом маски в процессе CVD-роста, которое происходит в результате распыления материала маски под действием высоких температур и микроволновой плазмы.

3.2. Создание локализованных ансамблей NV-центров с помощью травления алмаза в плазме индукционного разряда

Также был опробован другой метод локализации NV-центров по поверхности подложки, который заключается в травлении легированного азотом слоя через металлическую маску (в некотором смысле данный метод противоположен описанному выше). Для этого были использованы и оптимизированы под данную задачу следующие технологические операции: нанесение маски фоторезиста, напыление слоя алюминия с толщиной 200 нм, удаление фоторезиста, плазмохимическое травление в кислородсодержащей плазме индукционного разряда, удаление алюминиевой маски. Были подобраны режимы травления, в которых скорость травления алмаза существенно превышает скорость травления алюминиевой маски. При этом глубина травления (без разрушения маски) может достигать 1,5÷1,8 мкм, что достаточно для формирования массивов легированных слоёв. Несмотря на относительную трудоёмкость данного метода, при его использовании не происходит внесения дополнительных загрязнений в алмаз (формирование поверхностной структуры происходит после CVD-процесса роста алмаза).

Матрицы NV-центров были сформированы из многослойных структур легированных азотом дельта-слоёв с помощью плазмохимического травления через металлическую маску. Были изготовлены структуры, представляющие собой столбики с различными диаметрами (5 и 10 мкм) и высотой около 1,7 мкм. Изображение, а также профиль созданных структур, полученных с помощью интерферометра белого света ZYGO, приведены на рис. 7б.

Таким образом, оба описанных метода позволяют создавать на поверхности алмазного кристалла структуры, в которых локализованы NV-центры. Исследование люминесценции из таких структур показало, что излучение от NV-центров наблюдается только из области столбиков, содержащих эти центры.

3.3. Создание локализованных ансамблей NV-центров с помощью облучения электронным пучком

Третий способ создания локализованных ансамблей NV-центров связан с тем, что лишь небольшая часть азота, который встроился в алмаз в процессе CVD-роста, участвует в образовании NV-центров. Доля NV-центров по отношению к азоту в алмазе для режимов роста, описанных в данной работе, составляет около 0,2 % для толстых легированных слоёв [8] и порядка

