

На правах рукописи



Мартьянов Артем Константинович

**ФОРМИРОВАНИЕ В СВЧ ПЛАЗМЕ АЛМАЗНЫХ
ПЛЁНОК И КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРИМЕСИ Si, Ge, Eu**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

Научный руководитель кандидат физ.-мат. наук **Седов Вадим Станиславович**

Официальные оппоненты **Багаев Виктор Сергеевич**, д.ф.-м.н., проф., Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г.н.с.

Сигалаев Сергей Константинович, к.ф.-м.н., Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, в.н.с.

Ведущая организация Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук

Защита состоится 23 декабря 2019 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.063.02, созданного на базе ИОФ РАН, по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С [диссертацией](http://diss.gpi.ru) можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <http://diss.gpi.ru>.

Автореферат разослан _____ 2019 года.

ВРИО учёного секретаря

диссертационного совета, д. ф.-м.н.

Глушков Владимир Витальевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Примесные центры окраски в алмазе обладают уникальными спектральными характеристиками: высокой яркостью и стабильностью при комнатной температуре, высокой квантовой эффективностью, короткими временами затухания фотолюминесценции (ФЛ) и узкими линиями, и представляют интерес для нанофотоники и квантовой оптики [1]. Наиболее активно изучаются центры азот-вакансия (NV, англ. Nitrogen-Vacancy) и кремний-вакансия (SiV, англ. Silicon-Vacancy). В отличие от NV-центра, для отрицательно заряженного центра кремний-вакансия характерно слабое электрон-фононное взаимодействие благодаря чему 70% его ФЛ сосредоточено в узкой бесфононной линии (БФЛ) на длине волны 738 нм (полуширина ~ 5 нм при $T_{\text{комн.}}$) [2]. Схожими характеристиками также обладает центр германий-вакансия (GeV, англ. Germanium-Vacancy) в алмазе с узкой БФЛ на $\lambda = 602$ нм [3]. SiV и GeV центры перспективны для генерации одиночных когерентных оптических фотонов для реализации узлов квантовых сетей [4] и при разработке оптических биомаркеров на основе наноалмаза [1,5]. Для реализации указанных применений критически важным является контролируемый синтез материала с яркими узкими линиями ФЛ.

Первый синтез легированного Si алмаза из газовой фазы (CVD, англ. Chemical Vapor Deposition) был описан в 1990 году в работе Коллинса [6]. В настоящее время подавляющее большинство экспериментов производится неконтролируемым легированием из кристаллического кремния [7] или методом ионной имплантации [8], который вызывает повреждение алмазной поверхности и приводит к ухудшению спектральных характеристик центров окраски. Совсем недавно было предложено легирование алмаза из газа непосредственно во время плазмохимического CVD синтеза (из силана SiH_4 [9] и тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [10]). Силан позволяет легировать алмаз в наиболее широком диапазоне концентраций без усложнения процесса синтеза дополнительными привносимыми элементами. Для развития существующих методов легирования

алмаза из силана требуется исследование влияния параметров осаждения легированных кремнием алмазных плёнок на спектральные характеристики центров окраски в них.

Центры окраски GeV в алмазе были впервые получены в 2015 году [3]. Существует всего несколько работ по получению центров GeV в алмазе: методом ионной имплантации [3], методом CVD с твёрдым источником германия [11] и методом высоких давлений и высоких температур (НРНТ, англ. High Pressure, High Temperature) [12]. Однако для практических применений данными методами невозможно получить образцы большой площади с контролируемым и равномерным распределением примеси германия.

Всё ещё продолжают поиски новых источников фото-, а также рентгенолюминесценции (РЛ) в алмазной матрице с целью расширения спектрального диапазона, увеличения времени жизни и эффективности ФЛ для создания визуализаторов мощного рентгеновского излучения (сцинтилляторов) в прозрачной и теплопроводной алмазной матрице, а также ярких биомаркеров с химически и биологически инертной алмазной оболочкой. Однако существующие методы легирования алмаза редкоземельными элементами не позволяют получить ФЛ с высоким соотношением сигнал/шум [13].

Таким образом на момент постановки цели диссертационной работы существующие методы легирования алмаза из силана не позволяли получить достаточно узкие линии для задач квантовой оптики; влияние параметров плазмохимического осаждения алмазных плёнок на спектральные характеристики центров окраски в них изучено недостаточно; остаётся открытым вопрос о наличии новых линий, связанных с кремниевыми дефектами в алмазе; отсутствуют методы контролируемого легирования алмаза германием; существующие методы легирования алмаза редкоземельными элементами не позволяют получить яркую фото- и рентгенолюминесценцию.

Цель работы: (1) изучение процессов синтеза алмазных плёнок в СВЧ плазме с газообразным прекурсором – источником примеси (SiH_4 , GeH_4);

- (2) изучение процессов синтеза композитов «алмаз-РЗЭ» (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$);
- (3) изучение структуры, фазового состава и оптических свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. определение параметров синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок для получения интенсивной узкополосной ФЛ SiV-центров на длине волны 738 нм;
2. изготовление слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных плёнок легированных изотопически чистым кремнием (^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si) и изучение спектральных характеристик полученных SiV-центров при комнатной и низкой (5 К) температурах;
3. определение диапазона концентраций GeH_4/CH_4 для получения яркой ФЛ GeV-центров на длине волны 602 нм в поликристаллических алмазных плёнках; синтез и изучение спектральных характеристик монокристаллических алмазных слоёв, легированных германием;
4. синтез в СВЧ плазме композитов «алмаз-германий», «алмаз- EuF_3 » и «алмаз- $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ », изучение их структурных и оптических характеристик.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, большим количеством синтезированных и проанализированных образцов, воспроизводимостью результатов экспериментов.

Научная новизна

1. Получены ансамбли моноизотопных SiV-центров с рекордно узкой полосой люминесценции (полушириной 4,8 ГГц) при помощи контролируемого легирования алмаза кремнием из газообразного силана непосредственно во время плазмохимического синтеза алмазных плёнок.
2. Обнаружены и охарактеризованы новые оптические центры в микрокристаллических алмазных плёнках с ФЛ в полосе 720-722 нм.

