

## Люминесцентные свойства индивидуальных центров кремний-вакансия в CVD-наноалмазах, выращенных на различных подложках

© Д.Г. Пастернак<sup>1</sup>, Д.А. Калашников<sup>2</sup>, В. Леонг<sup>2</sup>, К. Чиа<sup>2</sup>, А.М. Ромшин<sup>1</sup>, С.В. Кузнецов<sup>1</sup>, А.К. Мартыанов<sup>1</sup>, В.С. Седов<sup>1</sup>, Л.А. Кривицкий<sup>2</sup>, И.И. Власов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт материаловедения и инженерии „A\*STAR“, 138634, Сингапур

e-mail: dg.pasternak@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

В окончательной редакции 09.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Применение техники резонансного возбуждения фотолюминесценции при низких температурах с использованием узкополосного перестраиваемого лазера значительно расширяет возможности спектрального исследования отдельных люминесцирующих центров в наноалмазах даже в условиях больших концентраций таких центров. В настоящей работе проведен сравнительный анализ спектральных характеристик индивидуальных центров „кремний-вакансия“ (SiV) в наноалмазах, выращенных в режиме спонтанного зарождения на германиевых и кремниевых подложках. Исследуемые наночастицы имеют характерный размер 300 nm и содержат большие ансамбли SiV-центров. Установлено, что при переходе от кремниевых подложек, которые традиционно используются при синтезе алмазов методом химического осаждения из газовой фазы, к германиевым подложкам спектральные характеристики фотолюминесценции SiV-центров практически не изменяются.

**Ключевые слова:** наноалмаз, люминесценция, „кремний-вакансия“, резонансное возбуждение.

### 1. Введение

Отрицательно заряженные центры „кремний-вакансия“ (SiV) наряду с другими люминесцирующими точечными дефектами в алмазе являются крайне востребованными источниками как однофотонного, так и классического излучения в видимой области спектра соответственно для квантовых и биомедицинских технологий [1–4]. Наиболее распространенным методом получения SiV-содержащих алмазов является химическое осаждение из газовой фазы (CVD-метод). Обычно в CVD-синтезе как отдельных алмазных частиц, так и поликристаллических пленок используется предварительный засев подложки, на которой происходит синтез, ультрамалыми алмазными наночастицами. В последнее время для получения люминесцирующих алмазных нано- и микрочастиц научными группами из России и Франции активно развиваются альтернативные подходы, основанные на спонтанном зарождении алмаза в условиях CVD-синтеза [5,6], которое впервые было обнаружено в работе профессора Б.Н. Спицына и др. [7]. В настоящей работе проведен сравнительный анализ спектральных характеристик индивидуальных SiV-центров в наноалмазах, выращенных в режиме спонтанного зарождения на германиевых и кремниевых nm подложках. Исследуемые наночастицы имеют характерный размер 300 nm и содержат большие ансамбли SiV-центров. Тем не менее

низкая температура (15 K) и резонансное лазерное возбуждение люминесценции позволяют характеризовать отдельные SiV-центры.

### 2. Экспериментальные методы

Синтез наноалмазов (НА), легированных кремнием, проводили в микроволновом CVD-реакторе „ARDIS-100“ (Optosystems Ltd.). В качестве подложек использовали полированные пластины Si (100) и Ge (111). Далее для удобства будем называть НА, выращенные на кремнии, — „Si“-НА, а на германии — „Ge“-НА. Оба типа образцов выращены в режиме спонтанной нуклеации алмаза на поверхности германия и кремния [6]. Для стимуляции нуклеации алмаза на поверхности Ge-подложки перед синтезом обрабатывались в 25%-ном водном растворе аммиака: подложки опускали в раствор аммиака на несколько секунд, затем промывали в дистиллированной воде и высушивали. Для синтеза НА использовали газовую смесь метан/водород при давлении 75 Torr. В предварительных экспериментах мы установили, что при объемном соотношении  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 6\%$  достигается максимально возможная плотность нуклеации алмазных частиц на обеих подложках. Это соотношение и было выбрано для синтеза НА. Температура подложек в процессе роста НА измерялась пирометром Micron M770. Формирование SiV-центров в „Si“-НА осуществлялось

Условия CVD-синтеза

Подложка	Давление газа, Torr	Мощность плазмы, kW	$\overline{ \text{CH}_4 }/\overline{ \text{H}_2 }$ %	Источник Si, %	Время роста, min	Температура подложки, C°
Si	75	3	6	Травление кремниевой подложки	15	850
Ge				$\overline{ \text{SiH}_2 }/\overline{ \text{CH}_4 } = 0.1$	20	800

в основном за счет неконтролируемого травления Si-подложки в водородной плазме. В образце „Ge“-НА формирование SiV происходило при добавлении небольшого количества силана ( $\text{SiH}_4$ ) к метан-водородной смеси, что позволило контролировать процесс формирования люминесцирующих центров в этом образце. Основные параметры роста CVD НА на двух различных подложках указаны в таблице.