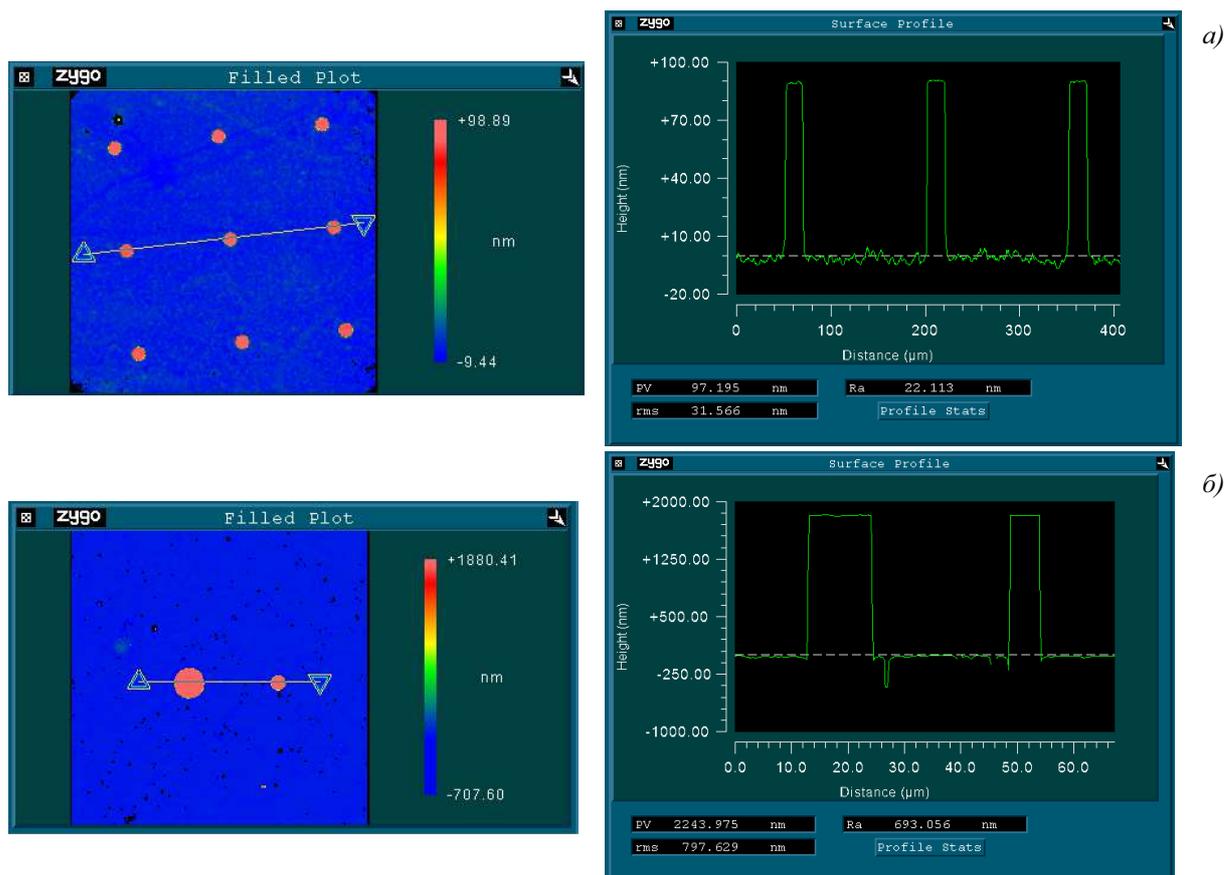


Рис. 7. Матрица NV-центров в алмазе, выращенном в отверстиях молибденовой маски (а), и полученная селективным травлением через маску (б). Данные получены с помощью интерферометра Zygo NewView 7 300

0,01 % [10] для дельта-слоев. В третьем способе увеличить плотность NV-центров можно за счёт роста числа вакансий, без изменения концентрации атомов азота. Обычно для создания вакансий используется облучение электронным пучком [22, 23] или пучком ионов [24]. Как правило, при этом облучается весь образец. Использование сфокусированного пучка электронов позволяет облучать только небольшие выделенные области на поверхности кристалла, что даёт возможность создавать локализованные ансамбли с повышенной концентрацией NV-центров. В работе [9] приведены результаты исследований возможности создания локализованных ансамблей NV-центров с помощью облучения электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа. За счёт фокусировки, достижимой для этого прибора, возможно получение высоких доз облучения (выше 10^{20} эл/см²) и, следовательно, большей эффективности конверсии атомов азота в NV-центры. Сначала был получен легированный азотом дельта-слой с толщиной примерно 3 нм на глубине 50 нм от поверхности. Концентрация азота в дельта-слое составляла $1,3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. С помощью просвечивающего электронного микроскопа были облучены электронами с энергией 200 кэВ отдельные области поверхности. Размер облученных областей составлял 10 мкм, расстояние между областями 300 мкм. Доза облучения для каждой из областей была различна и изменялась в пределах $10^{19} \div 2 \cdot 10^{22}$ эл/см². После облучения электронным пучком образец отжигался в вакууме при температуре 800 °С в течение часа для формирования NV-центров в дельта-слое вследствие диффузии вакансий.

