

Двухцветный источник одиночных фотонов на основе НРНТ-наноалмаза

© Д.Г. Пастернак¹, А.М. Ромшин^{1,3}, А.А. Живописцев¹, Р.Х. Баграмов², В.П. Филоненко², И.И. Власов^{1,3}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН,
142190 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (Государственный университет),
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

В окончательной редакции 09.01.2024 г.

Принята к публикации 16.01.2024 г.

Исследована однофотонная флуоресценция видимого и ближнего инфракрасного диапазона в индивидуальных алмазных наночастицах различного размера, синтезированных при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ) из смеси углеводородов, содержащих азот и кремний. Показана принципиальная возможность получения алмазных кристаллитов, которые содержат одиночные NV⁻ и SiV⁻ центры, излучающие фотоны на двух различных частотах. Данное исследование открывает путь к контролируемому созданию двухчастотных источников одиночных фотонов, работающих при комнатной температуре, на основе индивидуальных алмазных наночастиц, что позволит расширить их функциональные возможности применительно к квантово-оптическим технологиям.

Ключевые слова: НРНТ-синтез, наноалмаз, люминесценция, источник одиночных фотонов, NV⁻, SiV⁻.

DOI: 10.61011/OS.2024.01.57554.8-24

Введение

Отрицательно заряженные комплексы кремний-вакансия (SiV⁻) и азот-вакансия (NV⁻), флуоресцирующие на длинах волн 738 и 638 nm соответственно, являются одними из наиболее изученных центров окраски в алмазе [1]. Уникальное свойство оптической инициализации электронного спина NV⁻-центра при комнатной температуре открывают пути практической реализации твердотельных квантовых битов, работающих в нормальных условиях [2,3]. Узкополосная (~ 1 nm) флуоресценция одиночных SiV⁻-центров перспективна для использования в устройствах квантовой передачи информации [4]. В ряде научных работ сообщалось о создании биомаркеров и температурных сенсоров на основе микро- и наноалмазов (НА), содержащих одновременно большие количества азотных центров различной структуры [5,6], NV и SiV [7], германий-вакансия (GeV) и SiV [8,9].

Насколько нам известно, до сих пор в литературе не сообщалось об обнаружении одиночных флуоресцирующих центров различного типа в отдельных алмазных наночастицах. Прежде было продемонстрировано увеличение скорости спонтанного излучения одиночных SiV⁻-центров в НРНТ-НА благодаря эффективному взаимодействию излучателя с поверхностными плазмонами, генерируемыми на золотой пленке [10]. В настоящей работе изучены фотолюминесцентные (ФЛ) свойства индивидуальных NV⁻ и SiV⁻ ФЛ НРНТ-НА, синтезированных из смеси адамантан–тетраakis–детонационный на-

ноалмаз. Впервые обнаружены одиночные центры NV⁻ и SiV⁻ в индивидуальных НА размером 250–300 nm.

Экспериментальные методы

Наноалмазы с характерными размерами отдельных кристаллитов в диапазоне 50–500 nm синтезированы при давлении 7.5–8 GPa и температуре 1550–1650°C из смеси адамантана C₁₀H₁₆ (Sigma Aldrich, > 99%), детонационного наноалмаза (ДНА) с размером частиц 5 nm и тетраakis(триметилсиллил)силана C₁₂H₃₆Si₅ (Sigma Aldrich, ≥ 97%). Атомарные соотношения в исходной ростовой смеси оцениваются на уровне Si/C ~ 1/10 000 и N/C ~ 1/30 000 с учетом концентрации азота в ДНА ~ 1% at [11]. Масса полученного алмазного порошка составляла приблизительно 10 mg. Центральная часть образца извлекалась из ростовой камеры и растворялась в особо чистом этаноле, образуя суспензию с концентрацией НА 0.01 g/l. Суспензия объемом 1 μl наносилась на кремниевую подложку и высушивалась. Образовавшийся слой состоял преимущественно из алмазных наночастиц, лежащих отдельно друг от друга, что позволяло оптически характеризовать индивидуальные НА.

Размеры и морфология отдельных кристаллитов и их кластеров анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol 7001F.

