

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Малыхин Сергей Александрович

**Получение и исследование люминесцентных центров в
монокристаллических алмазных иглах**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** — **Образцов Александр Николаевич**, доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты** — **Насибулин Альберт Галийевич**, доктор технических наук, профессор РАН, Сколковский институт науки и технологий, профессор
- Ельцов Константин Николаевич**, доктор физико-математических наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, заведующий отделом технологий и измерений атомного масштаба
- Буга Сергей Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, отдел алмазной электроники, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «19» мая 2022 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет, аудитория ЦФА.

Е-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<http://istina.msu.ru/dissertations/446432323/>

Автореферат разослан «___» апреля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Диссертация посвящена изучению процессов формирования люминесцентных центров в монокристаллических алмазных иглах в процессе их роста с использованием метода осаждения из газовой фазы, а также исследованию основных оптических свойств полученных алмазных игл. Параметры электронной и фононной подсистем, включая характерные времена рекомбинации электронных возбуждений были определены для люминесцентных центров в алмазных иглах, используя методы оптической спектроскопии. Определение пространственного распределения азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах позволило выявить два механизма формирования этих центров в процессе синтеза. На основе выявленных механизмов предложены методики контроля количества азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в синтезируемых алмазных иглах. Состоятельность предложенных методик была продемонстрирована экспериментально. На основе выявленного механизма формирования кремний-вакансионных центров была также предсказана и продемонстрирована возможность создания германий-вакансионных центров в алмазных иглах. Для полученных в ходе работы алмазных игл с люминесцентными центрами была показана возможность их практического применения для создания сенсора магнитного поля, сенсора механического напряжения и термометра, позволяющего проводить локальные измерения температуры с высокой чувствительностью.

Актуальность темы

Уникальные свойства алмаза служат основой привлекательности его использования в различных областях науки и техники. Это особенно ярко проявляется в современных технологиях, требующих использования материалов с рекордными значениями характеристик, чему в наилучшей степени во многих случаях соответствует алмаз. Эталонно высокая твёрдость алмаза используется в технологиях обработки материалов, высокая теплопроводность применяется для охлаждения высокопроизводительных вычислительных и телекоммуникационных устройств, большая спектральная область пропускания используется для создания разнообразных оптических элементов. Развитие технологий искусственного синтеза позволило получать алмазы, превосходящие по чистоте и кристаллическому совершенству природные кристаллы. Усовершенствование оптических методов и технологий привело к возникновению и активному развитию новой обширной области исследований, связанной с изучением и использованием люминесцирующих точечных дефектов в алмазе. Такие люминесцирующие точечные дефекты в алмазе часто также называются центрами окраски. На сегодняшний день открыто уже более 500 центров окраски в алмазе. Однако, несмотря на более чем пятидесятилетнюю историю их исследований, хорошо изученными из них являются не более двадцати. Вместе с тем, детальное изучение одного лишь азотно-вакансионного центра свидетельствует о перспективности его

использования в различных современных высокотехнологичных приложениях, включая:

- создание источников одиночных фотонов;
- использование наноалмазов, содержащих азотно-вакансионные центры, в качестве биомаркеров;
- создание высокочувствительного сенсора магнитного поля с нанометровым пространственным разрешением;
- использование наноалмазов с азотно-вакансионными центрами для высокоточного измерения температуры с нанометровым пространственным разрешением;
- создание нанодинамометра и другие.

Исследования свойств других люминесцентных центров постоянно пополняют этот список.

Однако, для каждого из приложений требуется создание люминесцентных центров в кристаллах алмаза соответствующей формы и размеров (специальных алмазных структурах). Одним из наиболее востребованных для этих целей типом структур является монокристалл нитевидной формы. Среди структур данного типа, формирующихся непосредственно в процессе синтеза, большой интерес представляют монокристаллические алмазные иглы пирамидальной формы. Более того, получение данных структур производится методом осаждения из газовой фазы, что позволяет с необходимой точностью управлять процессом синтеза и изменять некоторые свойства получаемых кристаллов непосредственно в процессе их формирования. Несмотря на всю привлекательность монокристаллических алмазных игл пирамидальной формы для создания высокотехнологичных устройств на базе центров окраски, значительное число вопросов, связанных с механизмами формирования люминесцентных центров в таких структурах, а также с конкретными характеристиками создаваемых люминесцентных центров до проведения описанных в данной работе исследований оставались открытыми.

Целью работы являлось получение и исследование люминесцентных центров в монокристаллических алмазных иглах.

Для достижения сформулированной цели в рамках данной работы решались следующие **задачи**:

1. Получить комбинацией методов плазмохимического осаждения и селективного окисления монокристаллические алмазные иглы пирамидальной формы;
2. Определить электронные энергетические характеристики люминесцентных центров, содержащихся в полученных алмазных иглах, а также параметры фононной подсистемы;
3. Разработать экспериментальные методики формирования азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в процессе роста алмазных игл из газовой фазы;

4. Определить концентрации и пространственное распределение азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах;
5. Выявить возможные механизмы формирования основных люминесцентных центров в монокристаллических алмазных иглах пирамидальной формы;
6. Выработать подходы для практического применения алмазных игл пирамидальной формы с центрами окраски.

Научная новизна работы состоит в следующих результатах:

- Определены типы люминесцентных центров, формирующихся в алмазных иглах в процессе роста из газовой фазы, а также определены их энергетические характеристики;
- Определены концентрации отрицательных азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров окраски в алмазных иглах и их пространственное распределение в объёме алмазных игл;
- Определены характерные времена процессов рекомбинации азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах;
- Предложены эмпирические модели, объясняющие механизмы формирования азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров окраски в алмазных иглах в процессе роста;
- Установлено влияние примеси азота в метан-водородной газовой смеси на форму алмазной иглы, образующейся в процессе плазмохимического синтеза;
- Установлена линейная зависимость спектрального расщепления бесфоновых линий азотных центров (575 нм и 468 нм) от приложенного механического напряжения;
- Подтверждена возможность наблюдения оптически детектируемого магнитного резонанса электронов азотно-вакансионных центров в алмазных иглах пирамидальной формы.