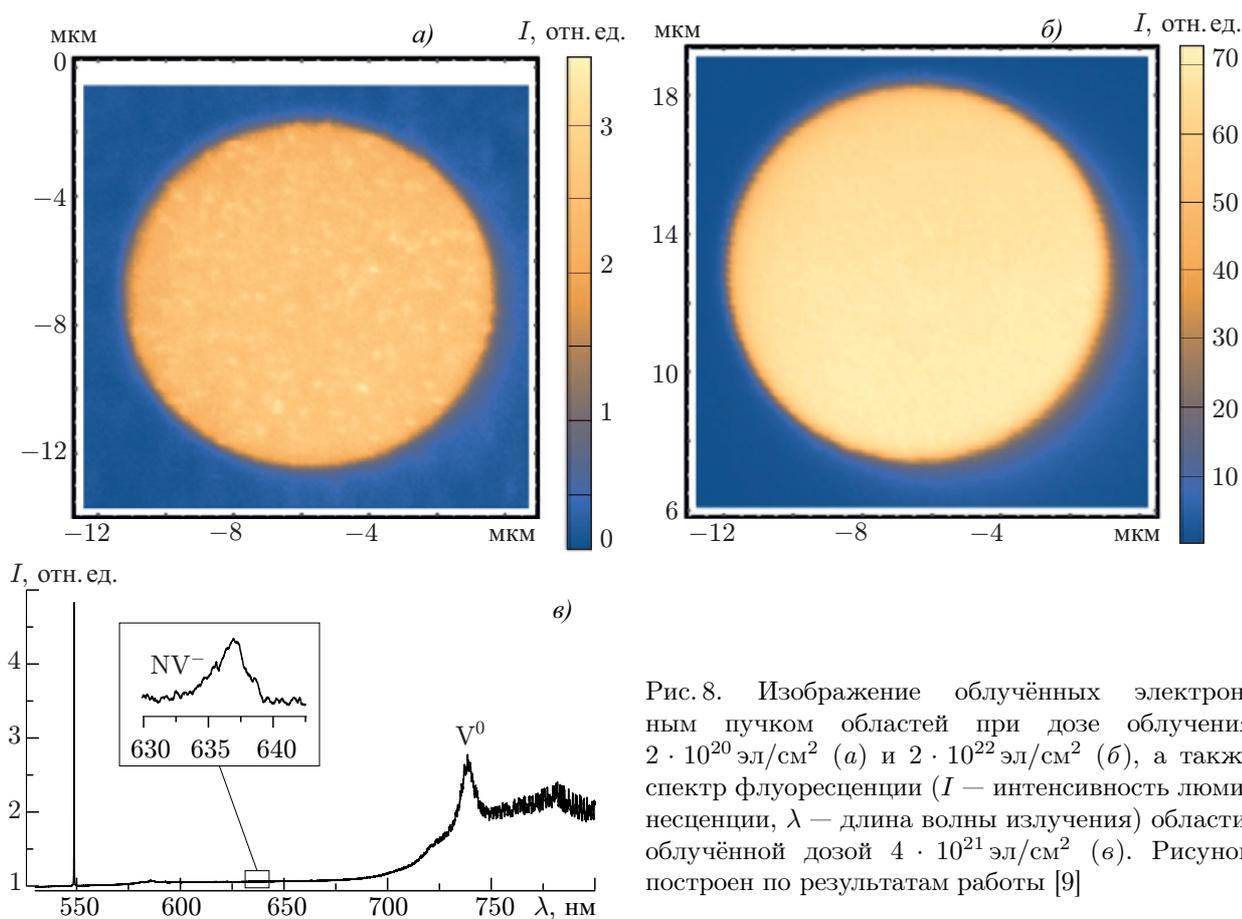


Рис. 8. Изображение облучённых электронным пучком областей при дозе облучения $2 \cdot 10^{20}$ эл/см² (а) и $2 \cdot 10^{22}$ эл/см² (б), а также спектр флуоресценции (I — интенсивность люминесценции, λ — длина волны излучения) области, облучённой дозой $4 \cdot 10^{21}$ эл/см² (в). Рисунок построен по результатам работы [9]

Изображение облучённых областей, полученное с помощью конфокальной микроскопии [9], представлено на рис. 8а, б. Результаты измерений спектров флуоресценции активированных областей (рис. 8в), показали, что при высоких дозах облучения большая часть излучения связана не с NV-центрами, а происходит от дефектов решётки алмаза, вызванных облучением. Анализ спектров флуоресценции показал, что этими дефектами являются вакансии V^0 в нейтрально заряженном состоянии (дефект GR1, 740,9 нм). На изображении облучённых областей при умеренной дозе (рис. 8а) видны яркие точки, соответствующие флуоресценции NV-центров, на фоне однородной засветки, отвечающей флуоресценции вакансий V^0 . Тем не менее, спектры флуоресценции отчётливо продемонстрировали увеличение концентрации NV-центров в активированных областях. При максимальной дозе облучения сигнал флуоресценции NV-центров в 20 раз превосходит слабый сигнал от необлучённых областей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате цикла исследований разработана технология легирования CVD-алмаза в процессе его роста, позволяющая создавать пространственные структуры ансамблей NV-центров. Тонкие (толщиной несколько нанометров) содержащие NV-центры слои алмаза с известным положением по глубине от поверхности подложки были сформированы с помощью метода дельта-легирования. Времена спиновой когерентности NV-центров в таких слоях близки к их значению для однородно легированных слоёв с такой же концентрацией азота. Различны-

ми методами (селективного осаждения, селективного травления алмаза и активации NV-центров сфокусированным электронным пучком) были получены матрицы NV-центров, локализованных в заданных местах поверхности кристалла.