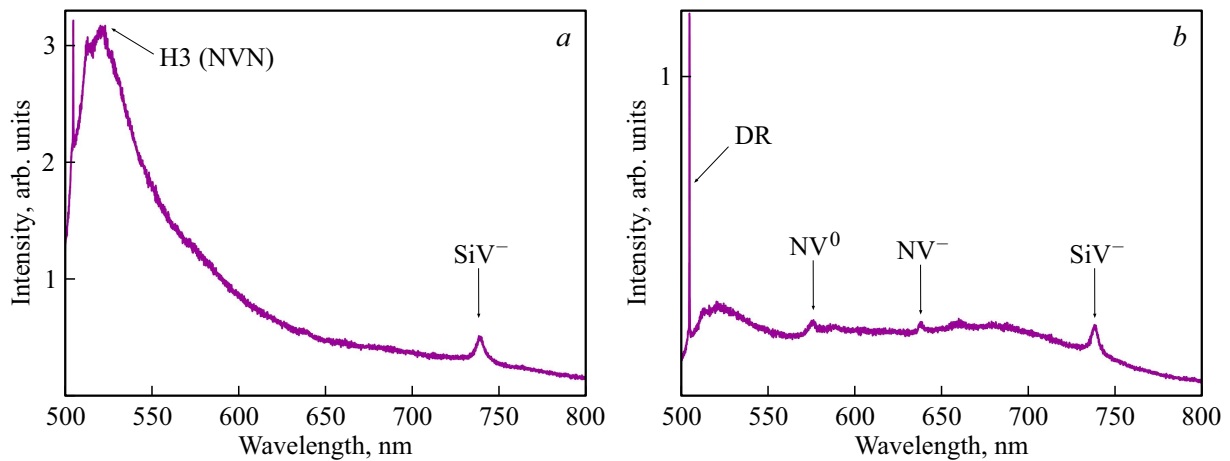


Рис. 1. Примеры двух характерных спектров флуоресценции индивидуальных НРНТ–НА (*a, b*). DR — линия рамановского рассеяния алмаза (~ 504 nm) при лазерном возбуждении на длине волны 473 nm.

Распределение частиц по размеру имеет разброс от 100 до 600 nm.

Флуоресценция НА в широком спектральном диапазоне 500–800 nm исследовалась с помощью комбинированной измерительной системы NTEGRA Spectra II, объединяющей атомно-силовую микроскопию и рамановскую спектроскопию. Для возбуждения флуоресценции использовали непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны генерации 473 nm.

Спектральные характеристики центров NV^- и SiV^- исследованы на лабораторном конфокальном микроскопе, оснащённом двумя источниками непрерывного лазерного возбуждения с длинами волн генерации 532 и 660 nm. Спектры флуоресценции в диапазоне 700–800 nm регистрировались с помощью спектрометра Ocean Insight QE Pro, для измерения кривых насыщения SiV^- -флуоресценции использовался лавинный фотодетектор (APDs, Excelitas SPCM-AQR-14-FC) с полосовым фильтром (728–749 nm) и объектив Mitutoyo $\times 100$, NA = 0.7.

Корреляционные функции интенсивности NV^- - и SiV^- -флуоресценции, $g^{(2)}(\tau)$, определялись с помощью экспериментальной лабораторной установки, собранной на основе схемы Брауна–Твисса с использованием двух APDs.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследованы флуоресцентные свойства 50 индивидуальных НА размером от 200 до 500 nm. На рис. 1 представлены два различных спектра ФЛ, характеризующие ФЛ исследуемых наночастиц в широком диапазоне. Как видно, для некоторых НА наряду с флуоресценцией SiV^- (738 nm) наблюдается достаточно слабая (относительно линии рамановского рассеяния алмаза (DR) на длине волны около 504 nm) ФЛ центров, содержащих одиночные атомы азота: NV^0

(575 nm), NV^- (638 nm). В спектрах ФЛ других НА доминирует полоса (520 nm) более сложных азотных центров, образованных двумя соседними атомами азота в замещающем (атомы углерода) положении и одной вакансией (H3 или NVN). Такое различие в спектрах мы связываем с неравномерным распределением по образцу азота, поступающего из прекурсора ДНА в ростовую среду. Для устранения этого недостатка требуется разработка метода гомогенного смешивания порошка ДНА с адамантаном на стадии подготовки прекурсора.