Для определения морфологии и латерального размера выращенных НА был использован сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Jeol 7001F.

Спектральные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) SiV-центров исследованы при криогенных температурах в режимах нерезонансного и резонансного лазерного возбуждения. В первом режиме ФЛ возбуждалась диодным лазером на длине волны 660 nm (L660P120, Thorlabs). Во втором режиме использовался перестраиваемый непрерывный Ti:Sapphire-лазер (Solstis, M Squared) с шириной линии менее 5 MHz и перестраиваемым диапазоном длин волн излучения от 700 до 800 nm.

Для охлаждения образец помещали в камеру криостата замкнутого цикла (attoDRY 800, Attocube). Температура держателя образца стабилизировалась на уровне  $15.0 \pm 0.1$  K. Криостат был совмещен с самодельным конфокальным сканирующим микроскопом. Луч лазера накачки фокусировался на образце с помощью криосовместимого объектива микроскопа ( $\times 100$ ,  $NA = 0.82$ , Attocube). Положение лазерного пучка накачки на образце контролировали с помощью galvo-зеркала (FSM 300, Newport). Сигнал ФЛ собирали в одномодовое волокно (SM600, Thorlabs), а затем направляли либо на однофотонный лавинный фотодетектор (SPAD, SPCM-AQRH-15, Perkin Elmer), либо на спектрометр (IsoPlane 160, разрешение 0.07 nm, Princeton Instruments). В эксперименте с резонансным возбуждением спектры ФЛ регистрировали на основании зависимости интенсивности фоновой составляющей ФЛ ( $\sim 30\%$  от общего излучения), которая выделялась с помощью наборов фильтров в диапазоне 750–795 nm, от длины волны возбуждающего излучения в диапазоне 700–750 nm. Для экспрессной записи резонансных спектров размер шага составлял 500 MHz, для записи спектров с высоким разрешением — 40 MHz.

Автокорреляционная функция второго порядка  $g^2(\tau)$  определялась с помощью стандартного интерферометра