Практическая значимость работы состоит в:

1. Определении концентраций азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в монокристаллических алмазных иглах пирамидальной формы;
2. Разработке методик формирования азотно-вакансионных, кремний-вакансионных и германий-вакансионных центров в алмазных иглах в процессе роста;
3. Разработке методик управления содержанием основных люминесцентных центров в алмазных иглах в процессе роста из газовой фазы;
4. Разработке методов управления морфологическими свойствами формирующихся алмазных игл путём добавления азота в газовую смесь;
5. Демонстрации возможности создания на основе алмазных игл пирамидальной формы сенсоров механического напряжения (нанодинмометров);
6. Демонстрации возможности создания магнетометра, используя алмазные иглы с азотно-вакансионными центрами;

7. Демонстрации возможности использования алмазных игл с германий-вакансионными центрами в качестве оптических высокочувствительных термометров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Спектральный состав люминесценции монокристаллических алмазных игл пирамидальной формы в диапазоне длин волн до 800 нм;
2. Значения концентраций отрицательно заряженных азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах, характерные времена процессов рекомбинации азотно-вакансионных и отрицательно заряженных кремний-вакансионных центров;
3. Методика и модели формирования азотно-вакансионных, кремний-вакансионных и германий-вакансионных центров в процессе роста алмазных кристаллитов методом осаждения из газовой фазы;
4. Зависимости спектрального расщепления бесфононных линий азотных центров (468 нм) от приложенного механического напряжения.

Апробации

Представленные в данной работе результаты прошли апробацию в ходе докладов на всероссийских и международных конференциях и школах: «XII International Conference on Nanostructured Materials», Москва, Россия, 2014; 4th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics NPO2014", Финляндия, 2014; 26 International Conference on Diamond and Carbon Materials, Bad Homburg, Германия, 2015; Углеродные нанотрубки и графен: Новые горизонты, Москва, Россия, 2015; 30th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg in Tirol, Австрия, 2016; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», Москва, Россия, 2016; Nanocarbon for Optics and Electronics, Калининград, Россия, 2016; Fifth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, Imatra, Финляндия, 2016; Future Prospects for Photonics, Tampere, Финляндия, 2016; Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия, 2017; Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics II: THz circuits, materials, devices, Минск, Беларусь, 2018; Seventh International Workshop Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, Savonlinna, Финляндия, 2018; 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Дубровник, Хорватия, 2018; 2-я Российская школа по квантовым технологиям, Сочи, Россия, 2019; Optics and Photonics Days 2019, Espoo, Финляндия, 2019; II Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия, 2019.

Публикации

По материалам исследований, представленных в данной диссертации, опубликовано 13 статей в рецензируемых научных журналах и 22 тезиса

докладов, представленных на российских и международных конференциях. Список публикаций представлен в конце автореферата.

Достоверность и обоснованность представленных результатов подтверждена использованием общепризнанных в международной практике экспериментальных методик, точностью проведённых измерений, соответствием результатов экспериментальных исследований при использовании различных методик, согласием с результатами других исследователей.

Личный вклад

Представленные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии совместно с соавторами опубликованных работ. Постановка цели и задач, выбор методов их решения и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем.

Структура и объём диссертации

Работа содержит введение, четыре главы и заключение. Общий объём работы составляет 130 страниц. Диссертация включает 55 рисунков, 1 таблицу и список использованной литературы из 130 наименований.

Содержание работы

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертации, описанию степени её разработанности, постановке цели диссертационной работы и задач. Также указаны научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором. В ней разбираются свойства алмаза и основные методы его искусственного получения. Первая глава состоит из трёх разделов.

Первый раздел посвящён описанию основных характеристик алмаза. В разделе рассматривается кристаллическая решётка алмаза и перечисляются его основные механические свойства. Кратко обсуждаются термодинамические свойства алмаза, метастабильность алмазного состояния углерода при нормальных условиях. Также перечисляются основные оптические свойства алмаза. Отмечается, что большое влияние на оптические свойства алмаза оказывают примеси и дефекты. Описываются точечные, линейные, поверхностные и объёмные дефекты, характерные для кристаллической решётки алмаза.

Второй раздел посвящён общему описанию методов получения алмаза и алмазных структур. Рассматриваются три метода синтеза алмаза: детонационный метод, метод высокого давления и высокой температуры (ВДВТ) и метод осаждения из газовой фазы. Основное внимание уделяется методу осаждения из газовой фазы или газофазному химическому осаждению

(ГФХО). В разделе более подробно рассматриваются принципы, лежащие в основе синтеза алмаза методом ГФХО, описываются основные этапы ГФХО синтеза. Разбирается возможность синтеза алмаза при таких термодинамических условиях, при которых стабильной является фаза графита. Поскольку для синтеза алмазных материалов наиболее развитым и популярным типом ГФХО синтеза является плазмохимическое осаждение (ПХО), данный тип синтеза рассматривается более детально. Обсуждаются явления и процессы, проходящие в процессе ПХО. Особенно отмечается роль атомарного водорода. Также рассматриваются имеющиеся представления о процессе встраивания радикала CH_3 в ходе ПХО, обеспечивающего наибольший вклад в рост алмазного кристалла. Обсуждаются основные преимущества метода синтеза алмаза из газовой фазы и его перспективность при создании алмазов для квантово-оптических приложений. В последней части данного раздела обсуждаются два подхода создания алмазных структур:

1. получение монокристалла алмаза и изготовление из него с помощью дополнительных методов, желаемых алмазных структур;
2. изменение параметров процесса синтеза таким образом, чтобы обеспечить получение необходимых структур непосредственно в процессе синтеза.

Основное внимание уделяется проблеме создания нитевидных структур. Рассматриваются особенности одновременного синтеза большого числа близкорасположенных кристаллов и влияние принципа геометрического отбора. Обсуждается перспективность использования алмазных игл пирамидальной формы для создания различных сенсоров.

