

09

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

© М.М. Куватов^{1,2}, Р.Р. Исмагилов¹, А.Б. Логинов¹, В.И. Клец¹, Е.Д. Образцова^{2,3}, А.Н. Чулков¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³ 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-вакансионных центров, формирующихся в алмазных иглоподобных кристаллитах. При снижении общей концентрации азотно-вакансионных 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-вакансионные (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 мм, плоские торцевые поверхности которых располагались горизонтально и параллельно друг другу с межэлектродным зазором 50 мм. Верхний электрод (катод) подключен к отрицательному

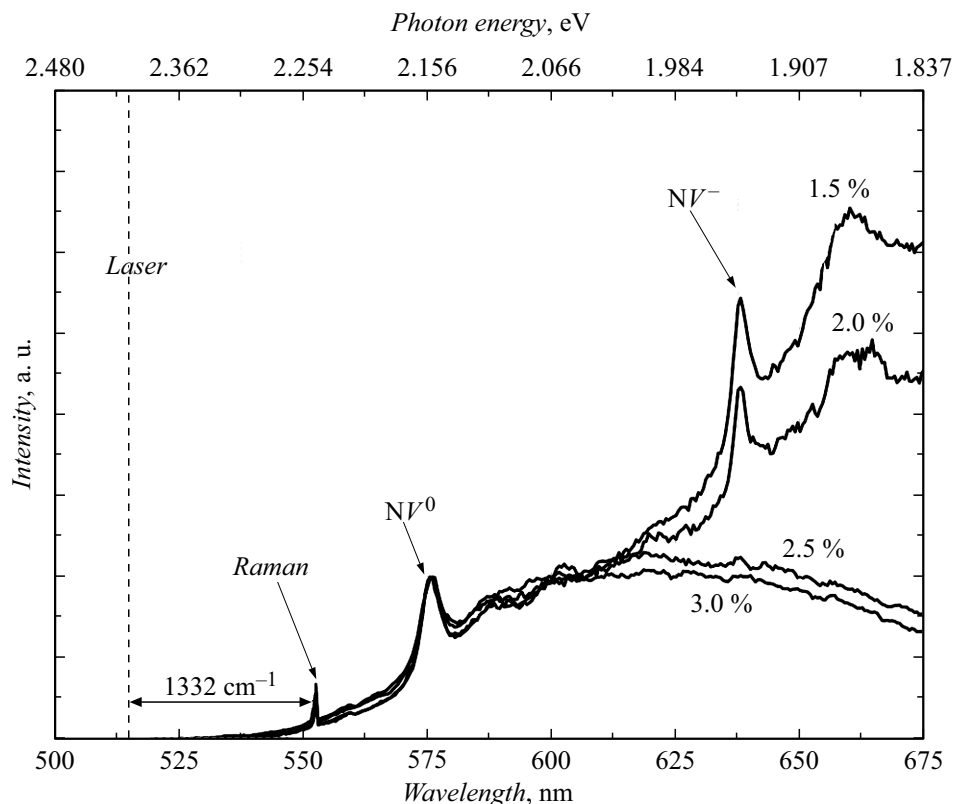


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции алмазных игл, синтезированных при различной концентрации метана в газовой смеси: 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 %. Длина волны лазерного излучения 514.5 nm. Мощность лазерного излучения на поверхности образца 217 μ W (время экспозиции 4 min).

полюсу источника постоянного тока, а нижний электрод (анод), выполняющий функцию держателя подложки, заземлен. Подложки размером 20×20 mm изготавливались из стандартных кремниевых пластин. Температура подложки составляла 900°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 неконтролируемых 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°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, оснащенной приставкой GATAN MonoCL3, предназначенной 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 азотно-вакансионных центров в алмазных иглах была синтезирована серия углеродных пленок с варьированием содержания метана в диапазоне 0.5–3.5 %. Спектры