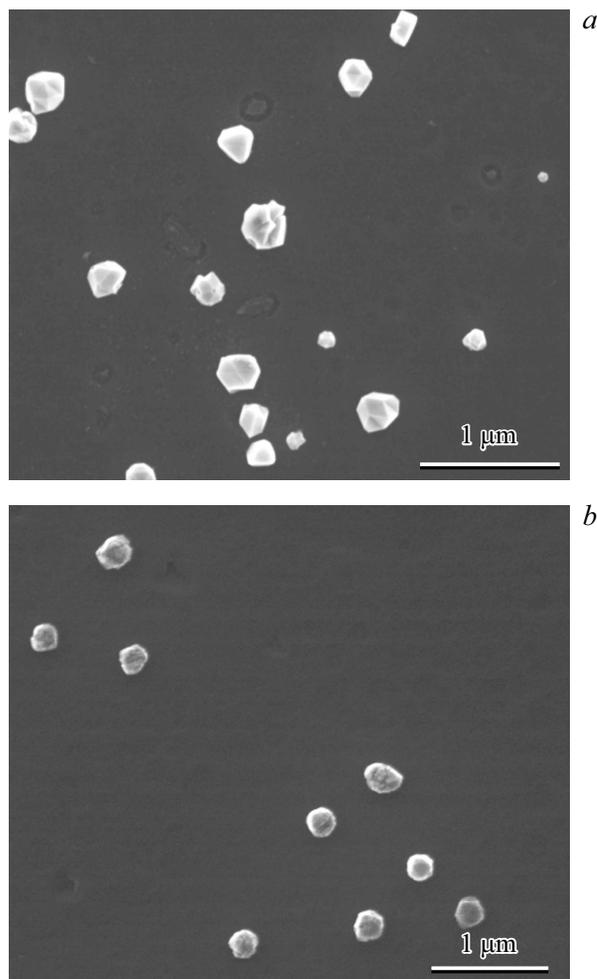


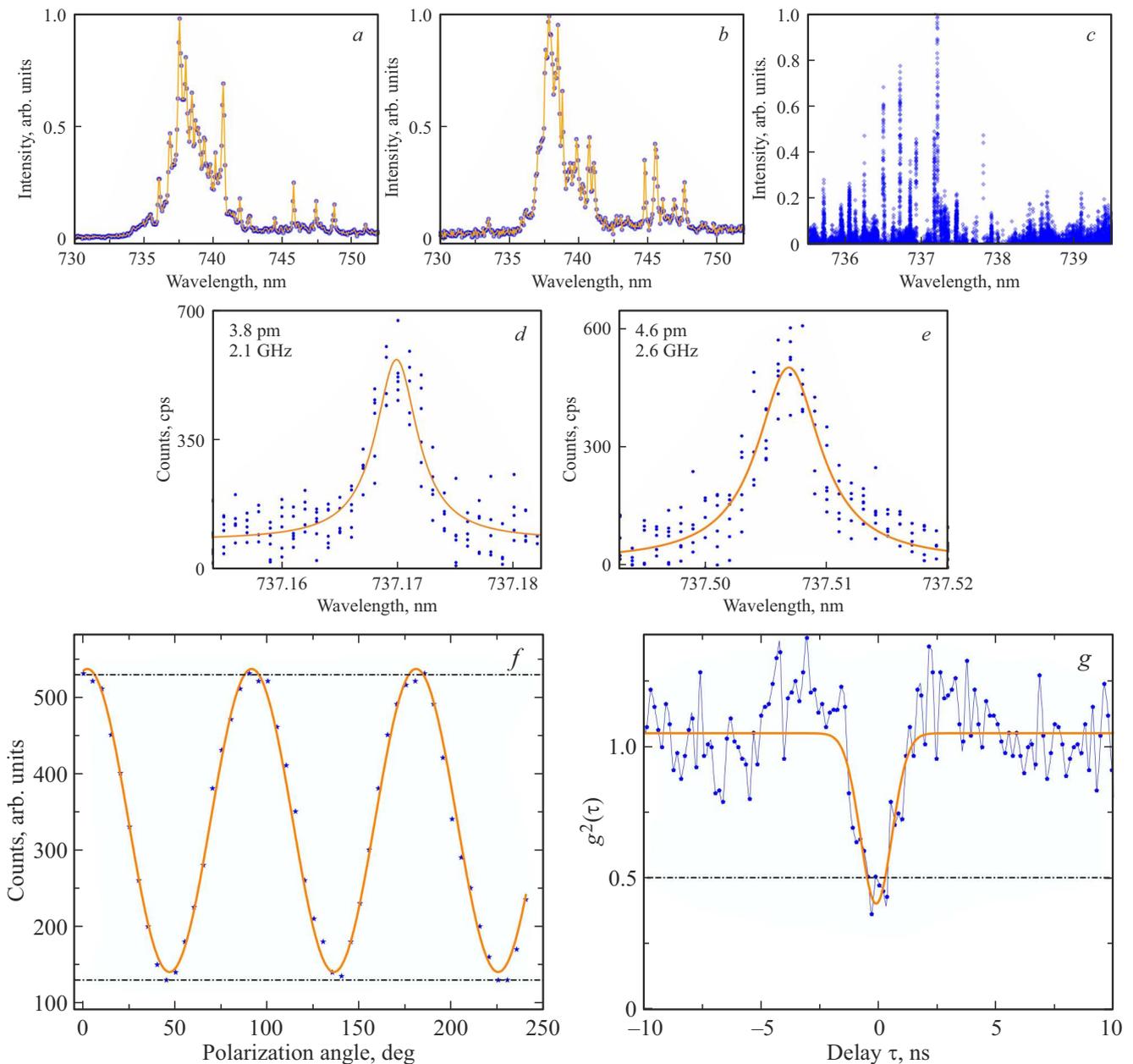
Рис. 1. СЭМ-изображения НА, выращенных CVD-методом, на подложках Si (a) и Ge (b).