В *третьем разделе* описываются такие точечные дефекты, как люминесцентные центры (или центры окраски). Рассматриваются методики создания люминесцентных центров в алмазе. Обсуждаются особенности люминесцентных центров в алмазе и рассматриваются их возможные применения. Отдельно рассматриваются наиболее изучаемые в последние 20 лет люминесцентные центры в алмазе: азотно-вакансионный (NV), кремний-вакансионный (SiV) и германий-вакансионный (GeV). Описываются структурные характеристики данных центров, их электронные свойства, приводятся основные особенности и потенциальные области применения.

Во **второй главе** представлены экспериментальные методики, использовавшиеся в работе для получения и исследования алмазных игл пирамидальной формы, а также описано использовавшееся в работе экспериментальное оборудование и перечислены основные режимы его использования. Глава состоит из четырёх разделов.

Первый раздел включает методики, использовавшиеся при получении монокристаллических алмазных игл пирамидальной формы. В них входят: методика ГФХО с активацией газовой среды разрядом постоянного тока, методика оптической эмиссионной спектроскопии плазмы и методика селективного окисления.

Во *втором разделе* описываются методы исследования электронной и фононной подсистем, включая: оптические методики, обеспечивавшие

изучение фото- и катодо- люминесценции, определение характерного времени релаксации возбуждений (спектроскопия с временным разрешением), и методику оптически детектируемого магнитного резонанса.

Третий раздел описывает использовавшиеся электронно- и ионно-микроскопические методы.

В *четвёртом разделе* рассматривается использовавшаяся методика атомно-зондовой томографии. В представленных исследованиях данная методика была модифицирована для создания в алмазных иглах механического напряжения и исследования его влияния на свойства люминесцентных центров.

В **третьей главе** описано получение алмазных игл пирамидальной формы, содержащих люминесцентные центры, и представлены результаты исследования их оптических свойств.

Первый раздел посвящён получению образцов, содержащих индивидуальные алмазные иглы. Для получения индивидуальных алмазных игл использовалась комбинация ГФХО и селективного окисления. На рисунке 1 представлены характерные РЭМ изображения поверхности углеродной плёнки, полученной в результате процесса ГФХО синтеза, сразу после синтеза (а) и после процесса селективного окисления (б).

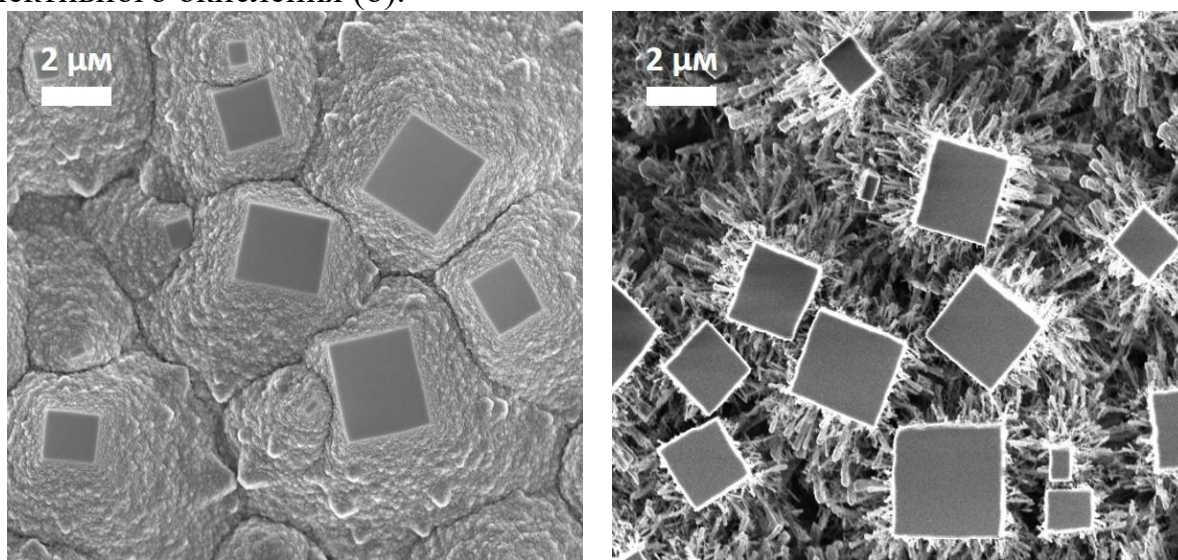


Рисунок 1. Характерные РЭМ изображения углеродных плёнок до (а) и после (б) процесса селективного окисления.

Материал, окружающий алмазные кристаллиты большого размера и состоящий из наноалмазов и углерода sp^2 -гибридизации селективно удаляется при окислении в результате его газификации. При этом крупные алмазные кристаллиты в форме игл остаются в свободном состоянии, удерживаясь в составе пленки за счет механического контакта их вершин с подложкой и боковых граней с соседними иглами. На этом изображении также видно присутствие некоторого остаточного количества мелкодисперсной фазы, которое могло быть устранено более длительным окислением или удалялось в процессе дальнейших манипуляций. Полученный пленочный материал использовался для приготовления суспензии из алмазных игл на основе изопропанола, которая в дальнейшем в виде капли необходимого объема наносилась на подходящие для работы подложки. После испарения

изопропанола на подложке оставалось необходимое количество алмазных игл пирамидальной формы, удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса.

Второй раздел посвящён исследованию электронной и фононной подсистем алмазных игл путём исследования люминесцентных центров, формирующихся в иглах в процессе их получения. Исследования проводились с помощью методик фото- и катодо- люминесценции (ФЛ и КЛ). КЛ исследования алмазных игл требуют их надёжного закрепления, поскольку при облучении алмазных игл пучком электронов с большим током, свободно лежащие иглы смещаются. На рисунке 2 представлены РЭМ изображения закреплённых с помощью методики, использующей сфокусированный ионный пучок, индивидуальных алмазных игл (а, б) и схема их закрепления (в).