3. Впервые получены центры окраски германий-вакансия в алмазе при использовании газообразного германа в качестве источника примеси, и определены условия синтеза алмаза, обладающего рекордной интенсивностью ФЛ центров GeV.
4. Впервые из газовой смеси метан-водород-герман получен композитный материал германий-алмаз.
5. Разработан метод получения новых рентгенолюминесцентных алмазных композитов, заключающийся во внедрении наночастиц фторидов редкоземельных элементов в поликристаллические алмазные плёнки непосредственно в процессе плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы.
6. Получены и охарактеризованы новые алмазные композиты с внедрёнными наночастицами EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$ в качестве источников ФЛ и РЛ.

Практическая значимость работы.

1. Интенсивно фотолюминесцирующие SiV-центры (одиночные и ансамбли) в алмазных плёнках необходимы для применений в качестве однофотонных источников излучения в квантовой оптике и квантовых информационных технологиях, а также для создания оптических биомаркеров в медицине.
2. Композитный материал германий-алмаз может быть использован для создания пористого поли- и монокристаллического алмаза для задач силовой электроники и биомедицины.
3. Центры окраски германий-вакансия перспективны для ряда применений в квантовой оптике, в том числе в качестве однофотонных эмиттеров, датчиков температуры и в нанометровом магнитном зондировании [14].
4. Композиты «алмаз – РЗЭ» (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$) перспективны для использования в алмазной нанофотонике, квантовых информационных технологиях и оптических биомаркерах, а также для создания сцинтилляторов - рентгеновских люминесцентных экранов.

Апробация и внедрение результатов исследования. Основные результаты диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, опубликовано 16 тезисов в материалах и сборниках трудов конференций. Основные положения работы опубликованы в рецензируемых научных журналах в 6 статьях, в том числе 5 из них изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 4 входят в базу данных Web of Science.

Положения, выносимые на защиту

1. В микрокристаллических алмазных плёнках, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ на подложки из нитрида алюминия, вольфрама и кремния, формируются не только хорошо известные центры окраски кремний-вакансия (SiV) с бесфонной линией (БФЛ) в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны 737 нм, но и сопутствующие им центры с ФЛ в полосе 720-722 нм, интенсивность свечения которых с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью ФЛ SiV и может стать сравнимой с ней.

2. В эпитаксиальных алмазных слоях, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси CH_4/H_2 с добавлением изотопно-обогащённого силана, образуются ансамбли SiV-центров с рекордно узкими интегральными компонентами БФЛ в спектрах поглощения. При замене ^{28}Si на ^{29}Si [^{30}Si] компоненты БФЛ смещаются на $84,6 [167] \pm 0,5$ ГГц.

3. В алмазных плёнках, синтезированных в смесях $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{GeH}_4$, образуются центры окраски германий-вакансия (GeV) с интенсивной БФЛ в спектрах ФЛ на длине волны 602 нм полушириной 4-5 нм при комнатной температуре и 1,2 нм при 5 К. Интенсивность ФЛ GeV немонотонно зависит от содержания германа в газовой смеси и достигает максимума в диапазоне концентраций $\frac{\text{GeH}_4}{\text{CH}_4} = 10 - 25$ %. При использовании концентраций германа более 10 % происходит соосаждение фаз кубического германия и алмаза, образуется композитный материал «германий-алмаз».

4. Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы позволяет внедрять в синтезируемые поликристаллические алмазные плёнки наночастицы фторидов редкоземельных элементов (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$) без их разрушения в плазме. Новые композитные материалы обладают интенсивной узкополосной фото- и рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм. Время затухания ФЛ композитов соответствует времени затухания исходных наночастиц.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Содержит 75 рисунков и библиографический список использованных источников из 284 наименований. Общий объем диссертации составляет 133 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены актуальность, цель и задачи исследования, охарактеризована его научная новизна, теоретическое и практическое значение результатов исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен аналитический обзор литературы по теме исследования. Представлена информация о строении и свойствах алмаза, методах получения и областях применения алмазных плёнок, методах активации газа в CVD процессе. Рассмотрены достоинства и недостатки различных методов получения центров окраски в алмазе, а также перспективы практического использования таких центров. Выявлены проблемы в существующей технологии, поставлены задачи диссертационной работы.

Анализ российской и зарубежной литературы показал, что алмаз, синтезируемый в виде наночастиц, микро- и монокристаллических плёнок, вызывает большой интерес для нанофотоники и квантовой оптики. Внедрение в решётку алмаза дефектов и примесей приводит к образованию новых энергетических переходов и сопровождается появлением интенсивной узкополосной ФЛ [12]. Центры окраски «примесь-вакансия» в алмазе на данный момент являются предметом активных исследований с учётом перспектив их применения в квантовых информационных технологиях [2], оптических биомаркерах [5] и нанометровом магнитном зондировании [14]. Наиболее изученными оптически активными дефектами для этих целей являются примесные центры окраски, такие как азот-вакансия (NV) [15], кремний-вакансия (SiV) [1], включения Ni [16] и Cr [17]. Кроме того, обнаружен ряд других связанных с примесями центров окраски, в том числе на основе тяжёлых металлов [13], причём большинство из них формируется с помощью технологии ионной имплантации [18], которая, однако, обладает серьёзным недостатком – остаточным радиационным повреждением материала даже после отжига. Разупорядоченная структура алмаза вокруг внедрённого атома может

привести к значительному снижению интенсивности его ФЛ. К тому же, метод имплантации не позволяет получить однородное распределение примеси по глубине образца, обеспечить глубокое проникновение примеси (более 10 мкм) и эффективно вводить высокие концентрации примеси [8]. Метод плазмохимического осаждения алмаза является лучшим для задач контролируемого получения материалов с заданными свойствами, в том числе контролируемого легирования с образованием центров окраски [19].

Центры окраски кремний-вакансия (SiV) и германий-вакансия (GeV) имеют схожую структуру – это точечные дефекты в виде примесного атома, заключённого между двумя узлами кристаллической решётки алмаза (рис. 1).

