

АЛМАЗНЫЕ ВИСКЕРЫ СО СТРУКТУРОЙ «СЕРДЦЕВИНА-ОБОЛОЧКА»: ЭВОЛЮЦИЯ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ПРИ ЗАРАЩИВАНИИ И ЛЕГИРОВАНИИ ГЕРМАНИЕМ В СВЧ ПЛАЗМЕ

Д.Н. Совык¹⁾, В.Г. Ральченко¹⁾, Ю.М. Крылов¹⁾, А.П. Большаков¹⁾, А.В. Мяконьких²⁾,
В.В. Артемов³⁾, А.Л. Васильев³⁾, А.К. Мартыанов¹⁾, С.С. Савин⁴⁾

¹⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, ГСП-1, Россия, sovyk@nsc.gpi.ru, vg_ralchenko@mail.ru,
krylov@nsc.gpi.ru, bolshak@ran.gpi.ru, art.martyanov@gmail.com

²⁾Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН,
Нахимовский пр. 36/1, Москва 117218, Россия, amiakonkikh@gmail.com

³⁾Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
НИЦ «Курчатовский институт», Ленинский пр. 59, Москва 119333, Россия,
vladimir.artemov@gmail.com, a.vasiliev56@gmail.com

⁴⁾МИРЭА - Российский технологический университет,
пр. Вернадского 78, Москва 119454, ЦФО, Россия, savin-mrf@mail.ru.

Монокристалльные алмазные вис커еры представляют большой интерес для применений в фотонике (усиление люминесценции центров окраски, таких, как азот-вакансия NV) и электронике (гетероэпитаксиальное осаждение CVD алмаза с низкой плотностью дислокаций). Стандартно вис커еры получают травлением алмазной подложки в индуктивно-связанной плазме (ICP) с маской в виде островков металлов, нитридов. Мы получили более сложные структуры типа «сердцевина-оболочка» (core-shell) путем наращивания оболочки из CVD алмаза на вискерах из монокристалла НРНТ (high-pressure high-temperature) алмаза. Метод позволяет управлять размером и формой вискеро, и легировать их. Первичные вис커еры диаметром 300-500 нм и высотой 5 мкм сформированы травлением монокристалла с ориентацией (100) в плазме ICP (Ar/O₂) с маской в виде островкового молибдена. Затем в СВЧ-плазмохимическом реакторе в газовой смеси CH₄/H₂/GeH₄ наносили оболочку из CVD алмаза толщиной около 200 нм. Спектры фотолюминесценции с полосой дефекта GeV на 602 нм подтвердили факт легирования германием. Методами SEM, ТЕМ и спектроскопии КР исследована геометрия и структура оболочки, охарактеризованы дефекты в ней. Метод получения структур «сердцевина-оболочка» является версией латерального эпитаксиального наращивания (ELO), и потенциально может быть использован, при корректировке условий роста, для снижения плотности дислокаций в пространстве между тесно расположенными вискерами.

Ключевые слова: алмазные вис커еры; ICP травление; СВЧ-плазма; эпитаксия; SEM; ТЕМ.

DIAMOND WHISKERS WITH «CORE-SHELL» STRUCTURE: EVOLUTION OF SHAPE AND SIZE UPON DOPING WITH Ge BY MICROWAVE PLASMA CVD

D. Sovyk¹⁾, V. Ralchenko¹⁾, Y. Krylov¹⁾, A. Bolshakov¹⁾, A. Miakonkikh²⁾,
V. Artemov³⁾, A. Vasiliev³⁾, A. Martyanov¹⁾, S. Savin⁴⁾

¹⁾Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilova Str., 119991 Moscow, Russia, krylov@nsc.gpi.ru, vg_ralchenko@mail.ru,
bolshak@ran.gpi.ru, sovyk@inbox.ru, art.martyanov@gmail.com

²⁾Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences,
36/1 Nakhimovsky Ave., 117218 Moscow, Russia, amiakonkikh@gmail.com.