Брауна-Твисса с использованием время-цифрового преобразователя (quTAU) с временным разрешением 81 ps.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. СЭМ-микроскопия

Время синтеза НА выбиралось таким образом, чтобы характерные размеры отдельных алмазных частиц на обеих подложках были близки к 300 nm. Такой размер выбран для удобства оптической визуализации и иден-



**Рис. 2.** Характеризация люминесцентных свойств индивидуальных центров окраски SiV в НА при низкой температуре. Спектры ФЛ при нерезонансном возбуждении непрерывным лазером с длиной волны 660 nm для одиночной алмазной наночастицы размером около 300 nm на подложках Si (a) и Ge (b). Пример характерного спектра ФЛ (c), записанного при большом шаге сканирования резонансным лазерным возбуждением, в спектральном диапазоне 735–740 nm. Профили SiV-линий индивидуальных центров в НА на подложках Si (d) и Ge (e), записанные с высоким спектральным разрешением при резонансном лазерном сканировании. Поляризационная чувствительность (f) одиночной SiV-линии, представленной на вставке (e). Автокорреляционная функция второго порядка  $g^2(\tau)$  (g), подтверждающая адресное спектральное обращение к однофотонному SiV-источнику, со спектром (e) при резонансном лазерном возбуждении. Все экспериментальные данные, представленные на графиках (a–g), изображены синими точками, при этом в случаях (a) и (b) экспериментальные данные для наглядности соединены оранжевыми линиями, для графиков (d–g) оранжевыми контурами представлены аппроксимационные зависимости.

тификации исследуемых частиц при переходе от одних методов их характеристики к другим. СЭМ-изображения анализируемых образцов подтверждают, что НА, выращенные на Si- и Ge-подложках, имеют характерный размер около 300 nm (рис. 1, a и 1, b соответственно).

Отметим, что морфология частиц „Ge“-НА несколько отличается от „Si“-НА: на Ge-подложке преобладают частицы, имеющие поликристаллическую структуру, тогда как на Si-подложке доминируют НА с хорошо выраженной сингулярной огранкой, т. е. монокристаллы.

### 3.2. ФЛ-спектроскопия при низкой температуре

Перед охлаждением спектры ФЛ образцов записывались при комнатной температуре при лазерном возбуждении на длине волны 532 nm. Установлено, что отношение пиковой интенсивности бесфоновой линии ФЛ SiV вблизи 738 nm к интенсивности линии комбинационного рассеяния алмаза (на смещенной частоте  $1332\text{ cm}^{-1}$ ) для ряда исследованных наночастиц на обоих подложках варьировало от 2 до 7, что свидетельствует о близкой степени легирования кремнием обоих образцов НА.

Характерные спектры ФЛ, записанные в режиме нерезонансного лазерного возбуждения с мощностью 1 mW на длине волны 660 nm при 15 K для отдельных частиц на „Si“-НА и „Ge“-НА, показаны на рис. 2, *a* и 2, *b* соответственно. В спектрах наблюдается множество неперекрывающихся и перекрывающихся узких линий в диапазоне 735 – 750 nm, что свидетельствует о высоком содержании SiV-центров в одной 300 nm частице. Разброс по частотам отдельных SiV-излучателей в пределах одной частицы объясняется наличием в ней внутренних локальных напряжений [6]. Этот факт облегчает наблюдение линий люминесценции от отдельных SiV даже в случае работы с достаточно большими ансамблями этих центров. Тем не менее спектральное разрешение спектрометра (0.13 nm), используемого для регистрации ФЛ SiV при нерезонансном возбуждении, значительно превышает минимально возможную ширину линии ( $\sim 100\text{ MHz}$ ) от отдельных SiV, что не позволяет детально исследовать их спектральные характеристики.

Применение методики резонансного возбуждения ФЛ с использованием узкополосного перестраиваемого лазера с шириной линии в 5 MHz значительно расширяет возможности спектрального исследования отдельных SiV-центров. Спектр ФЛ, записанный с большим шагом сканирования (см. подробности в разд. 2) при резонансном возбуждении в диапазоне 735–740 nm, представлен на рис. 2, *c*. Отметим, что спектры на рис. 2, *b* и 2, *c* показаны для одной и той же частицы НА на Ge. Наблюдается значительно меньшее перекрытие между отдельными линиями, чем в случае нерезонансного возбуждения: линии, имеющие наименьшую ширину, с большой вероятностью принадлежат отдельным SiV-центрам.