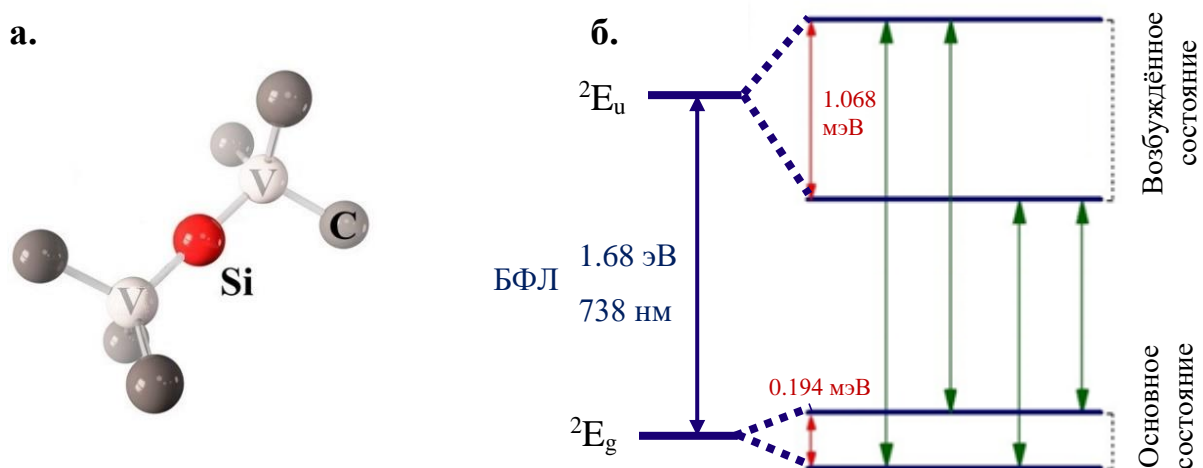


Рис. 1. (а) центр окраски «кремний-вакансия» в алмазе;
(б) схема энергетических уровней SiV⁻.

В отрицательно заряженном центре кремний-вакансия в алмазе 70% ФЛ сосредоточено в узкой бесфононной линии на длине волны 738 нм (полуширина ~5 нм при $T_{\text{комн.}}$), что является существенным преимуществом для практических применений в сферах квантовых коммуникаций и обработки информации [20]. На примере метеоритного алмаза было показано, что люминесценция SiV-центров сохраняется даже при размере алмазных частиц менее 2 нм [21].

Более того, длина волны излучения/поглощения SiV-центров расположена в окне прозрачности биологических тканей (650–1100 нм) [22], поэтому алмазные наночастицы, содержащие SiV-центры, являются перспективным материалом для создания люминесцентных биомаркеров [23]. Таким образом, легирование алмазных покрытий кремнием важное направление как для фотонных, так и для биологических применений.

Оптические центры GeV, излучающие бесфононную линию вблизи 602 нм, были впервые получены двумя способами в 2015 году: методом CVD с твёрдым источником Ge и ионной имплантацией Ge в монокристаллический алмаз [3]. Фундаментальные данные об оптических характеристиках GeV были получены на основе легированного германием алмаза полученного методом HPHT [12]. Синтезированные микрокристаллы обладали высоким структурным совершенством, очень узкими и интенсивными линиями ФЛ от GeV-центров. При этом для практических применений востребованы образцы большой площади с контролируемым и равномерным распределением примеси Ge. Опыт работы с центрами окраски NV и SiV показал, что вместо использования крупных кристаллов HPHT алмаза с выбранной примесью более выгодным является использование относительно тонких легированных слоёв алмаза высокого структурного качества, синтезированных методом CVD. Таким образом, изучение процессов контролируемого легирования алмаза атомами Ge в процессе синтеза методом CVD является важной научной и практической задачей.

В работе [13] представлены результаты о первой попытке введения атомов европия (Eu^{3+}) в решётку монокристаллического алмаза. В результате многостадийного химического процесса авторы внедрились частицы Eu в выращенный методом CVD алмазный слой. Синтезированный материал показал ФЛ Eu с типичной интенсивной линией на длине волны 612 нм и низким соотношением сигнал/шум. Преимуществом использования европия является большое число научных работ, в которых определены характерные полосы

поглощения и люминесценции, проявляющиеся для различных валентных состояний атома, а также определены группы симметрии для различных электронных переходов [24]. Европий демонстрирует длительное время когерентности ядерного спина, что делает его перспективным для использования в элементах квантовой памяти и электромагнитных зондах. Последние эксперименты на лазерах на свободных электронах [25], которые могут генерировать когерентное электромагнитное излучение в рентгеновском диапазоне, указывают на тенденцию к увеличению мощности таких лазеров. Вслед за увеличением мощности возникают проблемы в изготовлении новых детекторов и визуализаторов для «жёсткого» рентгеновского излучения. Алмаз является материалом с лучшими характеристиками для данных целей, так как имеет низкий коэффициент поглощения рентгеновского излучения и самую высокую теплопроводность из известных объёмных материалов [26]. Сочетание алмаза с РЛ от РЗЭ в виде композита способно привести к созданию материала нового типа для современных практических применений в рентгеновской оптике.

В **Главе 2** представлено описание и технические характеристики основного оборудования, используемого для синтеза материалов и их дальнейшего исследования: СВЧ-реактор ARDIS 100, лазерный интерферометр, двухлучевые пирометры Williamson 81-35-C и Micron M770, спектрометр Horiba LabRam HR 800, растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3, ультразвуковая ванна PSB-GALS, центрифуга SPIN 150-NPP и электропечь Стоматерм С-90.

В **Главе 3** описано исследование режимов синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок в СВЧ плазме, способствующих образованию оптически активных дефектов «кремний-вакансия» в алмазе. Описано изготовление набора моноизотопных SiV-центров в слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных плёнках легированных изотопически чистым кремнием.

Методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан на подложках нитрида алюминия, вольфрама и кремния выращены легированные кремнием микрокристаллические алмазные плёнки. Синтезированные плёнки были охарактеризованы растровой электронной микроскопией (РЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) и ФЛ. Показано, что применяемое легирование из газовой фазы является простым, контролируемым и эффективным способом включения Si в алмаз. Легированные плёнки показали яркую ФЛ центров окраски кремний-вакансия (SiV^-) на длине волны 738 нм. Показано, что интенсивность ФЛ SiV -центров в микрокристаллических алмазных плёнках растёт с увеличением концентрации силана немонотонно: максимум ФЛ достигается при малых добавках SiH_4 ($\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$, рис. 2а).

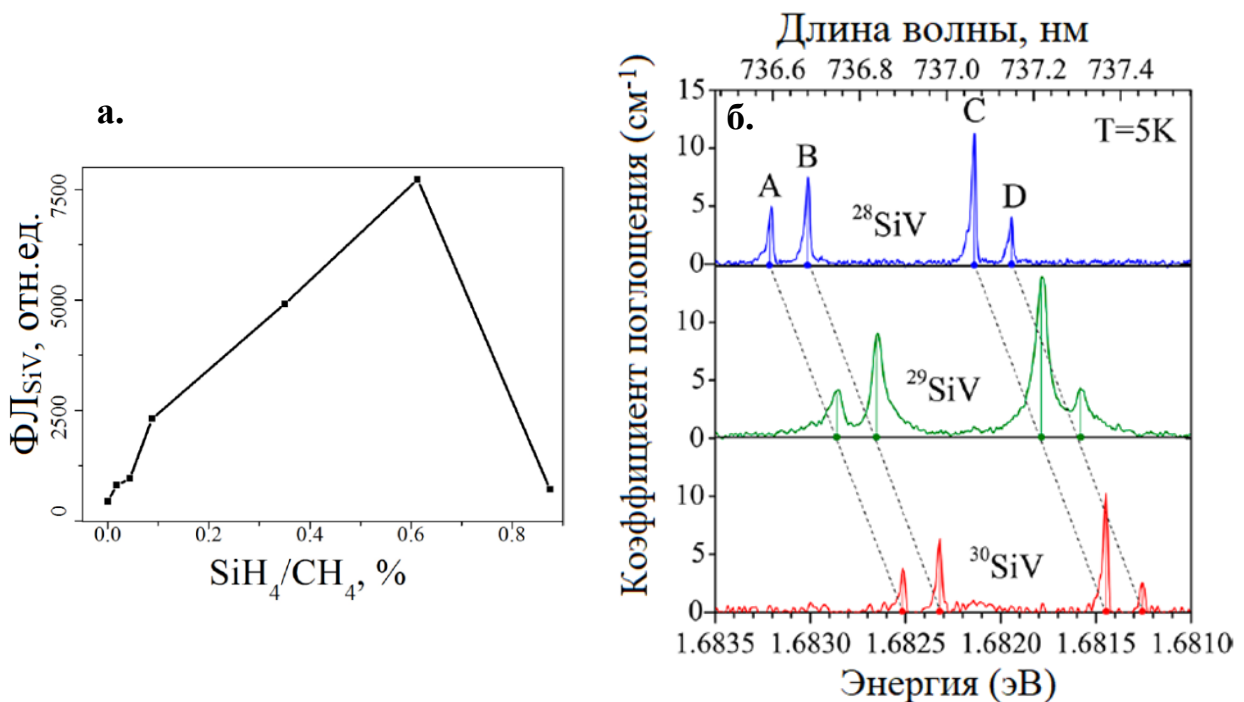


Рис. 2 (а) Зависимость интегральной интенсивности фотолуминесценции SiV от отношения SiH_4/CH_4 , используемого для осаждения алмазных плёнок. (б) Расщепление БФЛ ансамбля SiV -центров для всех изотопов на спектрах поглощения. Пунктирными линиями показаны тенденции смещения линий.

Установлено, что снижение интенсивности ФЛ при избыточном легировании кремнием не связано с образованием аморфного углерода в алмазе. Обнаружено, что интегральная интенсивность ФЛ SiV-центров монотонно растёт с увеличением температуры подложки во время синтеза в диапазоне 750 °С–950 °С. Получены карты пространственного распределения ФЛ SiV-центров и сопоставлены с рельефом плёнки. Обнаружено, что при обогащении газовой среды силаном в алмазных плёнках формируются не только SiV-центры с БФЛ на 738 нм, но и сопутствующие им центры с ФЛ в полосе 720-722 нм (рис. 3а).

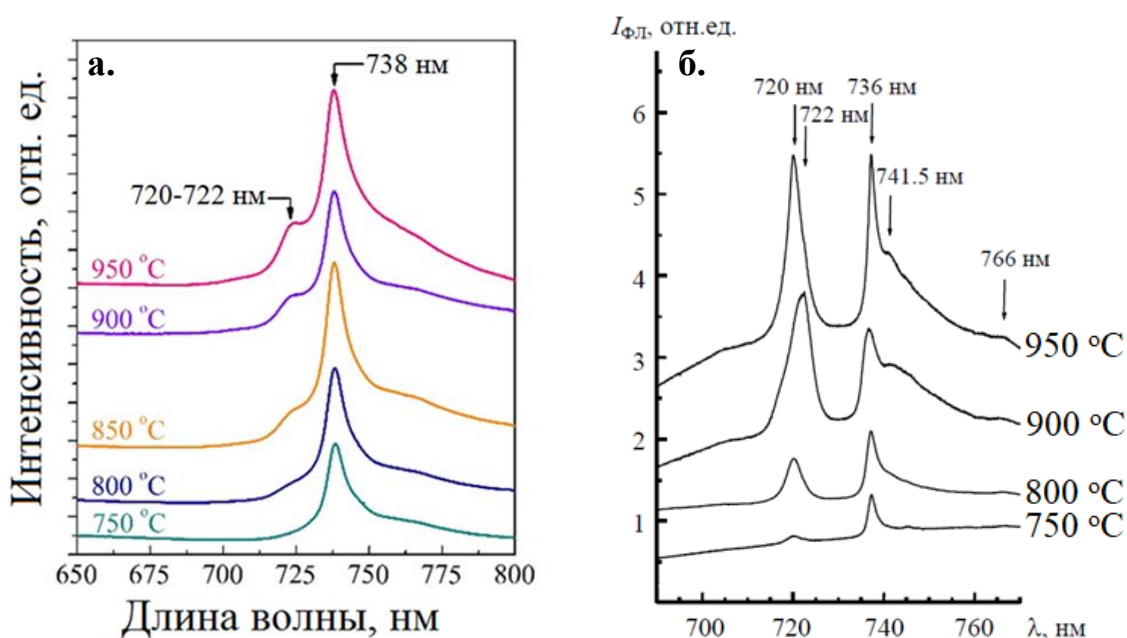


Рис. 3 Спектры ФЛ плёнок, выращенных при постоянной концентрации силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$ при температурах подложки от 750 до 950 °С при $T=293$ К (а); при $T=5$ К (б).