³⁾Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics», 59 Leninskiy Ave., 119333 Moscow, Russia,
vladimir.artemov@gmail.com, a.vasiliev56@gmail.com

⁴⁾MIREA - Russian Technological University,
78 Vernadskogo Ave., 119454 Moscow, Central Federal District, Russia, savin-mrf@mail.ru

Single crystal diamond (SCD) whiskers attract attention in view of possibility to enhance the intensity of color centers, such as nitrogen-vacancy defect, for optical quantum technologies [1,2] and heteroepitaxial growth of low-stress CVD diamond films and crystals [3]. Normally, the diamond whiskers are produced by etching of a SCD substrate with ion beam or inductively-coupled plasma (ICP) through an appropriate mask (array of metal islands). Here, we fabricated a more complex, core-shell SCD pillars, by growing a CVD shell around the HPHT (high-pressure high-temperature synthesis) whiskers. The primary whiskers of 5 microns high and 300-500 nm in diameter were produced on type Ib HPHT SCD substrate by ICP etching with Ar/O₂ gas and Mo submicron islands in a role of a mask. The subsequent diamond film growth performed in a microwave plasma CVD reactor increased the whisker diameter by a factor of two. The shell was deposited using a microwave plasma CVD in CH₄/H₂/GeH₄ gas mixture for doping with Ge from the germane precursor to produce germanium-vacancy (GeV) color center emitting in yellow spectral region. The sample characterization with SEM, TEM, Raman and photoluminescence (PL) spectroscopy, confirmed the single crystalline structure of the shell, however, enriched with extended defects. The structure degradation was assigned to excess GeH₄ content in gas. The emission band from GeV at 603 nm was registered in PL spectrum, indicating on the successful doping. The search for optimal parameters for epitaxial lateral overgrowth of the whiskers with low-defect density still remains primary goal.

Keywords: diamond whiskers; ICP etching; epitaxy; microwave plasma; SEM; TEM.

Введение

Монокристалльные висеры из алмаза привлекают большой интерес ввиду их применения для усиления интенсивности (направленности) эмиссии центров окраски, таких как азот-вакансия, важных для оптических квантовых технологий и спинтроники за счет волноводного эффекта [1, 2], и для гетероэпитаксиального роста алмазных пленок с пониженными плотностью дислокаций и уровнем напряжений [3]. Стандартно висеры получают травлением алмазной подложки в индуктивно-связанной плазме (ICP) с маской в виде регулярных или случайно расположенных островков металла [1, 2, 4]. Мы получили более сложные структуры типа «сердцевина-оболочка» (core-shell) путем наращивания оболочки из CVD алмаза на висеры из монокристалла HPHT (high pressure high temperature) алмаза. Метод позволяет управлять размером и формой висеров и легировать их.

Результаты и их обсуждение

Исходные висеры цилиндрической формы высотой около 5 мкм и диаметром 300 – 500 нм (рис. 1а) получали на монокристалльной пластине HPHT алмаза типа Ib толщиной 600 мкм с помощью травления на установке «PlasmaLab Dual 100» в плазме ICP состава Ar/O₂ с маской в виде субмикронных островков Mo (скорость травления 160 нм/мин).

После травления подложки на глубину 6 мкм структурное качество поверхности по данным спектров комбинационного рассеяния (КР) повысилось: ширина пика КР (FWHM) на частоте 1332.5 см⁻¹ уменьшилась с исходной величины 2.1 см⁻¹ до 1.9 см⁻¹ в результате удаления нарушенного слоя.

После химического удаления маски наносили алмазные слои в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2,45 ГГц) в смеси CH₄/H₂/GeH₄ (температура подложки 830°C, время роста 3 мин). Герман добавляли для легирования оболочки Ge в процессе роста и формирования центров окраски германий-вакансия (GeV), который обладает интенсивным свечением в желтой области спектра [5]. После наращивания висеров их диаметр примерно удвоился, поверхность приобрела значительную шероховатость, на вершине сформированы одинаково ориентированные (в плоскости параллельной подложке) правильные пирамиды, обрамленные треугольными плоскостями (111) (рис. 1б). Висеры сохранили почти цилиндрическую форму, огранка на боковых сторонах не успела образоваться.