Для оценки количества центров SiV^- и NV^- в рассматриваемых НА нами измерены автокорреляционные функции второго порядка $g^{(2)}(\tau)$ для этих излучателей. Люминесценция SiV^- возбуждалась непрерывным лазерным возбуждением на длине волны 660 nm с целью минимизации шумовой составляющей от более длинноволнового излучения азотных центров. Одиночные и двойные ($g^{(2)}(0) < 0.5$) центры SiV^- обнаружены в большом количестве индивидуальных наночастиц ($> 70\%$) при анализе 30 НА размером 250–300 nm (рис. 2, *a*). В НА размером около 500 nm, согласно найденному значению для $g^{(2)}(0) \geq 0.8$, содержится уже не менее 5 центров SiV^- (рис. 2, *b*). Для редко встречающихся НА кристаллов размером около 800 nm (рис. 2, *c*) статистика SiV^- -излучения становится пуассоновой, о чем свидетельствует отсутствие провала в функции $g^{(2)}(\tau)$. Для НА с одним центром SiV^- (рис. 2, *a*, вставка) показана характерная кривая насыщения. Из аппроксимации данной зависимости определена мощность насыщения флуоресценции, равная 45 mW, а также регистрируемая скорость излучения фотонов, равная 10^5 counts/s.

Анализ флуоресценции NV^- в НРНТ–НА размером 250–300 nm при возбуждении непрерывным лазерным источником на длине волны 532 nm показал сильный разброс по количеству центров от частицы к частице, что объясняется крайне неравномерным легированием образца азотом. В одном из исследуемых НА была

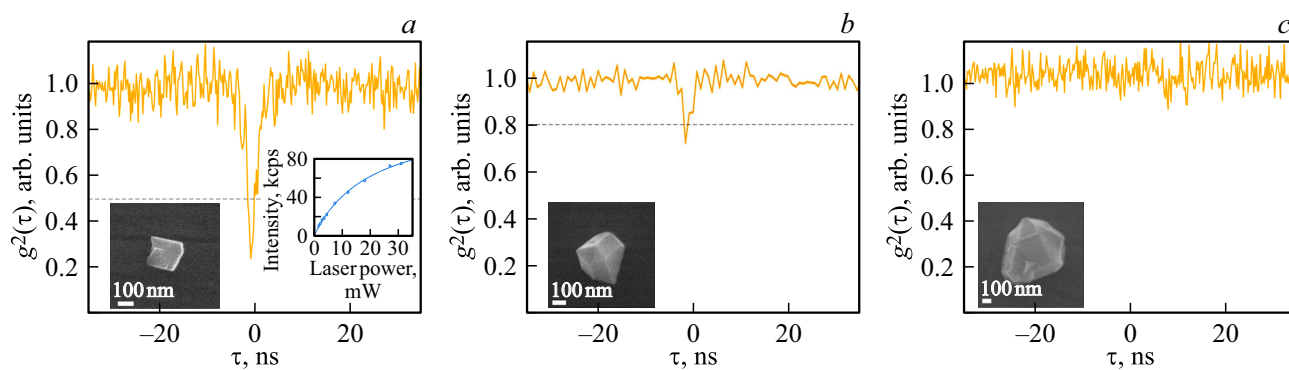


Рис. 2. Корреляционные функции интенсивности SiV⁻-флуоресценции, $g^{(2)}(\tau)$, измеренные для индивидуальных НРНТ-алмазных кристаллитов различного размера: ~ 300 (a), 500 (b) и 800 nm (c). На каждом рисунке показаны СЭМ-изображения исследуемых кристаллитов (вставки слева). На вставке справа рисунка (a) также показана кривая насыщения флуоресценции, измеренная для одиночного SiV-центра (точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимационная кривая). Измерения функции $g^{(2)}(\tau)$ и кривой насыщения проводились при комнатной температуре и непрерывном лазерном возбуждении на длине волны 660 nm.

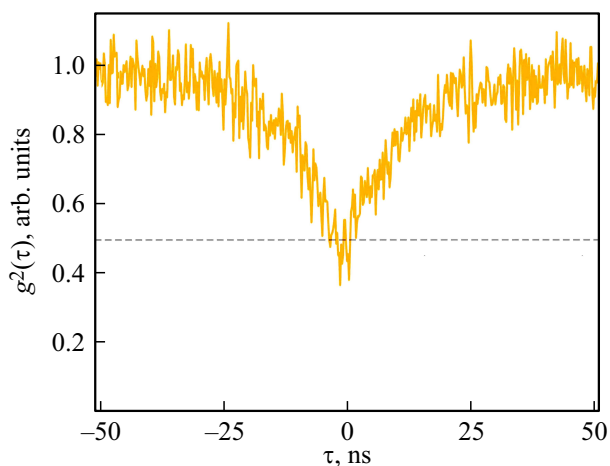


Рис. 3. Корреляционная функция интенсивности NV⁻-флуоресценции, $g^{(2)}(\tau)$, измеренная для индивидуального алмазного кристаллита размером ~ 300 nm. Измерения $g^{(2)}(\tau)$ проводились при комнатной температуре и непрерывном лазерном возбуждении на длине волны 532 nm.

