

09

## Влияние концентрации метана при газофазном химическом осаждении алмаза на формирование иглоподобных кристаллитов с азотно-вакансационными центрами

© М.М. Куватов<sup>1,2</sup>, Р.Р. Исмагилов<sup>1</sup>, А.Б. Логинов<sup>1</sup>, В.И. Клец<sup>1</sup>, Е.Д. Образцова<sup>2,3</sup>, А.Н. Чулков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuvatov@polly.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 10 октября 2025 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2025 г.

Принято к публикации 8 декабря 2025 г.

Выполнено сравнительное исследование фотолюминесцентных и катодолюминесцентных характеристик центров окраски в алмазных иглоподобных кристаллитах, полученных в различных условиях. Алмазные иглы выделялись из поликристаллических пленок, осаждавшихся из активированной разрядом постоянного тока газовой смеси метана и водорода. В процессе роста алмазной пленки концентрация метана в газовой смеси изменялась от 0.5 до 3.5 %. Обнаружено влияние концентрации метана на концентрацию и зарядовое состояние азотно-вакансационных центров, формирующихся в алмазных иглоподобных кристаллитах. При снижении общей концентрации азотно-вакансационных центров с ростом содержания метана парциальные доли отрицательно заряженных и нейтральных центров изменяются немонотонно. Полученные результаты могут применяться при оптимизации люминесцентных характеристик алмазных игл для практического использования в квантово-оптических устройствах.

**Ключевые слова:** алмазные иглы, микроскопия, люминесценция, NV-центры, газофазное осаждение.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.07.62521.20522

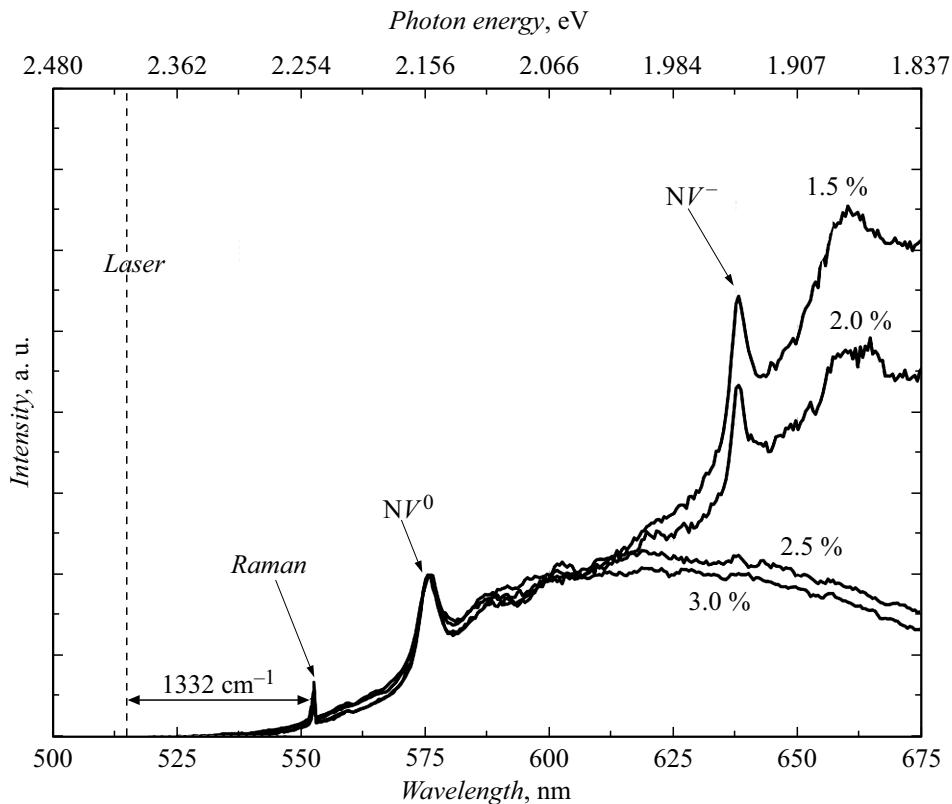
Алмазные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективной основой для разработки новых устройств в квантовой информатике [1,2], магнитометрии [3] и сенсорике [4]. Практическая реализация подобных приложений, в частности использующих центры окраски, требует создания алмазных структур с заданными геометрическими характеристиками (включая нитевидные или иглоподобные) и приемлемой степенью совершенства. Наиболее распространенными подходами к формированию монокристаллических алмазных иглоподобных структур являются методы, основанные на обработке объемных кристаллов (см., например, [5,6]). Несмотря на свою эффективность, указанные методики характеризуются значительной технологической сложностью и высокими производственными затратами, что стимулирует поиск альтернативных стратегий синтеза алмазных материалов с заданными структурно-морфологическими параметрами. Перспективной альтернативой может служить технология химического осаждения из газовой фазы, позволяющая получить алмазные кристаллиты пирамидальной и иглоподобной морфологии, обладающие высокой степенью структурного совершенства [7].