Анализ образцов методами сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии подтвердил монокристалльный характер оболочки, которая, однако, содержала значительное количество протяженных дефектов (дефе-

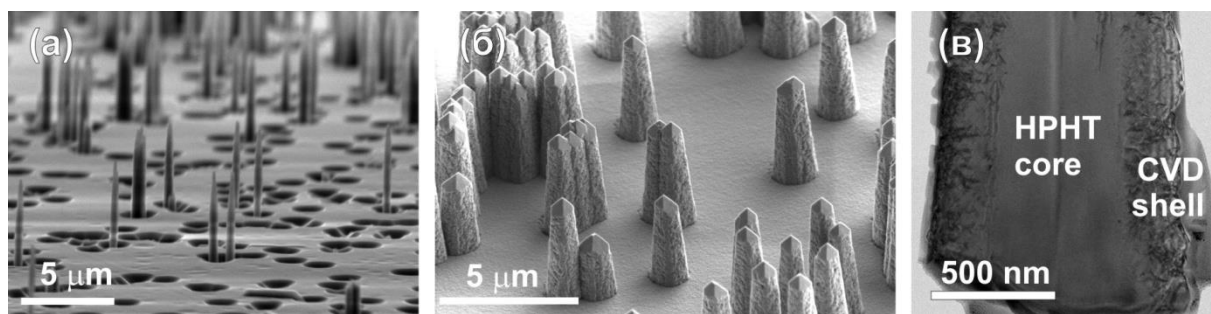


Рис. 1. (а) Алмазные висеры высотой 5 мкм и диаметром 0.3-0.5 мкм, полученные травлением монокристалльной подложки HPHT алмаза в плазме ICP. (б) Алмазные столбики после заращивания исходных висеров в СВЧ плазме состава $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{GeH}_4$. (в) Изображение ТЕМ в светлом поле средней части стержня: оболочка CVD алмаза более дефектна по сравнению с HPHT сердцевиной

ктов упаковки, микродвойников, дислокаций) (рис. 1в).

Деградиацию структуры мы связываем с неоптимальной огранкой или присутствием всех ориентаций кристаллографических граней на боковой поверхности столбиков, избыточным содержанием метана и присутствием германа.

В спектрах фотолюминесценции (возбуждение на длине волны 473 нм) обнаруживается линия дефекта GeV на длине волны 602 нм, как результат легирования.

Заключение

Эпитаксиальное осаждение алмаза на «лесе» из монокристалльных алмазных висеров позволяет подстраивать форму и диаметр висеров, легировать оболочку, в частности вводить центры окраски, такие как NV, SiV, GeV, интересные для фотоники.

Метод получения структур «сердцевина-оболочка» является версией латерального эпитаксиального наращивания (epitaxial lateral overgrowth – ELO), что используется для снижения плотности дислокаций в пространстве между тесно расположенными висерами.

Достижение структурного совершенства материала оболочки, растущего параллельно подложке, остается актуальной

задачей, важной для применений в электронике и требующей нахождения оптимальных режимов роста.

Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 23-42-00120.

Библиографические ссылки

1. Babinec T., Hausmann J., Khan M., Zhang Y., Maze R., Hemmer R., Lončar M. A diamond nanowire single-photon source. *Nature Nanotechnology* 2010; 5(3): 195-199.
2. Widmann C. J., Giese C., Wolfer M., Brink D., Heidrich N., Nebel C. E. Fabrication and characterization of single crystalline diamond nanopillars with NV-centers. *Diamond and Related Materials* 2015; 54: 2-8.
3. Aida H., Kim S. W., Ikejiri K., Kawamata Y., Koyama K., Kodama H., Sawabe A. Fabrication of freestanding heteroepitaxial diamond substrate via micropatterns and microneedles. *Applied Physics Express* 2016; 9(3): 035504.
4. Toros A., Kiss M., Graziosi T., Mi S., Berra-zouane R., Naamoun M., Vukajlovic Plestina J., Gallo P., Quack N. Reactive ion etching of single crystal diamond by inductively coupled plasma: State of the art and catalog of recipes. *Diamond and Related Materials* 2020; 108: 107839.
5. Sedov V., Martyanov A., Savin S., Bolshakov A., Bushuev E., Khomich A., Kudryavtsev O., Krivobok V., Nikolaev S., Ralchenko V. Growth of polycrystalline and single-crystal CVD diamonds with bright photoluminescence of Ge-V color centers using germane GeH_4 as the dopant source. *Diamond and Related Materials* 2018; 90: 47-53.