Установлена корреляция возникновения полосы 720-722 нм с условиями синтеза. Данная полоса проявляется лишь в присутствии кремния в алмазе независимо от материала подложки. Исследованы спектральные характеристики полосы 720-722 нм в широком диапазоне температур (5-293 К). Установлено, что интенсивность ФЛ обнаруженной полосы с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью

полосы SiV и может стать сравнима с ней (рис. 3б). Результаты проведённых экспериментов указывают на то, что за полосы ФЛ с максимумами в области 720-722 нм могут быть ответственны комплексные дефекты, связанные с атомами кремния. Обнаружено, что малые добавки азота ($N_2/CH_4 = 25\%$) приводят к незначительному усилению свечения SiV-центров, однако при соотношении $N_2/CH_4 = 50\%$ и более интенсивность линии SiV падает практически до нуля. Также обнаружено, что даже малые добавки азота приводят к исчезновению полосы люминесценции на длине волны 720-722 нм. Установлено, что добавки аргона, приводят к увеличению интенсивности образования SiV-центров. Обнаружена концентрация аргона $Ar/CH_4 = 50\%$, при которой ФЛ на длине волны 738 нм увеличивается в 4 раза. При этом добавки аргона не оказывают значительного влияния на полосу люминесценции 720-722 нм.

Методом химического осаждения из газовой фазы в смесях метан/водород/силан были выращены эпитаксиальные слои алмазных плёнок, содержащие ансамбли SiV-центров. Для получения спектрально идентичных SiV-центров, было произведено легирование монокристаллических алмазных плёнок выборочно изотопами ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si из изотопно-обогащённого силана. Выполнено пространственное картирование ФЛ SiV, идентифицированы и охарактеризованы локализованные однофотонные SiV-центры. Была зарегистрирована рекордно узкая (4,8 ГГц) компонента БФЛ в спектрах оптического поглощения и ФЛ для каждого изотопа. Полуширина главной компоненты БФЛ для изотопов ^{30}Si и ^{28}Si составляет 4,8 и 6,5 ГГц соответственно. С высокой точностью определён изотопический сдвиг БФЛ SiV в сторону меньших энергий с увеличением массы изотопа Si: главная компонента смещается на 84,6 ГГц при замене кремния ^{28}Si на ^{29}Si , и на 167 ГГц при замене на ^{30}Si (рис. 2б).

В **Главе 4** рассмотрено легирование германием поликристаллических алмазных плёнок и гомоэпитаксиальных монокристаллических алмазных слоёв посредством добавления GeH_4 в реакционную газовую смесь CH_4/H_2

непосредственно в процессе синтеза алмаза из газовой фазы в СВЧ-плазме. Легированные плёнки обладают яркой ФЛ от центров окраски GeV с БФЛ на длине волны 602 нм. Ширина БФЛ составляет 4–5 нм при комнатной температуре и 1,2 нм при T=5 К. Показано, что добавление GeH₄ в процессе CVD синтеза приводит к уменьшению скорости роста микрокристаллической алмазной плёнки и увеличению среднего размера алмазных зёрен. В изученном диапазоне концентраций германия (GeH₄/CH₄ = 0 – 36%) найдены условия легирования (GeH₄/CH₄ ≈ 10%), которые максимизируют интенсивность ФЛ GeV. При низких температурах (5 К) БФЛ ансамбля GeV в спектрах ФЛ эпитаксиальных плёнок сужается до значений полуширины Δλ = 0,48 нм. В области 695–700 нм на спектрах ФЛ зарегистрирован новый дублет, который, предположительно, объясняется одновременным наличием атомов Ge и Si в алмазной решётке. При концентрации германия в газе более 10 мол.% в полученном материале был обнаружен кристаллический германий кубического политипа. Установлено, что германий образует сложную трёхмерную канальную структуру по всей толщине композитной алмазной плёнки (рис. 4).

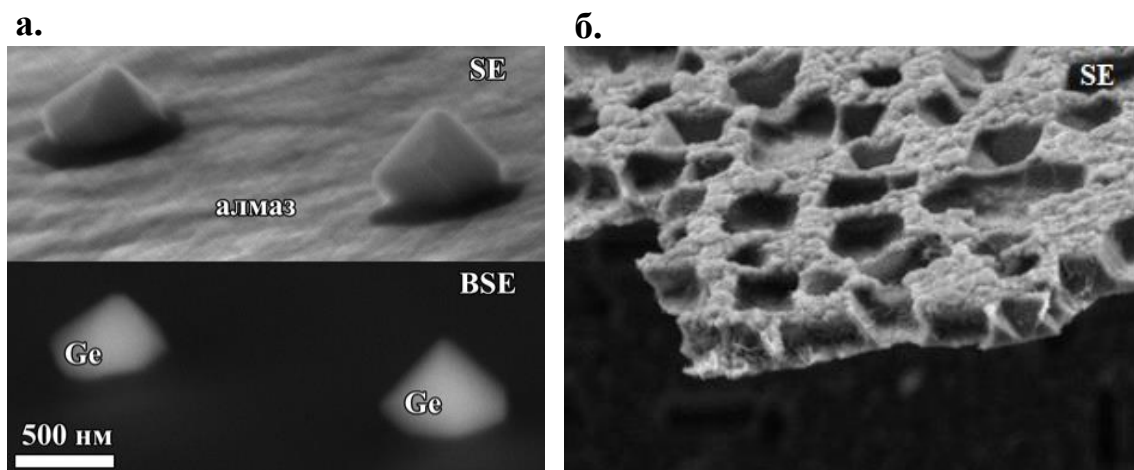


Рис. 4. Изображения РЭМ:

- (а) кристаллиты германия, сформировавшиеся в СВЧ плазме в эпитаксиально-осаждённом монокристаллическом алмазном слое;
- (б) поликристаллическая алмазная плёнка после вытравливания кристаллитов германия.