В работе [8] были рассмотрены потенциальные подходы к формированию различных центров окраски (SiV, NV, GeV) в иглоподобных алмазных структурах. Среди различных видов дефектов кристаллической решетки

алмаза для перспективных приложений в квантовых оптических устройствах особое внимание привлекают азотно-вакансационные (NV) центры, относящиеся к категории наиболее изученных точечных дефектов со стабильными люминесцентными свойствами. NV-центры существуют в двух оптически активных зарядовых состояниях: нейтральном ( $NV^0$ ) и отрицательном ( $NV^-$ ), необходимое соотношение которых определяется условиями использования.

Несмотря на критическую важность зарядового состояния люминесцентных центров при разработке квантово-оптических наносенсоров, проблема обеспечения их контролируемого формирования в процессе синтеза алмазных структур остается нерешенной. В настоящей работе изучается зависимость концентрации и люминесцентных характеристик NV-центров от концентрации метана в ходе газофазного осаждения.

Исследованные в работе текстурированные алмазные поликристаллические пленки были синтезированы с использованием метода осаждения углерода из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, на установке, описанной в [9]. Реакционная камера оснащена двумя электродами цилиндрической формы диаметром 100 mm, плоские торцевые поверхности которых располагались горизонтально и параллельно друг другу с межэлектродным зазором 50 mm. Верхний электрод (катод) подключен к отрицательному



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции алмазных игл, синтезированных при различной концентрации метана в газовой смеси: 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 %. Длина волны лазерного излучения 514.5 nm. Мощность лазерного излучения на поверхности образца 217  $\mu$ W (время экспозиции 4 min).

полюсистого источника постоянного тока, а нижний электрод (анод), выполняющий функцию держателя подложки, заземлен. Подложки размером  $20 \times 20$  mm изготавливались из стандартных кремниевых пластин. Температура подложки составляла  $900^\circ\text{C}$ . Другие параметры процесса осаждения были следующими: напряжение между электродами 900 V, сила тока 7 A, давление в камере 9.5 kPa.

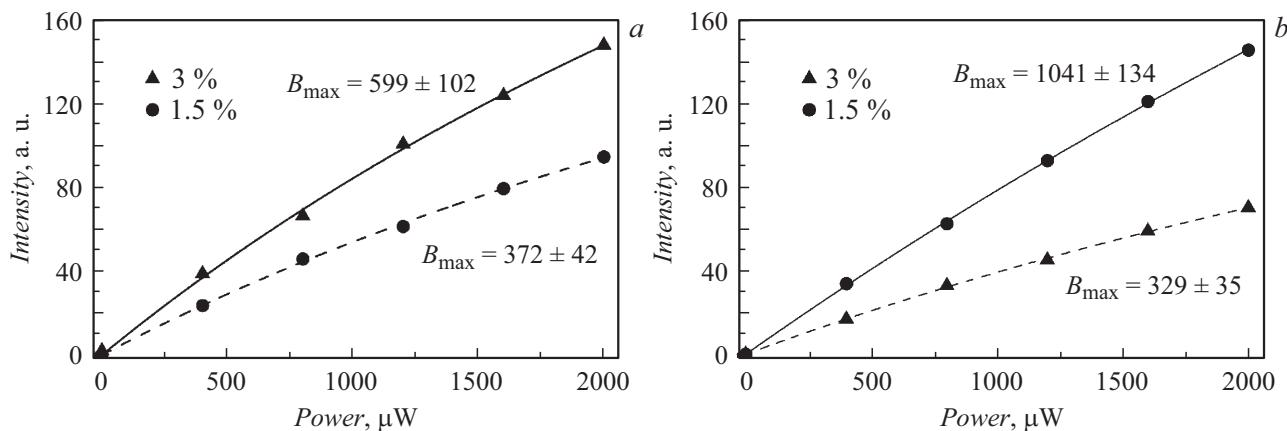
Необходимо отметить, что в процессе осаждения в реакционную камеру поступают в небольших количествах примеси, включая азот, вследствие неидеальной герметичности реактора или газоподающих магистралей, а также из-за примесей в используемых газах (водород и метан). Устранение таких неконтролируемым примесей требует значительных и дорогостоящих технических усилий. При этом в большинстве исследований отмечается, что такие примеси приводят к формированию связанных с примесями азота люминесцентных центров в алмазе с некоторым, принимаемым за минимальный, уровнем концентрации.