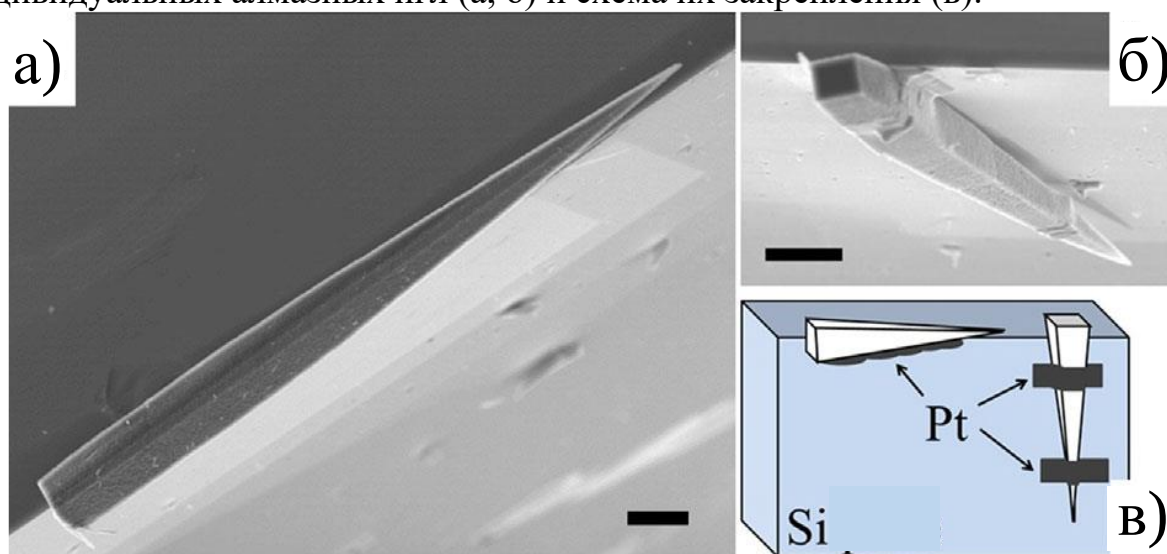


Рисунок 2. РЭМ изображения (а, б) закреплённых алмазных игл на кремниевой подложке и их схематическое представление (в). Шкала соответствует 10 мкм.

Характерные спектры КЛ (а, б) и ФЛ (в, г) алмазных игл представлены на рисунке 3. Спектры (а) и (в) получены при комнатной температуре, спектры (б) и (г) - при 81 К и 24 К соответственно. В результате анализа полученных спектров в алмазных иглах были выявлены люминесцентные центры, бесфононные линии (БФЛ) которых располагаются на следующих длинах волн: 389 нм, 442 нм, 468 нм, 534 нм, 563 нм, 575 нм, 637 нм и 738 нм. Полученные спектры соответствуют известным люминесцентным центрам в алмазе. Наиболее изученными из обнаруженных центров являются азотно-вакансионные и кремний-вакансионные центры. Азотно-вакансионные центры обнаружены в спектрах в двух зарядовых состояниях: нейтральном NV^0 (БФЛ на длине волны 575 нм) и отрицательном NV^- (БФЛ на длине волны 637 нм). Кремний-вакансионный центр представлен в исследуемой спектральной области в отрицательном зарядовом состоянии SiV^- (БФЛ на длине волны 738 нм). Далее основное внимание уделяется анализу именно этих центров, поскольку основные их свойства в объёмном алмазе изучены, и они представляют наибольший интерес с точки зрения технологических применений.

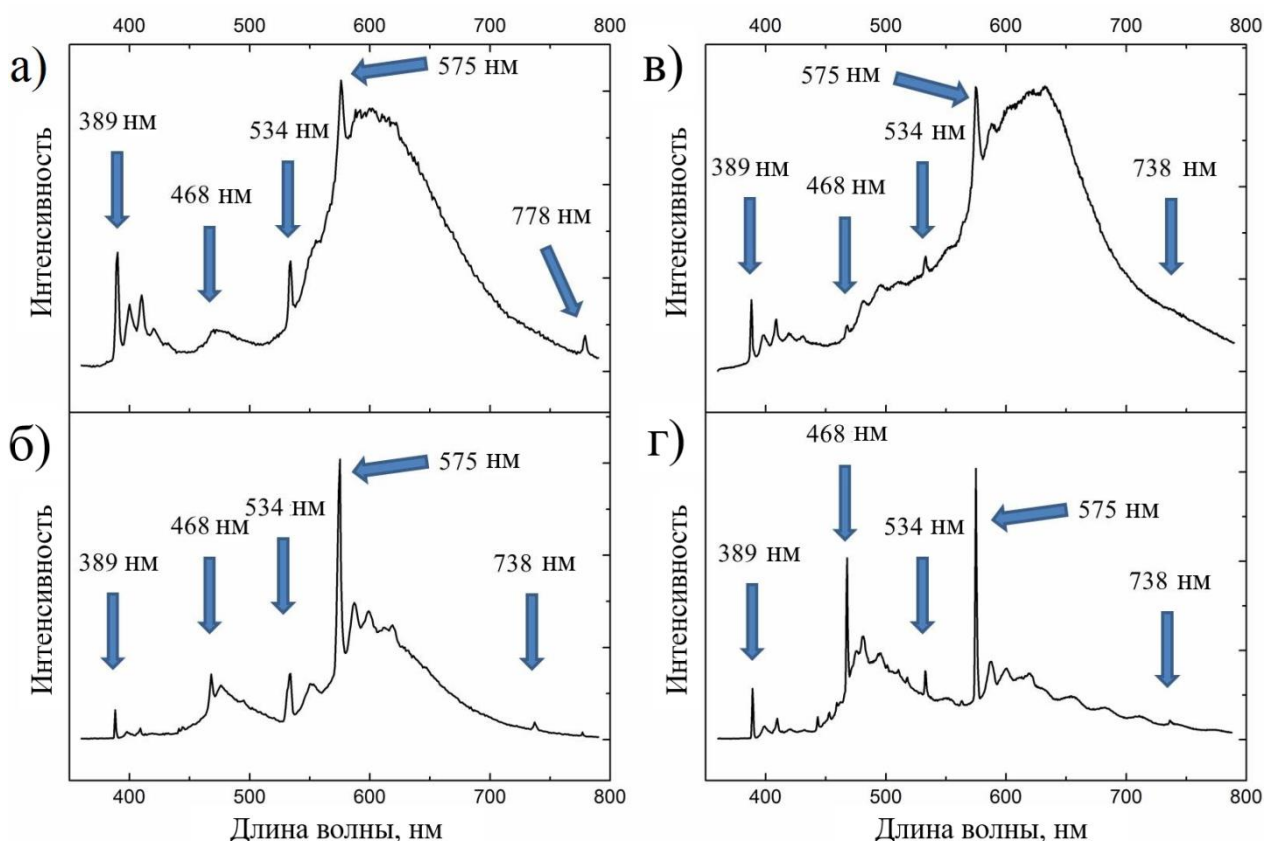


Рисунок 3. Спектры катодо- (а, б) и фото- (в, г) люминесценции алмазных игл. Спектры (а) и (в) получены при комнатной температуре, спектры (б) и (г) - при 81 К и 24 К соответственно.