Глава 5 посвящена разработанному методу получения композитов с механически прочной и химически инертной матрицей, сочетающих высокую теплопроводность и прозрачность алмаза с интенсивной ФЛ и РЛ на длине волны 612 нм наночастиц фторидов редкоземельных элементов EuF_3 и $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$. Наночастицы фторидов наносились на предварительно выращенную алмазную плёнку и покрывались защитным слоем алмазных наночастиц. Повторный плазмохимический синтез позволял добиться полной интеграции наночастиц фторидов без их разрушения в плазме (рис. 5).

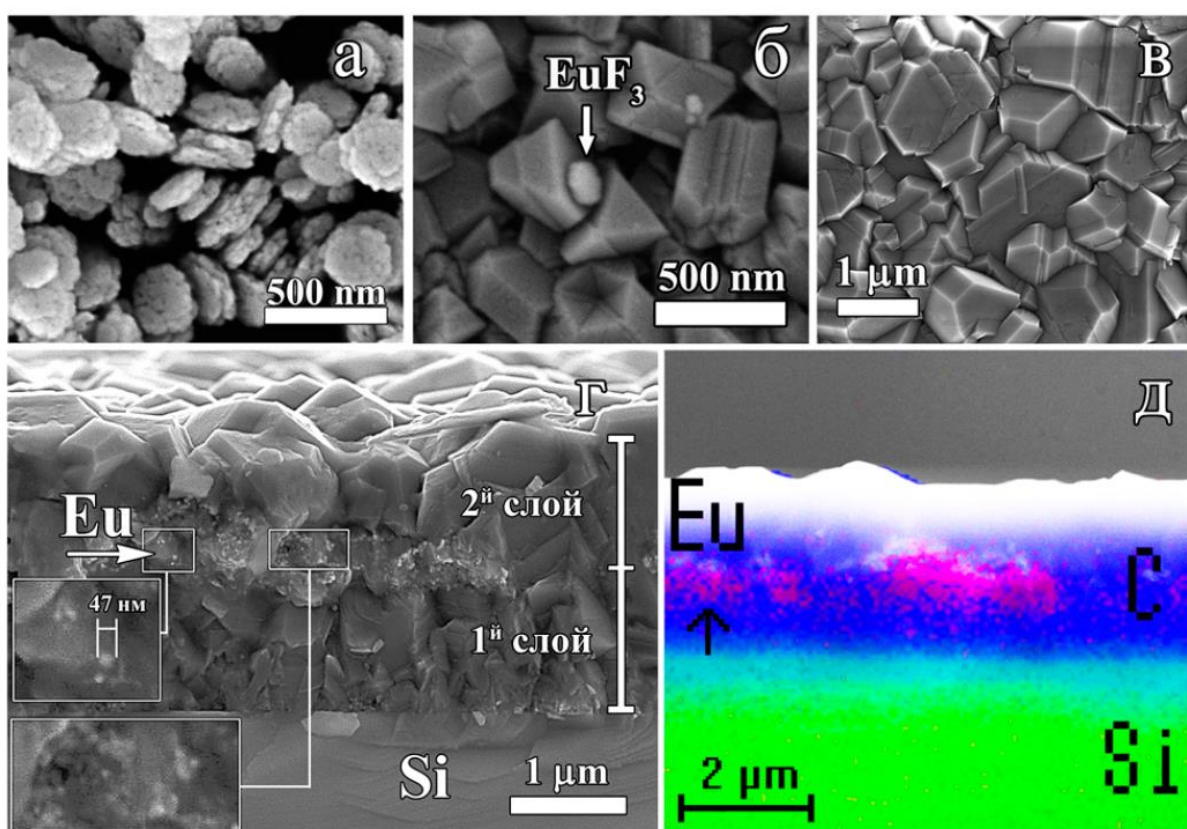


Рис. 5. Изображения РЭМ: (а) синтезированный нанопорошок EuF_3 , (б) засеянные на предварительно нанесённую алмазную плёнку частицы EuF_3 , (в) поверхность второй алмазной плёнки после 40-минутного CVD роста поверх частиц EuF_3 , (г) поперечное сечение алмазной плёнки с внедрёнными частицами EuF_3 , (д) элементный анализ (EDX).

Установлена концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от количества нанесённых частиц. Использование

нанопорошков β -NaGdF₄:Eu позволило получить высокоинтенсивную люминесценцию с более высоким соотношением сигнал/шум, чем в предшествующих работах [13]. Впервые показана возможность применения люминесцентного композита алмаз-РЗЭ в качестве люминесцентных рентгеновских экранов.

В **Приложении** представлена программа для расчёта скорости роста плёнок по данным интерферометра, написанная на языке Visual Basic для приложений (VBA) в среде, интегрированной в Microsoft Excel 2013.

Выводы:

Методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме были синтезированы поли- и монокристаллические легированные кремнием и германием алмазные плёнки содержащие оптически активные центры, а также композиты на основе алмаза с включениями европия. Основные результаты:

1. Определены режимы синтеза (концентрация SiH₄/CH₄, температура) легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок в СВЧ плазме, способствующие образованию оптически активных дефектов «кремний-вакансия» в алмазе с интенсивной узкополосной ФЛ на длине волны 738 нм.
2. В слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных слоях, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси CH₄/H₂ с добавлением изотопно-обогащённого силана, получены ансамбли SiV-центров с рекордно узкими интегральными компонентами БФЛ в спектрах поглощения и определён изотопический сдвиг компонент БФЛ SiV.
3. В микрокристаллических алмазных плёнках, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси CH₄/H₂/SiH₄ на подложки из нитрида алюминия, вольфрама и кремния обнаружены центры с ФЛ в полосе 720-722 нм, интенсивность свечения которых с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью ФЛ SiV и может стать сравнимой с ней.