Селективное окисление синтезированных пленок проводили в воздушной атмосфере с использованием трубчатой печи ПТ-1.3-20. Температурный режим и продолжительность процесса окисления, оптимизированные в соответствии с данными предыдущего исследования [10], составляли  $630^\circ\text{C}$  и 50 h соответственно. После прове-

дения окисления на поверхности подложки оставался порошкообразный материал белого цвета, состоящий преимущественно из монокристаллов алмаза пирамидальной формы.

Структурно-морфологический анализ синтезированных образцов выполняли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах LEO 1550 Zeiss (энергия электронов 5 keV) и JEOL JSM-7001F, оснащенных приставкой GATAN MonoCL3, предназначеннной для регистрации катодолюминесценции (КЛ). Также проводились оптические спектроскопические исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрометров Jobin Yvon Raman U1000 (длина волны возбуждающего лазерного излучения 514.5 nm) и RENISHAW inVia Raman (длины волн лазерного излучения 514 и 785 nm). Указанные спектрометры также обеспечили возможность исследования фотолюминесцентных (ФЛ) характеристик синтезированных образцов, в том числе в конфокальном режиме. КЛ- и ФЛ-измерения осуществлялись при комнатной температуре.

С целью исследования влияния концентрации метана в газовой фазе на процессы формирования азотновакансационных центров в алмазных иглах была синтезирована серия углеродных пленок с варьированием содержания метана в диапазоне 0.5–3.5 %. Спектры



**Рис. 2.** Характерные зависимости интенсивности люминесценции от мощности лазерного излучения для  $NV^0$ - (a) и  $NV^-$ -центров (b) в алмазных иглах для образцов, полученных при концентрациях метана в процессе синтеза 1.5 и 3%. Экспериментальные данные для образца с 3% метана обозначены треугольниками, для образца с 1.5% метана — кружками. Сплошные и штриховые кривые представляют результаты аппроксимации функцией  $B(P) = B_{max}P/(A + P)$ , где переменная  $P$  — мощность лазерного излучения,  $A$  и  $B_{max}$  — определяемые параметры аппроксимации.

ФЛ точечных дефектов в монокристаллическом алмазе характеризуются наличием относительно узкой полосы бесфононной люминесценции (БФЛ) и сопутствующего набора фононных повторений, локализованных в длинноволновой области спектра. На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ, полученные для синтезированных при различных концентрациях метана алмазных игл. Все представленные спектры нормированы на интенсивность пика 575 nm, соответствующего БФЛ  $NV^0$ -центра. Во всех зарегистрированных спектрах идентифицируются БФЛ центров  $NV^0$  на длине волны 575 nm и  $NV^-$  на длине волны 637 nm, а также полосы, связанные с фонон-ассоциированными уровнями энергии. Кроме того, в спектрах также наблюдается сигнал КРС, проявляющийся в виде узкого пика вблизи 552 nm, который соответствует оптической фононной моде алмаза [11].