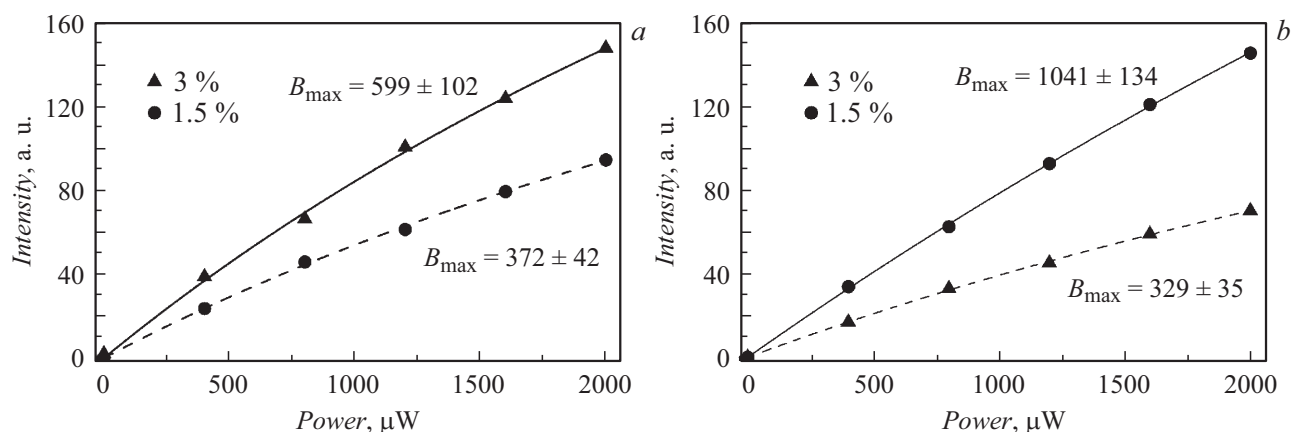


Рис. 2. Характерные зависимости интенсивности люминесценции от мощности лазерного излучения для NV^0 - (a) и NV^- -центров (b) в алмазных иглах для образцов, полученных при концентрациях метана в процессе синтеза 1.5 и 3%. Экспериментальные данные для образца с 3% метана обозначены треугольниками, для 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 бесфонной люминесценции (БФЛ) и сопутствующего набора фоновых 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 фоновыми ассоциированными уровнями энергии. Кроме того, в спектрах также наблюдается сигнал КРС, проявляющийся в виде узкого пика вблизи 552 nm, который соответствует оптической фоновой 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 временным 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 μW . 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 а.е.) и увеличение концентрации отрицательно заряженных NV^- -центров (значение B_{\max} возрастает с 329 до 1041 а.е.).

Для изучения влияния вариации 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

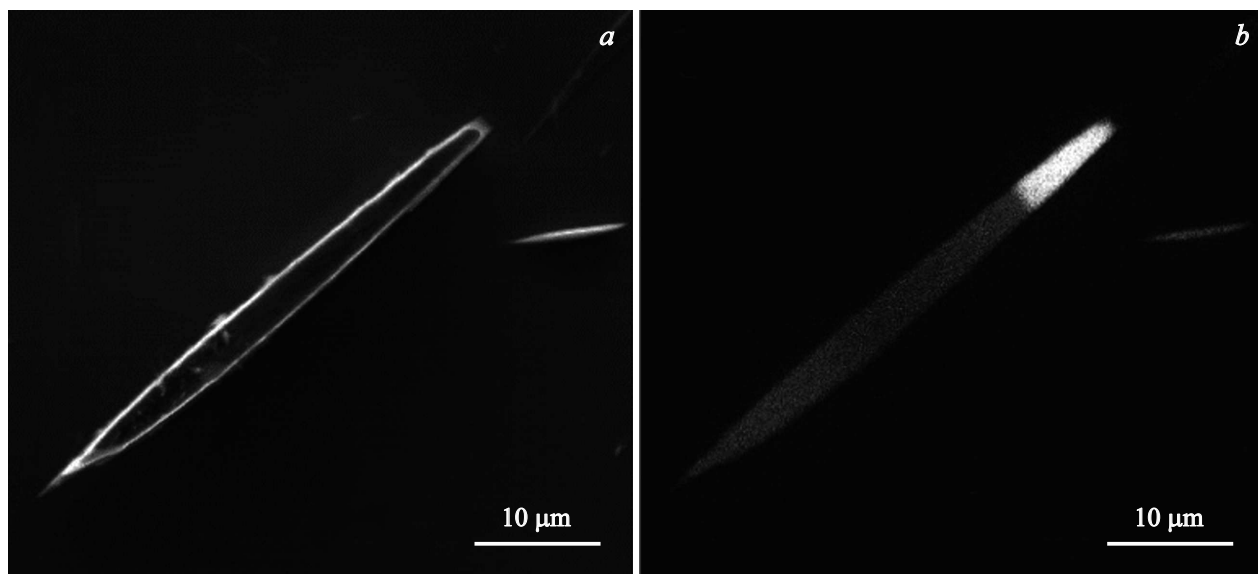


Рис. 3. Алмазная игла, полученная с изменением концентрации метана в газовой среде в процессе синтеза от 3.0 до 1.5 %. *a* — РЭМ-изображение, *b* — катодолуминесцентная карта, полученная для длины волны 575 nm (около БФЛ NV^0 -центров). Яркость иглы пропорциональна интенсивности регистрируемого излучения.

состояние NV^0 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^0 -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^0 и NV^- , 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 концентраций NV^0 и NV^- равна интегральной концентрации NV-центров, которая монотонно снижается с увеличением концентрации метана от 0.5 до 3.5 %. Концентрация метана в газовой смеси 1.5 % в процессе формирования алмаза соответствует максимальному значению относительной

доли NV^- -центров при достаточно низком значении концентрации NV^0 -центров. Указанное содержание 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^- -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.

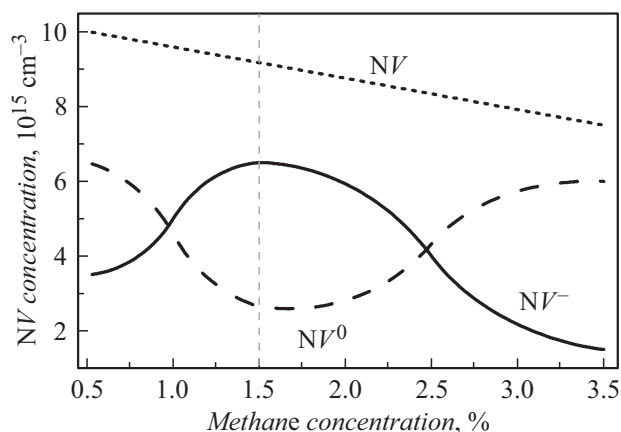


Рис. 4. Зависимость парциальных концентраций нейтральных (NV^0) и отрицательно заряженных (NV^-) центров в алмазных иглах от концентрации метана в газовой среде в процессе синтеза.

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⁻ и NV⁰-центров изменяются немонотонно таким образом, что концентрация метана в газовой смеси 1.5% соответствует максимальному значению относительной доли NV⁻-центров при достаточно низком значении концентрации NV⁰-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. Ovarthaiyapong, 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/acsp Photonics.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. Shinei, 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