На рис. 2, *d* и 2, *e* показаны спектры, полученные с малым шагом сканирования для самых узких линий люминесценции в образцах „Si“-НА и „Ge“-НА соответственно. Спектры записаны при максимальной мощности резонансного возбуждения, не вызывающего уширения спектральной линии за счет нагрева образца: около 100 nW. Из аппроксимации SiV-линий лоренцевым профилем следует, что их ширины на полувысоте близки для обоих образцов и составляют около 2.1 GHz (для Si) и 2.6 GHz (для Ge).

Для доказательства того, что выбранные SiV-линии действительно соответствуют одиночным излучателям,

была проанализирована их поляризационная чувствительность (рис. 2, *f*) и измерена автокорреляционная функция второго порядка  $g^2(\tau)$  (рис. 2, *g*). Для поляризационных измерений использовалась полуволновая пластинка для поворота угла поляризации лазерного излучения в плоскости образца. Для индивидуального SiV-центра, представляющего собой излучающий диполь, ожидается синусоидальное изменение интенсивности наблюдаемой люминесценции при изменении угла поляризации возбуждающего излучения. Действительно, линия ФЛ, показанная на рис. 2, *e*, демонстрирует высокую поляризационную чувствительность (рис. 2, *f*). Для этой же SiV-линии измеренная глубина провала автокорреляционной функции второго порядка превышала 50%, что удовлетворяет критерию однофотонного источника (рис. 2, *g*).

Отметим также крайне высокую фотостабильность исследуемых SiV-линий: их кратковременное мерцание незначительно, исходный уровень интенсивности сохраняется на протяжении десятков часов облучения лазером.

## 4. Выводы

Проведен сравнительный анализ характерного спектрального положения и ширины линии люминесценции отдельных SiV-центров в пределах одной алмазной наночастицы для образцов НА, выращенных CVD-методом на германиевой и кремниевой подложках. Показано, что при переходе от кремниевых подложек, которые традиционно используются в CVD-синтезе алмазов, к германиевым подложкам спектральные характеристики фотолюминесценции SiV-центров практически не изменяются. В то же время использование Ge-подложек, обладающих слабой адгезией к алмазу, открывает новые возможности в формировании SiV-центров и их применении: позволяет контролируемо легировать НА кремнием, облегчает перенос алмазных частиц с ростовой подложки в оптические чипы, микрорезонаторы, фотонные кристаллы и другие фотонные схемы. Отметим также, что индивидуальные SiV-центры, сформированные в CVD-алмазных наночастицах (благодаря их высокой фотостабильности и достаточно узкой ширине линии люминесценции), являются перспективными кандидатами для создания на их основе источников одиночных фотонов, работающих при комнатных температурах.

### Финансирование работы

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00324 (И.И. Власов).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **203** (13), 3207 (2006). DOI: 10.1002/pssa.200671403
- [2] O.A. Shenderova, A.I. Shames, N.A. Nunn, M.D. Torelli, I.I. Vlasov, A. Zaitsev. *J. Vacuum Science & Technology B*, **37** (3), 030802 (2019). DOI: 10.1116/1.5089898
- [3] M.K. Bhaskar, R. Riedinger, B. Machielse, D.S. Levonian, C.T. Nguyen, E.N. Knall, H. Park, D. Englund, M. Lončar, D.D. Sukachev, M.D. Lukin. *Nature*, **580** (7801), 60 (2020). DOI: 10.1038/s41586-020-2103-5
- [4] K. Bian, W. Zheng, X. Zeng, X. Chen, R. Stöhr, A. Denisenko, S. Yang, J. Wrachtrup, Y. Jiang. *Nature Commun.*, **12** (1), 2457 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-22709-9
- [5] M. Feudis, A. Tallaire, L. Nicolas, O. Brinza, P. Goldner, G. Hétet, F. Bénédict, J. Achard. *Advanced Materials Interfaces*, **7** (2), 1901408 (2019). DOI: 10.1002/admi.201901408
- [6] D.G. Pasternak, J. Dai, D.A. Kalashnikov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov, V.G. Ralchenko, L.A. Krivitsky, I.I. Vlasov. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **218** (5), 2000274 (2020). DOI: 10.1002/pssa.202000274
- [7] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. *J. Crystal Growth*, **52** (1), 219 (1981). DOI: 10.1016/0022-0248(81)90197-4