В *третьем разделе* излагаются результаты исследований пространственного распределения и механизмов формирования азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах. Использование конфокальной флуоресцентной микроскопии позволило получить пространственное распределение люминесценции NV^0 и SiV^- центров. На рисунке 4 представлены карты распределения люминесценции NV^0 (а) и SiV^- (б) центров в алмазных иглах. Два изображения на рисунке 4(б) являются представлениями одной и той же карты люминесценции с различными диапазонами интенсивности для наглядности. Из представленных карт можно сделать вывод, что распределение азотно-вакансионных центров в алмазных иглах на микроскопическом масштабе можно считать равномерным. Распределение кремний-вакансионных центров в свою очередь имеет явно выраженную неоднородность. Основная люминесценция от SiV^- центров регистрируется в области вблизи острия. Эту область примерно можно оценить в 25 - 40 мкм. Более того, концентрация кремний-вакансионных центров спадает довольно резко и выходит на некоторое постоянное значение.

Проведенные исследования позволили сформулировать модель формирования азотно-вакансионных центров в алмазных иглах, содержащей следующие процессы:

1. газообразный азот поступает в камеру ГФХО из окружающего воздуха в качестве неконтролируемой примеси, а также может вводиться вместе с используемыми при синтезе газами в качестве контролируемой примеси;

2. после попадания в пространство между электродами, в результате действия приложенного к электродам напряжения и взаимодействия с плазмой, происходит ионизация азота и формирование азотсодержащих радикалов;
3. в процессе синтеза азотсодержащие радикалы вместе с другими радикалами встраиваются в решётку алмаза;
4. поскольку температура подложки и осаждаемого материала довольно высока (около 900 °С), в процессе синтеза алмазных структур происходит транспорт вакансий, которые в итоге захватываются атомами азота, формируя различные азотсодержащие центры люминесценции (в том числе и азотно-вакансионные центры).

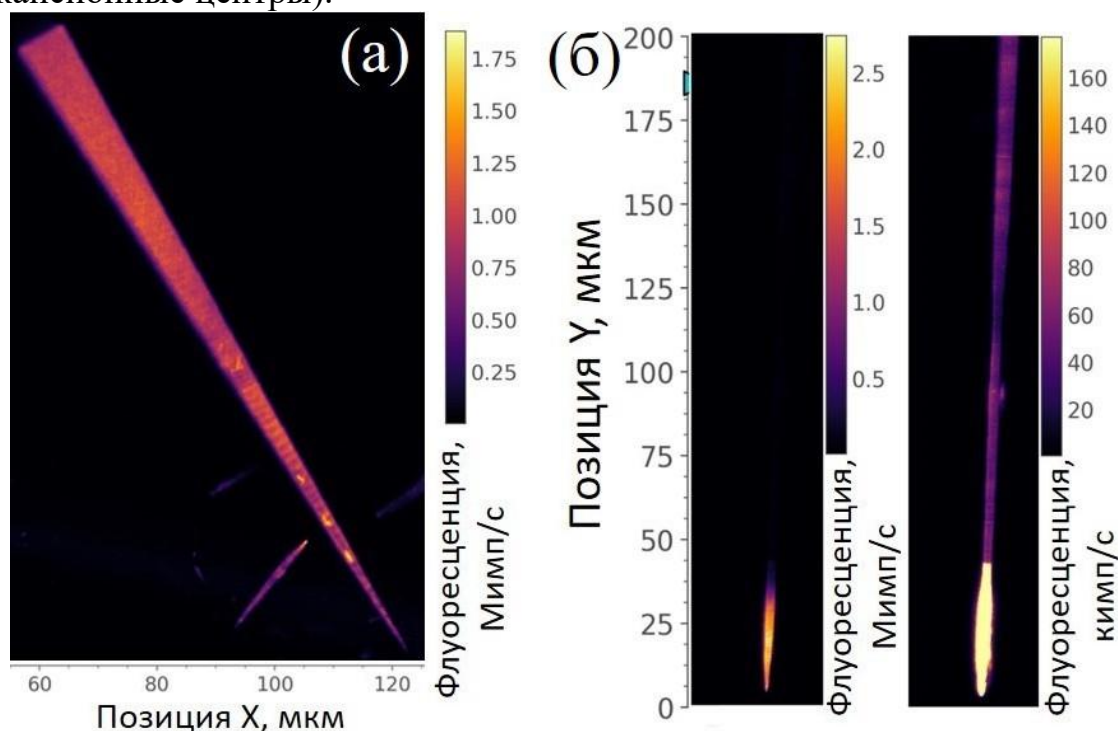


Рисунок 4. Характерные карты распределения люминесценции центров с БФЛ на 575 нм (а) и 738 нм (б). Карты получены методом конфокальной флуоресцентной микроскопии. Длина волны лазера составляет 532 нм. Полосовые фильтры пропускают излучение на длинах волн 578 – 633 нм (а) и 735 – 745 нм (б).