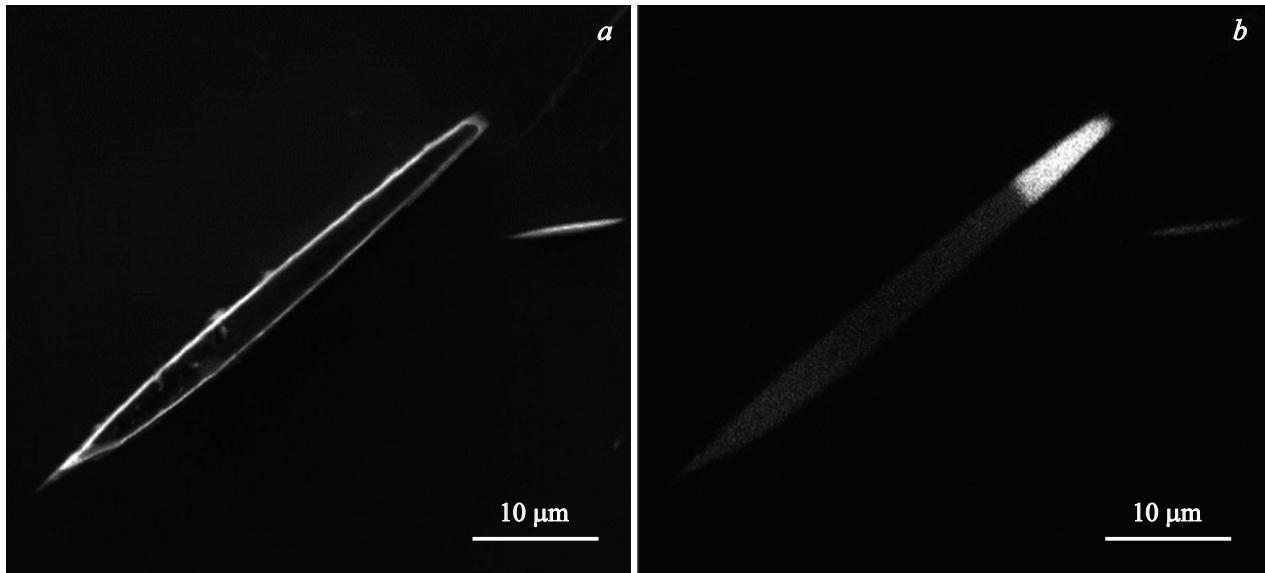
Анализ спектров ФЛ выявил явно выраженную зависимость соотношения зарядовых состояний  $NV$ -центров от концентрации метана в процессе газофазного химического осаждения. При увеличении концентрации метана от 0.5 до 1.5% наблюдается монотонный рост интенсивности БФЛ линии  $NV^-$ , достигающий максимального значения при концентрации 1.5%. Дальнейшее увеличение содержания метана до 3.5% приводит к снижению интенсивности БФЛ линии  $NV^-$ . Представляется возможным предположить, что интенсивность БФЛ линии  $NV^-$  пропорциональна содержанию центров этого типа. Для определения относительных соотношений концентраций  $NV^0$  и  $NV^-$  можно воспользоваться подходом, аналогичным описанному в работе [12]. При этом учитывается, что каждый акт излучательной рекомбинации, следующий за оптическим возбуждением, характеризуется определенным временем интервалом, уникальным для конкретного типа центра. Вследствие этого возникает явление насыщения люминесценции: при превышении пороговой мощности оптического возбуждения,

воздействующего на фиксированный ансамбль центров, дальнейший рост интенсивности накачки не приводит к увеличению интенсивности люминесценции [13].

Для относительных оценок концентрации  $NV$ -центров были проведены измерения ФЛ алмазных игл, синтезированных при концентрациях метана 1.5 и 3%, в условиях вариации мощности возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 0.7–2000  $\mu$ W. Полученные зависимости интенсивности люминесценции от мощности возбуждения представлены на рис. 2. Экспериментальные зависимости аппроксимированы аналитической функцией  $B(P) = B_{max}P/(A + P)$ , где переменная  $P$  — мощность лазерного излучения,  $A$  и  $B_{max}$  — определяемые из аппроксимации параметры. Соответствующие уровни насыщения  $B_{max}$  представлены на рис. 2 для центров различных типов в алмазных иглах, полученных при концентрации метана 1.5 и 3%.

Интенсивности насыщения  $B_{max}$ , указанные на рис. 2, являются величинами, пропорциональными концентрациям соответствующих  $NV$ -центров. Таким образом, данные, приведенные на рис. 2, показывают, что снижение концентрации метана с 3 до 1.5% в процессе синтеза приводит к разнонаправленным изменениям концентраций центров различного типа: наблюдается уменьшение концентрации нейтральных  $NV^0$ -центров (значение  $B_{max}$  снижается с 599 до 372 a.u.) и увеличение концентрации отрицательно заряженных  $NV^-$ -центров (значение  $B_{max}$  возрастает с 329 до 1041 a.u.).