4. Реализовано контролируемое легирование германием поли- и монокристаллических алмазных плёнок. Получены центры окраски GeV с яркой ФЛ на длине волны 602 нм. Найдены условия легирования ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 \approx 10\%$) в диапазоне концентраций 0-36%, которые максимизируют излучение GeV-центров. Осуществлён одновременный рост кристаллитов германия и алмаза.

5. Разработан метод получения новых рентгенолюминесцентных алмазных композитов, заключающийся во внедрении наночастиц фторидов редкоземельных элементов в поликристаллические алмазные плёнки непосредственно в процессе плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы. Изготовлены и охарактеризованы композитные материалы с наночастицами EuF_3 и $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, внедрёнными в микрокристаллические алмазные плёнки, обладающие яркой фото- и рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм. Установлена концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от количества нанесённых частиц. Впервые показана возможность применения люминесцентного композита алмаз-РЗЭ в качестве люминесцентных рентгеновских экранов.

Список публикаций по теме диссертации:

- 1А.** Sedov V.S., Kuznetsov S.V., Ralchenko V.G., Mayakova M.N., Krivobok V.S., Savin S.S., Zhuravlev K.P., Martyanov A.K., Romanishkin I.D., Khomich A.A., Fedorov P.P., Konov V.I. Diamond-EuF₃ nanocomposites with bright orange photoluminescence //Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 72. – P. 47-52.
- 2А.** Sedov V.S., Martyanov A.K., Savin S.S., Bolshakov A.P., Bushuev E.V., Khomich A.A., Kudryavtsev O.S., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Ralchenko V.G. Growth of polycrystalline and single-crystal CVD diamonds with bright photoluminescence of Ge-V color centers using germane GeH₄ as the dopant source //Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 90. – P. 47-53.
- 3А.** Ralchenko V.G., Sedov V.S., Martyanov A.K., Bolshakov A.P., Boldyrev K.N., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Bolshedvorskii S.V., Rubinas O.R., Akimov A.V., Khomich A.A., Bushuev E.V., Khmel'nitsky R.A., Konov V.I. Monoisotopic Ensembles of Silicon-Vacancy Color Centers with Narrow-Line Luminescence in Homoepitaxial Diamond Layers Grown in H₂-CH₄-^[x]SiH₄ Gas Mixtures (x= 28, 29, 30) //ACS Photonics. – 2018. – V. 6. – №. 1. – P. 66-72.
- 4А.** Кузнецов С.В., Седов В.С., Мартьянов А.К., Пройдакова В.Ю., Ральченко В.Г., Батыгов С.Х., Воронов В.В., Япрынцеv А.Д., Иванов В.К., Федоров П.П. Рентгенолюминесцентные композиты на основе поликристаллического алмаза с интегрированными наночастицами NaGdF₄:Eu для фотоники //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. – №. 3. – С. 424-431.
- 5А.** Sedov V.S., Krivobok V.S., Khomich A.V., Ralchenko V.G., Khomich A.A., Martyanov A.K., Nikolaev S.N., Poklonskaya O.N., Konov V.I. Color Centers in Silicon-Doped Diamond Films //Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83. – №. 2. – P. 229-233.
- 6А.** Sedov V.S., Khomich A.A., Ralchenko V.G., Martyanov A.K., Savin S.S., Poklonskaya O.N., Trofimov N.S. Growth of Si-Doped Polycrystalline Diamond Films

on AlN Substrates by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition //Journal of Coating Science and Technology. – 2015. – V. 2. – №. 2. – P. 38-45.

7А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях Метан/Водород/Силан. //Всероссийская конференция «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника», 27-28 мая, Москва. - 2015.

8А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан //VI Всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, 15-20 ноября, Москва, сборник трудов. – 2015. – С. 145.

9А. Седов В.С., Поклонская О.Н., Хомич А.А., Мартьянов А.К., Савин С.С., Ральченко В.Г. Центры окраски в легированных кремнием алмазных пленках //Материалы X Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», 9-13 ноября, Минск. – 2015. – С. 51-52.

10А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан //II Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии», 25-27 января, Москва, сборник научных трудов. – 2016. – С. 48.

11А. Martyanov A.K., Sedov V.S., Ralchenko V.G., Khomich A.A., Poklonskaya O.N. Co-deposition of diamond and SiC by microwave plasma CVD in H₂-CH₄-SiH₄ gas mixtures //3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint Petersburg OPEN 2016», March 28-30, - 2016. – P. 64-65.

12А. Седов В.С., Мартьянов А.К., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Ральченко В.Г., Переверзев В.Г. Синтез микрокристаллических алмазных плёнок, содержащих включения EuF₃ //V Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 18-23 апреля, Москва, сборник тезисов докладов. – 2016. – С. 251-253.

13А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Поклонская О.Н. Встраивание атомов кремния в алмаз при его синтезе методом химического осаждения из газовой фазы: от слабого легирования до образования SiC //10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 6-9 июня, Троицк, сборник тезисов докладов. – 2016. – С. 274-275.

14А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А. Синтез слоистых композитных структур « β -SiC – алмаз» в СВЧ плазме в смесях CH₄-H₂-SiH₄ // VI Международная молодежная научная школа-конференция, посвященная 75-летию НИЯУ МИФИ и 95-летию академика Н.Г. Басова, 17-21 апреля, Москва, сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 266-267.

15А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А. Плазмохимический синтез слоистых композитных структур « β -SiC – алмаз» методом химического осаждения из газовой фазы в смесях CH₄-H₂-SiH₄ // Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 30-31 мая, Троицк, сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 86-87.