Значительная неоднородность распределения кремний-вакансионных центров может свидетельствовать о непостоянном поступлении кремнийсодержащих соединений в осаждаемый материал. Исследование поверхности кремниевых подложек показало, что на начальных стадиях синтеза наблюдается травление кремниевой подложки. Таким образом, предполагаемая модель формирования кремний-вакансионных центров в алмазных иглах выглядит следующим образом:

1. на начальном этапе синтеза, когда углеродная плёнка только начинает формироваться, происходит процесс активного травления кремниевой подложки водородной плазмой;
2. травление кремниевой подложки приводит к образованию кремнийсодержащих радикалов в плазме;

3. в процессе ГФХО синтеза кремнийсодержащие радикалы вместе с другими радикалами встраиваются в кристаллическую решётку алмазных структур;
4. в процессе синтеза в алмазе также происходит диффузия вакансий, которые захватываются встроенными в решётку алмаза атомами кремния, что приводит к формированию кремний-вакансионных центров;
5. после того, как углеродная плёнка полностью покрывает кремниевую подложку, доступ плазмы к кремниевой подложке прекращается, и процесс её травления также прекращается;
6. после полного прекращения травления кремниевой подложки, однако, продолжается поступление кремнийсодержащих радикалов, возникающих в результате слабого травления кварцевых деталей установки, а также, возможно, в результате травления материала с кремнием, осаждённого на стенках камеры за время травления подложки. Эти медленные процессы и формируют некоторую равномерную на микроскопическом масштабе концентрацию SiV центров в области, удалённой от острия алмазной иглы.

Четвёртый раздел посвящён исследованию люминесцентных характеристик азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах. Исследуются концентрации NV^- и SiV^- центров и времена затухания люминесценции NV^- , NV^0 и SiV^- центров. Исследования проводились с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа. Концентрация люминесцентных центров определялась по уровню насыщения регистрируемого сигнала ФЛ от мощности лазерного облучения. В предварительных измерениях на используемом оборудовании было продемонстрировано, что насыщение люминесценции для одиночных NV^- и SiV^- центров в алмазных плёнках, полученных методом ГФХО, наступает при частоте попадания фотонов на детектор 200 и 150 кГц соответственно. Характерные зависимости интенсивности фотолюминесценции данных центров от мощности лазерного излучения, полученные для алмазных игл пирамидальной формы, представлены на рисунке 5.

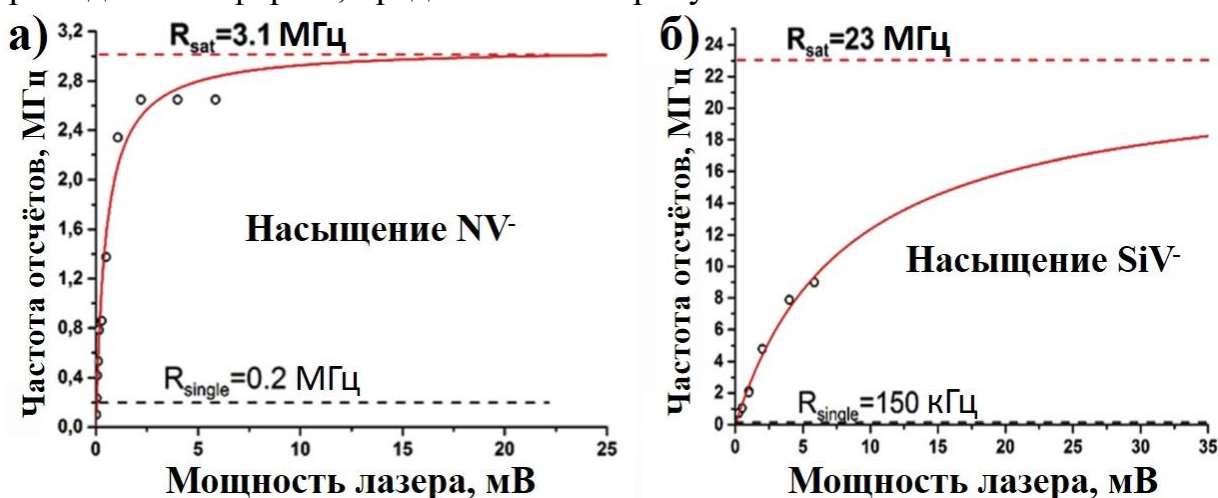


Рисунок 5. Зависимости интенсивности люминесценции от мощности лазера для NV^- (а) и SiV^- (б) центров в алмазных иглах.

Экспериментальные данные представлены чёрными точками, красные кривые представляют результат аппроксимации.

Размеры области, с которой собирается сигнал фотолюминесценции, составляют примерно $300 \times 300 \times 700 \text{ нм}^3$. Тогда рассчитанная концентрация SiV^- центров в различных точках алмазной иглы находится в интервале $2,5\text{--}96 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а концентрация NV^- центров – в диапазоне $0,24\text{--}3,3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Для определения характерных времён затухания люминесценции в алмазных иглах, а также определения, каким центрам окраски данные времена соответствуют, в работе использовались ФЛ с временным разрешением и микроскопия визуализации времени жизни флуоресценции. На рисунке 6 представлены полученные временные зависимости интенсивности фотолюминесценции после импульса облучения на масштабах 200 нс (а) и 20 нс (б).