обнаружена флуоресценция одиночного центра NV⁻ (рис. 3). Недостаточно глубокий провал ($g^{(2)}(0) \sim 0.5$) объясняется фоновой люминесценцией на 638 nm от фоновых крыла центров NV⁰, возбуждаемых одновременно с NV⁻. Таким образом, для увеличения выхода индивидуальных НА размером 250 – 300 nm, содержащих одновременно одиночные NV⁻ и SiV⁻-центры, необходимо усовершенствование технологии гомогенизированного смешивания исходных углеводородов, а также дальнейшая оптимизация соотношения N/C в них.

Выводы

Исследованы люминесцентные свойства НРНТ–НА, синтезированных из смеси адамантан–тетраakis–ДНА

при атомарном соотношении Si/C $\sim 1/10\,000$ и N/C $\sim 1/30\,000$. С помощью измерения автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(\tau)$ изучена статистика излучения центров окраски NV⁻ и SiV⁻ в индивидуальных алмазных кристаллитах различного размера при комнатной температуре. Установлено, что НА размером 250 – 300 nm с большой вероятностью ($> 70\%$) содержат одиночные центры SiV⁻. Продемонстрирована принципиальная возможность получения алмазных кристаллитов, которые содержат одиночные NV⁻ и SiV⁻ центры, излучающие фотоны на двух различных длинах волн, 638 и 738 nm соответственно. Такие двухцветные источники одиночных фотонов обладают мультимодальностью (возможностью использования уникальных спиновых свойств центров NV⁻ в сочетании с люминесцентными свойствами центров SiV⁻) и повышенной селективностью, что позволяет им расширить функциональные возможности квантово-оптическим технологий.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M. E. Trusheim, I. Aharonovich. Nature Commun., **10** (1), 5625 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-13332-w
- [2] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. Borczyskowski. Science, **276** (5321), 2012 (1997). DOI: 10.1126/science.276.5321.2012

- [3] S. Wehner, D. Elkouss, R. Hanson. *Science*, **362** (6412), eaam9288 (2018). DOI: 10.1126/science.aam9288
- [4] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden. *Rev. Mod. Phys.*, **74** (1), 145 (2002). DOI: 10.1103/RevModPhys.74.145
- [5] Y.-T. Chuang, S.D. Chen, W.C. Huang, T.L. Shen, M.S. Chang, Y.F. Chen, Y.P. Hsieh, Y.H. Chang, M. Hofmann. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (43), 49006 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c16228
- [6] N. Nunn, M.D. Torelli, A. Ajoy, A.I. Smirnov, O. Shenderova. *Rev. Adv. Chem.*, **12** (1), 1 (2022). DOI: 10.1134/S2634827622010044
- [7] L. Golubewa, Y. Padrez, S. Malykhin, T. Kulahava, E. Sharmova, I. Timoshchenko, M. Franckevicius, A. Selskis, R. Karpicz, A. Obraztsov, Y. Svirko, P. Kuzhir. *Adv. Opt. Mater.*, **10** (15), 2200631 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200631
- [8] M. De Feudis, A. Tallaire, L. Nicolas, O. Brinza, Ph. Goldner, G. Hétet, F. Bénédic, J. Achard. *Adv. Mater. Interfaces*, **7** (2), 1901408 (2010). DOI: 10.1002/admi.201901408
- [9] Y. Chen, C. Li, T. Yang, E.A. Ekimov, C. Bradac, S.T. Ha, M. Toth, I. Aharonovich, T.T. Tran. *ACS Nano*, **17** (3), 2725 (2023). DOI: 10.1021/acsnano.2c10974
- [10] A.M. Romshin, A.V. Gritsienko, A.S. Ilin, R.K. Bagramov, V.P. Filonenko, A.G. Vitukhnovsky, I.I. Vlasov. *St. Petersburg Polytechnic University J. — Physics and Mathematics*, **16** (1.3), 193 (2023). DOI: 10.18721/JPM.161.323
- [11] I.I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner, O.I. Lebedev, A.A. Basov, I. Sildos, M. Rähn, A.A. Shiryaev, G. Van Tendeloo. *Small*, **6** (5), 687 (2010). DOI: 10.1002/sml.200901587