Для изучения влияния концентрации метана в процессе осаждения на интегральную эффективность формирования  $NV$ -центров также проводились исследования КЛ образцов иглоподобных алмазных кристаллитов. Известно, что в спектрах КЛ сигнал от отрицательно заряженных  $NV^-$ -центров отсутствует или сильно подавляется в результате их конверсии в нейтральное



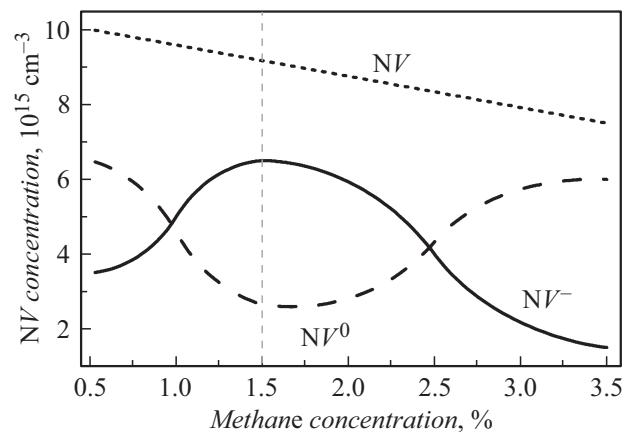
**Рис. 3.** Алмазная игла, полученная с изменением концентрации метана в газовой среде в процессе синтеза от 3.0 до 1.5 %. *a* — РЭМ-изображение, *b* — катодолюминесцентная карта, полученная для длины волны 575 nm (около БФЛ NV<sup>0</sup>-центров). Яркость иглы пропорциональна интенсивности регистрируемого излучения.

состояние NV<sup>0</sup> под воздействием электронного пучка [14,15]. Таким образом, интенсивность КЛ должна соответствовать суммарной концентрации NV-центров независимо от их зарядового состояния.

Для визуализации влияния концентрации метана на формирование NV-центров были получены алмазные иглы с динамическим регулированием состава газовой смеси. В ходе процесса осаждения после 48 h осаждения при неизменных условиях концентрация метана была снижена с 3.0 до 1.5 %. На рис. 3 представлены РЭМ-изображение и распределение интенсивности КЛ, зарегистрированной в спектральном диапазоне полосы люминесценции NV<sup>0</sup>-центров (в полосе шириной 2 nm с центром 575 nm), для алмазной иглы, синтезированной с динамическим регулированием состава газовой смеси. На карте распределения интенсивности КЛ (рис. 3, *b*) видна граница раздела между теми частями алмазной иглы, которые были сформированы при концентрациях метана 3.0 и 1.5 %. Более низкая концентрация метана приводила к заметному увеличению интенсивности КЛ и концентрации NV-центров. Экспериментально обнаруженные зависимости количества центров NV<sup>0</sup> и NV<sup>-</sup>, а также ранее определенные абсолютные значения их концентрации [12] позволяют сделать на качественном уровне заключение относительно характера происходящих изменений в их содержании. Эти изменения схематически представлены на рис. 4 и включают предположение о том, что сумма парциальных концентрации NV<sup>0</sup> и NV<sup>-</sup> равна интегральной концентрации NV-центров, которая монотонно снижается с увеличением концентрации метана от 0.5 до 3.5 %.

Концентрация метана в газовой смеси является оптимальным, например, для синтеза алмазных пленок и игл, предназначенных для изготовления магнитометров, принцип действия которых основан на использовании единичных изолированных NV<sup>-</sup>-центров [16].

Полученные данные согласуются с недавними исследованиями [17,18], свидетельствующими о том, что снижение концентрации NV-центров может происходить в результате диффузии углерода, приводящей к рекомбинации вакансий. Интенсивность такой диффузии и рекомбинации возрастает с увеличением концентрации метана в газовой среде.



**Рис. 4.** Зависимость парциальных концентраций нейтральных (NV<sup>0</sup>) и отрицательно заряженных (NV<sup>-</sup>) центров в алмазных иглах от концентрации метана в газовой среде в процессе синтеза.