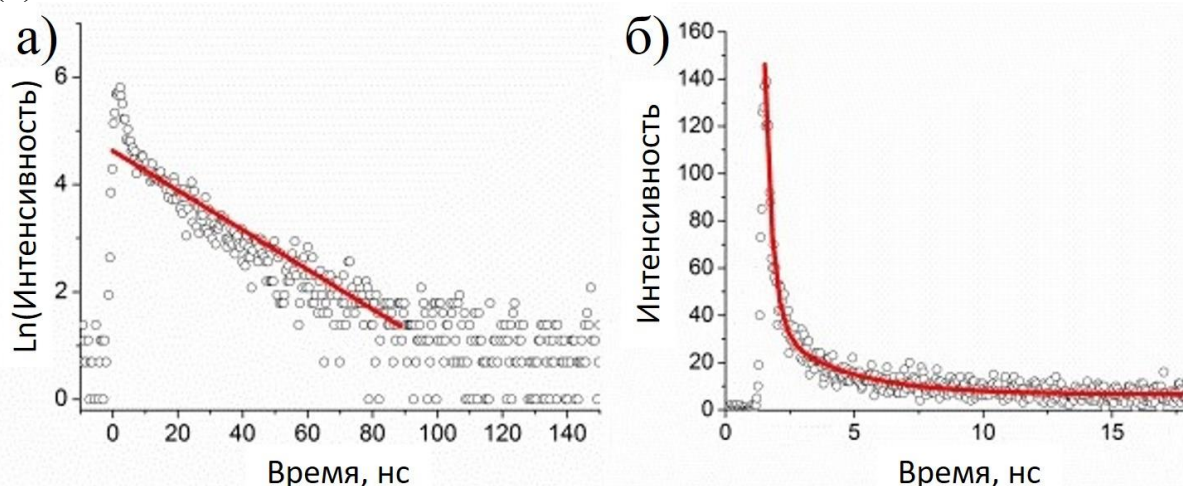


Рисунок 6. Временная зависимость фотолюминесценции линии 575 нм на длинном (а) и коротком (б) временном масштабах. Длина волны возбуждения 370 нм, мощность лазера 400 мВт. Красные линии соответствуют аппроксимации логарифмического затухания в полулогарифмической (а) и линейной (б) шкалах.

Красные линии представляют логарифмическую аппроксимацию затухания люминесценции. Рассчитанные время затухания люминесценции NV^0 центра составляют 28 ± 1 нс и $2,8 \pm 0,3$ нс на длинном и коротком временных масштабах соответственно. NV^- центр продемонстрировал характерные времена процессов рекомбинации 2,1 нс и 8,9 нс. Для SiV^- центра характерное время затухания люминесценции составило 0,7 нс. Значения времён затухания люминесценции азотно-вакансионных центров в алмазных иглах согласуются с литературными данными для алмазных плёнок в пределах погрешности, в то время как SiV^- центр демонстрирует уменьшение времени жизни в алмазных иглах по сравнению с поликристаллическими плёнками. Это может быть обусловлено возникновением дополнительных каналов релаксации в узкой части алмазной иглы.

В пятом разделе представлена разработка методик контролируемого внедрения примесей для создания люминесцентных центров. Одной из методик контроля содержания люминесцентных центров может служить контроль формы алмазных игл в процессе синтеза. Важным параметром, позволяющим

управлять формой алмазной иглы, является ток. На рисунке 7 представлены РЭМ изображения алмазных игл, полученных при разных значениях постоянного тока и при его изменении в процессе синтеза.

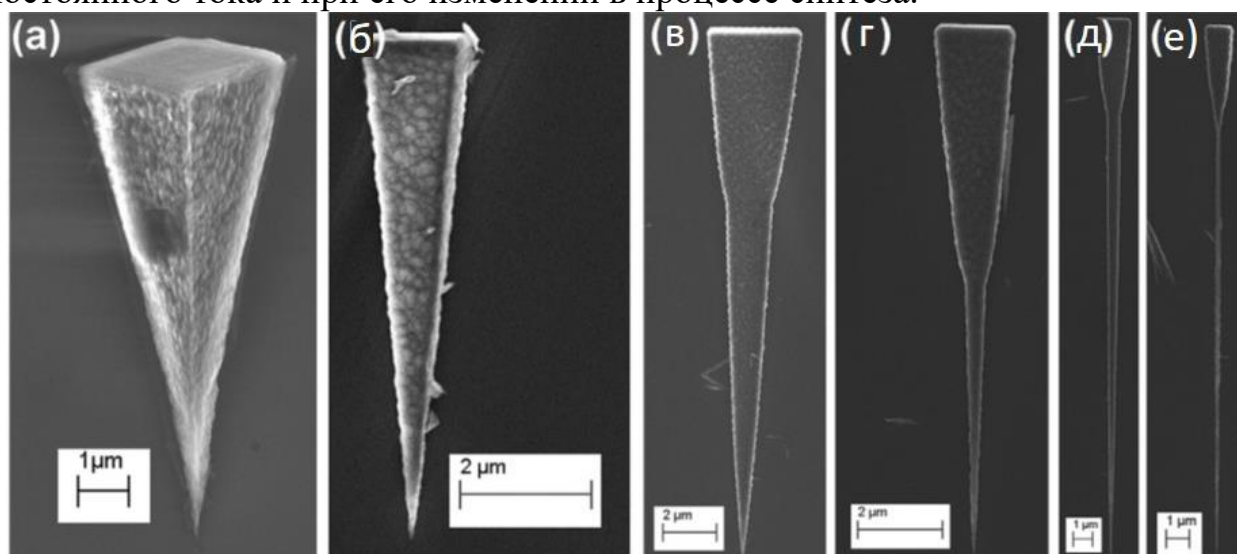


Рисунок 7. РЭМ изображения алмазных игл, полученных при постоянном токе (а, б) и при изменении тока (в-е) в процессе ГФХО синтеза.

Большее значение угла при вершине при этом соответствует большему значению тока. Такой метод позволяет получить значительно меньшее количество люминесцентных центров вблизи острия алмазных игл. Согласно предложенному механизму формирования азотно-вакансионных центров, источником атомов азота является газообразный азот, поступающий в камеру синтеза. Поэтому контролируемое добавление азота в газовую смесь может привести к увеличению концентрации данных центров в алмазных иглах. На рисунке 8 представлены фотолюминесцентные спектры алмазных игл с добавлением азота в газовую смесь и без такового. Как видно из представленных спектров, добавление азота в газовую смесь действительно приводит к увеличению концентрации азотно-вакансионных центров в алмазных иглах. Добавление азота в газовую смесь также влияет на морфологию синтезируемых алмазных игл. На рисунке 9 представлены РЭМ изображение алмазной иглы, полученной при кратковременном добавлении азота в процессе синтеза, (б) и оптические эмиссионные спектры (ОЭС) плазмы (а) до добавления азота в газовую смесь и после. Во вставке представлена временная зависимость интенсивности линии, предположительно соответствующей радикалу CN, с момента добавления азота. Представленная временная зависимость демонстрирует возможную связь между изменением формы алмазной иглы и содержанием радикалов CN в плазме. Начальный этап предложенного ранее механизма формирования кремний-вакансионных центров в алмазе значительно отличается от начального этапа формирования азотно-вакансионных центров. Для устранения влияния травления кремниевой подложки в процессе синтеза алмазных кристаллитов может использоваться дополнительный рост наноалмазной плёнки на начальном этапе, пока кремниевая подложка покрыта углеродной плёнкой не полностью.