Разработанная технология создания NV-центров в CVD-алмазе с контролируемым положением представляет интерес для приложений в области квантовой коммуникации и квантовой информации, а также для создания сверхчувствительных сенсоров магнитных и электрических полей.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 16–19–00163).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe E., Sasaki K. // J. Appl. Phys. 2018. V.123, No.16. Art. no. 161101. <https://doi.org/10.1063/1.5011231>
2. Ashfold M. N. R., Goss J. P., Green B. L., et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120, No. 12. P. 5 745–5 794. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00518>
3. Nad S., Gu Y., Asmussen J. // Diam. Relat. Mater. 2015. V.60. P. 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.018>
4. Vikharev A. L., Lobaev M. A., Gorbachev A. M., et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 22. Art. no. 100816. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100816>
5. Ohno K., Heremans F. J., Bassett L. C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V.101, No.8. Art. no. 082413. <https://doi.org/10.1063/1.4748280>
6. Lee J. C., Bracher D. O., Cui S., et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V.105, No.26. Art. no. 261101. <https://doi.org/10.1063/1.4904909>
7. Lobaev M. A., Gorbachev A. M., Bogdanov S. A., et al. // Diam. Relat. Mater. 2017. V. 72. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.011>
8. Lobaev M. A., Gorbachev A. M., Bogdanov S. A., et al. // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215, No. 22. Art. no. 1800205. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800205>
9. Богданов С. А., Горбачев А. М., Радищев Д. Б. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45, вып. 6. С. 36–39. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47498.17634>
10. Bogdanov S. A., Bolshedvorskii S. V., Zelenev A. I., et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. Art. no. 101019. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101019>
11. Горбачев А. М., Лобаев М. А., Радищев Д. Б. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, вып. 13. С. 19–23. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.13.49585.18299>
12. Vikharev A. L., Gorbachev A. M., Lobaev M. A., et al. // Phys. Status Solidi RRL. 2016. V. 10, No. 4. P. 324–327. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510453>
13. Watanabe H., Takeuchi D., Yamanaka S., et al. // Diam. Relat. Mater. 1999. V. 8, No. 7. P. 1 272–1 276. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00126-0)
14. Okushi H., Watanabe H., Ri S., et al. // J. Crystal Growth. 2002. V. 237–239. P. 1 269–1 276. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02144-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02144-3)
15. Lobaev M. A., Gorbachev A. M., Vikharev A. L., et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 653. P. 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.12.008>
16. Lobaev M. A., Bogdanov S. A., Radishev D. B., et al. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 66. P. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.05.004>
17. Tallaire A., Collins A. T., Charles D., et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 1 700–1 707. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.02.005>

18. Lu J., Gu Y., Grotjohn T.A., et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 37. P. 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.04.007>
19. Bogdanov S., Vikharev A., Gorbachev A., et al. // *Chem. Vap. Deposition.* 2014. V. 20. P. 32–38. <https://doi.org/10.1002/cvde.201307058>
20. Samlenski R., Haug C., Brenn R., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 2798–2800. <https://doi.org/10.1063/1.114788>
21. Bauch E., Hart C.A., Schloss J.M., et al. // *Phys. Rev. X.* 2018. V. 8, No. 3. Art. no. 031025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.031025>
22. Zaitsev A.M., Moe K.S., Wang W. // *Diam. Relat. Mater.* 2017. V. 71. P. 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.11.015>
23. McLellan C.A., Myers B.A., Kraemer S., et al. // *Nano Lett.* 2016. V. 16, No. 4. P. 2450–2454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05304>
24. Ohno K., Heremans F.J., de las Casas C.F., et al. // *Appl. Phys. Lett.* V. 105, No. 5. Art. no. 052406. <https://doi.org/10.1063/1.4890613>

Поступила в редакцию 13 августа 2020 г.; принята в печать 31 августа 2020 г.

CREATION OF LOCALIZED ENSEMBLES OF NV CENTERS IN A DIAMOND GROWN IN A MICROWAVE CVD REACTOR AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

A. M. Gorbachev, M. A. Lobaev, D. B. Radishev, A. L. Vikharev, S. A. Bogdanov, M. N. Drozdov, V. A. Isaev, S. A. Kraev, A. I. Okhapkin, and E. A. Arkhipova

This paper summarizes the results of studies on the creation of localized ensembles of NV centers in a single-crystal diamond. The diamond was doped with nitrogen during its CVD growth. Due to the use of a microwave CVD reactor, in which a rapid (a few seconds) change in the composition of the gas mixture is realized, thin (nanometer thick) doped diamond layers were obtained, the position of which relatively to the substrate surface is known with high accuracy. The possibility of forming a matrix of NV centers localized on the crystal surface is demonstrated. The results of a study of the fluorescence of NV centers in such structures are presented.