16А. Martyanov A.K., Sedov V.S., Ralchenko V.G., Khomich A.A. Layered composite structures synthesis β -SiC – diamond by microwave plasma CVD in H₂-CH₄-SiH₄ gas mixtures // The International Conference “The Physics of Low Temperature Plasma” (PLTP-2017), June 5-9, Kazan. – 2017. – P. 258

17А. Sedov V.S., Kuznetsov S.V., Ralchenko V.G., Mayakova M.N., Martyanov A.K., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Khomich A.A., Fedorov P.P., Konov V.I. Poly- and monocrystalline diamond films with embedded luminescent Rare-Earth fluoride nanoparticles // 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 – 7 September, Göthenburg, Sweden. – 2017.

18А. Ашкинази Е. Е., Хомич А. А., Седов В. С., Мартьянов А. К., Козлова М. В., Хомич А. В., Мытарев М. А., Кошельков И. И., Ральченко В. Г., Конов В. И. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования

структуры многослойных нанокристаллических алмазных покрытий // Сборник трудов Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". — Политех-пресс, 19-21 ноября, Санкт-Петербург. — 2018. — С. 28–29.

19A. Sedov V. S., Martyanov A.K., Bolshakov A. P., Khomich A. A., Kudryavtsev O., Krivobok V. S., Nikolaev S., Boldyrev K. and Ralchenko V. G. Single Crystal and Polycrystalline Diamonds with Ge-V Color Centers Produced in Microwave Plasma by In Situ Doping from Germane GeH₄ Gas // The 12th International New Diamond and Nano Carbons Conference, 20 – 24 May, Flagstaff, Arizona. – 2017.

20A. Мартьянов А. К., Седов В. С., Хомич А. А. Плазмохимический синтез алмазных плёнок, легированных изотопически чистым кремнием ^{28, 29, 30}Si. // Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели», 11–23 октября 2018 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2018.

21A. Мартьянов А.К. Формирование центров окраски германий-вакансия (GeV) при синтезе алмаза в СВЧ плазме // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», 8–12 апреля 2019 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2019.

22A. Мартьянов А.К., Седов В.С., Савин С.С., Большаков А.П., Бушуев Е.В., Хомич А.А., Кудрявцев О.С., Кривобок В.С., Николаев С.Н., Ральченко В.Г. Формирование оптически активных дефектов при синтезе легированного Ge алмаза в СВЧ плазме // Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 15–20 апреля 2019 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2019.

Список использованной литературы

1. Vlasov I.I. et al. Nanodiamond photoemitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects //Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – №. 7. – P. 808-812.
2. Aharonovich I., Neu E. Diamond nanophotonics //Advanced Optical Materials. – 2014. – V. 2. – №. 10. – P. 911-928.
3. Iwasaki T. et al. Germanium-vacancy single color centers in diamond //Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 12882.
4. Rogers L. J. et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state //Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 4739.
5. Hui Y. Y., Cheng C. L., Chang H. C. Nanodiamonds for optical bioimaging //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43. – №. 37. – P. 374021.
6. Collins A. T., Kamo M., Sato Y. A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition //Journal of Materials Research. – 1990. – V. 5. – №. 11. – P. 2507-2514.
7. Cui Y. et al. Si-doped diamond films prepared by chemical vapour deposition //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – V. 23. – №. 10. – P. 2962-2970.
8. Pezzagna S. et al. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks //New Journal of Physics. – 2011. – V. 13. – №. 3. – P. 035024.
9. Musale D. V., Sainkar S. R., Kshirsagar S. T. Raman, photoluminescence and morphological studies of Si-and N-doped diamond films grown on Si (100) substrate by hot-filament chemical vapor deposition technique //Diamond and related materials. – 2002. – V. 11. – №. 1. – P. 75-86.
10. Yang B. et al. Fabrication of silicon-vacancy color centers in diamond films: tetramethylsilane as a new dopant source //CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – №. 8. – P. 1158-1167.

11. Ralchenko V. G. et al. Observation of the Ge-vacancy color center in microcrystalline diamond films //Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2015. – V. 42. – №. 6. – P. 165-168.
12. Ekimov E. A. et al. Anharmonicity effects in impurity-vacancy centers in diamond revealed by isotopic shifts and optical measurements //Physical Review B. – 2017. – V. 95. – №. 9. – P. 094113.
13. Magyar A. et al. Synthesis of luminescent europium defects in diamond //Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 3523.
14. Maze J. R. et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond //Nature. – 2008. – V. 455. – №. 7213. – P. 644.
15. Balasubramanian G. et al. Nitrogen-vacancy color center in diamond—emerging nanoscale applications in bioimaging and biosensing //Current opinion in chemical biology. – 2014. – V. 20. – P. 69-77.
16. Castelletto S., Edmonds A. 680-890nm spectral range of nickel-nitrogen and nickel-silicon complex single centres in diamond //Quantum Communications and Quantum Imaging X. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – V. 8518. – P. 85180R.
17. Aharonovich I., Praver S. Fabrication strategies for diamond based ultra bright single photon sources //Diamond and Related Materials. – 2010. – V. 19. – №. 7-9. – P. 729-733.
18. Zaitsev A. M. Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond //Physical Review B. – 2000. – V. 61. – №. 19. – P. 12909.
19. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes //Diamond and related materials. – 2011. – V. 20. – №. 9. – P. 1287-1301.
20. Sohn Y. I. et al. Controlling the coherence of a diamond spin qubit through its strain environment //Nature communications. – 2018. – V. 9. – №. 1. – P. 2012.
21. Vlasov I. I. et al. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds //Nature nanotechnology. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 54.

22. Тучин В. В. Оптика биологических тканей //Методы рассеяния света в медицинской диагностике. – 2013. – Т. 2.
23. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы. Применение в электронике //Электроника: Наука, технология, бизнес. – 2007. – №. 4. – С. 58-67.
24. Nogami M., Yamazaki T., Abe Y. Fluorescence properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass //Journal of luminescence. – 1998. – V. 78. – №. 1. – P. 63-68.
25. Prince K. C. et al. Coherent control with a short-wavelength free-electron laser //Nature Photonics. – 2016. – V. 10. – №. 3. – P. 176.
26. Inyushkin A. V. et al. Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds //Physical Review B. – 2018. – V. 97. – №. 14. – P. 144305.