Таким образом, сравнительный анализ ФЛ и КЛ алмазных игл, полученных при различном содержании метана в газовой смеси в процессе осаждения, указывает на общее монотонное снижение концентрации таких (NV) центров при увеличении концентрации метана от 0.5 до 3.5 %. При этом парциальные концентрации NV<sup>-</sup>- и NV<sup>0</sup>-центров изменяются немонотонно таким образом, что концентрация метана в газовой смеси 1.5 % соответствует максимальному значению относительной доли NV<sup>-</sup>-центров при достаточно низком значении концентрации NV<sup>0</sup>-центров. Полученные результаты могут использоваться при оптимизации процессов получения алмазных материалов для их применения в различных устройствах.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов С.А. Малыхину, Р.А. Хмельницкому и М.Д. Лазаревой.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-12-00068, <https://rscf.ru/project/25-12-00068/>).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Barral, F.J. Cardama, G. Diaz-Camacho, D. Failde, I.F. Llovo, M. Mussa-Juane, J. Vazquez-Perez, J. Villasuso, C. Pineiro, N. Costas, J.C. Pichel, T.F. Pena, A. Gomez, *Comput. Sci. Rev.*, **57**, 100747 (2025). DOI: 10.1016/j.cosrev.2025.100747
- [2] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree, S. Prawer, *Rep. Prog. Phys.*, **74** (7), 076501 (2011). DOI: 10.1088/0034-4885/74/7/076501
- [3] N. Aslam, H. Zhou, E.K. Urbach, M.J. Turner, R.L. Walsworth, M.D. Lukin, H. Park, *Nat. Rev. Phys.*, **5** (3), 157 (2023). DOI: 10.1038/s42254-023-00558-3
- [4] J. Rovny, S. Gopalakrishnan, A.C.B. Jayich, P. Maletinsky, E. Demler, N.P. De Leon, *Nat. Rev. Phys.*, **6** (12), 753 (2024). DOI: 10.1038/s42254-024-00775-4
- [5] D. Lee, K.W. Lee, J.V. Cady, P. Ovartchaiyapong, A.C.B. Jayich, *J. Opt.*, **19** (3), 033001 (2017). DOI: 10.1088/2040-8986/aa52cd
- [6] H. Sun, Z. Zhang, Y. Liu, G. Chen, T. Li, M. Liao, *Adv. Quantum Technol.*, **6** (11), 2300189 (2023). DOI: 10.1002/qute.202300189
- [7] S.A. Malykhin, A.M. Alexeev, E.A. Obraztsova, R.R. Ismagilov, V.I. Kleshch, A.N. Obraztsov, *Mater. Today Proc.*, **5** (12), 26146 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.045
- [8] S. Malykhin, Y. Mindarava, R. Ismagilov, A. Orekhov, F. Jelezko, A. Obraztsov, *Phys. Status Solidi B*, **256** (9), 1800721 (2019). DOI: 10.1002/pssb.201800721
- [9] R.I. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov, J. *Nanoelectron. Optoelectron.*, **4** (2), 243 (2009). DOI: 10.1166/jno.2009.1032
- [10] F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, R.R. Ismagilov, J. *Nanophoton.*, **10** (1), 012517 (2015). DOI: 10.1117/1.JNP.10.012517
- [11] R. Ismagilov, S. Malykhin, A. Puzyr, A. Loginov, V. Kleshch, A. Obraztsov, *Materials*, **14** (9), 2320 (2021). DOI: 10.3390/ma14092320
- [12] S.A. Malykhin, R.R. Ismagilov, F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, P.V. Fedotov, A. Ermakova, P. Siyushev, K.G. Katamadze, F. Jelezko, Y.P. Rakovich, A.N. Obraztsov, *Opt. Mater.*, **75**, 49 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.10.019
- [13] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2), 290 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.290
- [14] F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, E.V. Korostylev, D.V. Klinov, K.A. Prusakov, A.A. Alekseev, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov, *J. Lumin.*, **179**, 539 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.08.001
- [15] M. Sola-Garcia, S. Meuret, T. Coenen, A. Polman, *ACS Photon.*, **7** (1), 232 (2020). DOI: 10.1021/acsphotonics.9b01463
- [16] J.F. Barry, J.M. Schloss, E. Bauch, M.J. Turner, C.A. Hart, L.M. Pham, R.L. Walsworth, *Rev. Mod. Phys.*, **92** (1), 015004 (2020). DOI: 10.1103/RevModPhys.92.015004
- [17] T. Teraji, C. Shunei, Y. Masuyama, M. Miyakawa, T. Taniguchi, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **382** (2265), 20220322 (2024). DOI: 10.1098/rsta.2022.0322
- [18] G. Chen, J.C.A. Prentice, J.M. Smith, *npj Comput. Mater.*, **11** (1), 157 (2025). DOI: 10.1038/s41524-025-01605-6