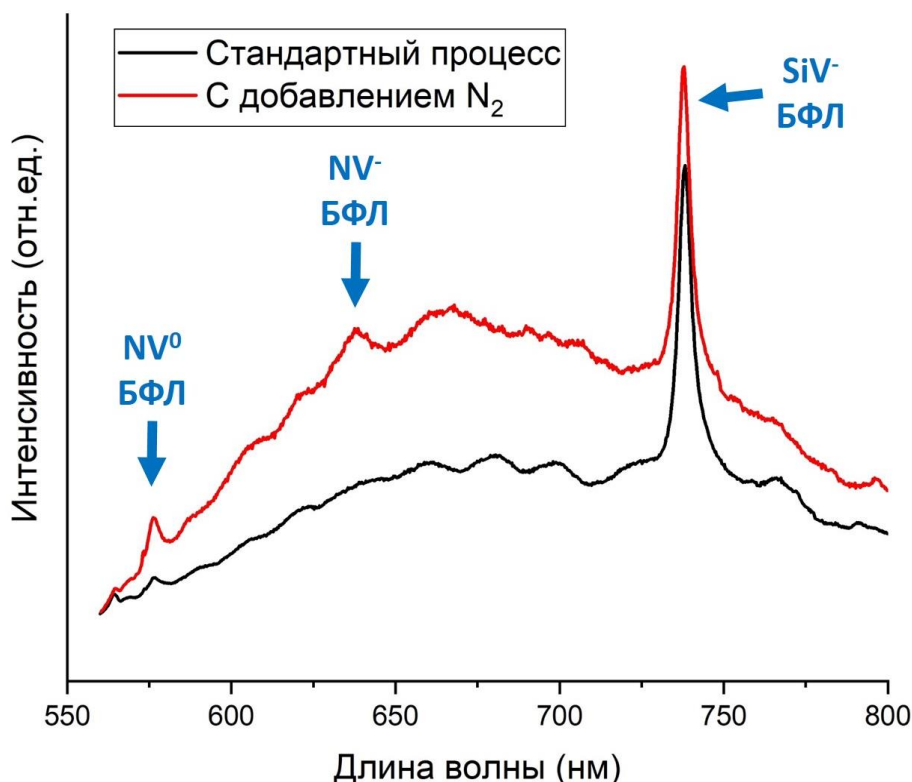


Рисунок 8. Спектры фотолюминесценции алмазных игл, полученных с добавлением (красная линия) и без добавления (чёрная линия) азота в газовую смесь. Длина волны лазера 532 нм. Стрелками отмечены БФЛ NV^0 , NV^- и SiV^- центров окраски.

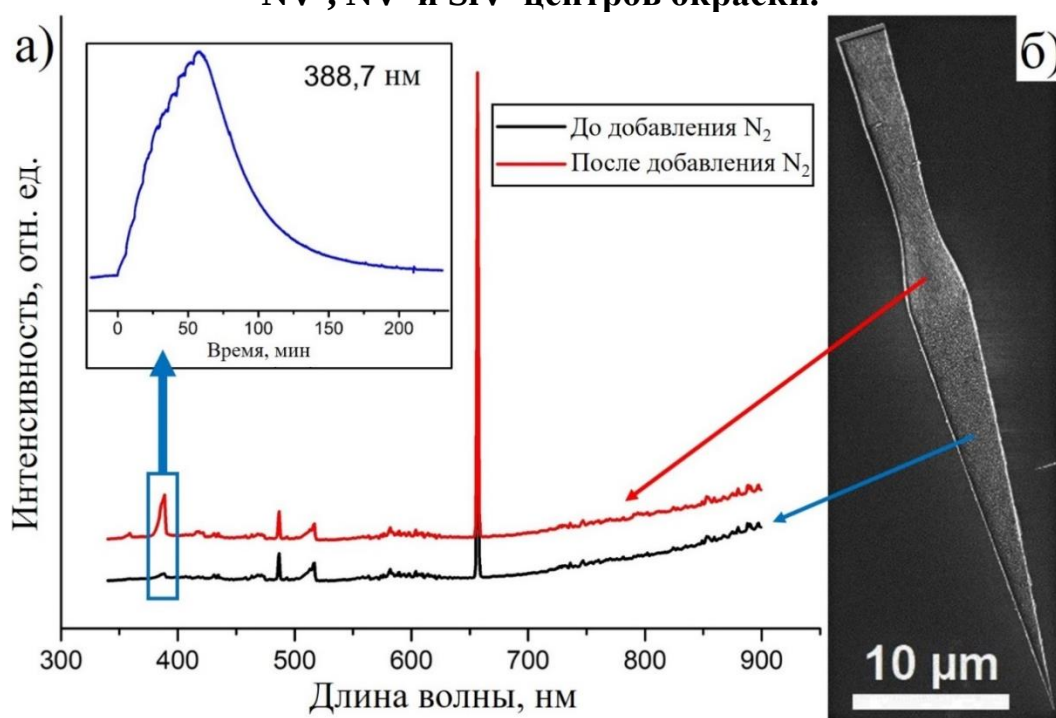


Рисунок 9. ОЭС спектры плазмы (а) и электронное изображение алмазной иглы (б), полученные в ГФХО процессе с добавлением азота в газовую смесь в середине процесса. Стрелками обозначены области алмазной иглы, формирующиеся в момент снятия спектров. Во вставке представлена временная зависимость интенсивности линии на длине волны 388,7 нм. Время отсчитывается с момента подачи азота.

После полного покрытия подложки наноалмазной плёнкой процесс её травления прекратится и параметры синтеза можно изменить для синтеза углеродной плёнки, содержащей алмазные иглы. На рисунке 10 представлено схематическое изображение углеродной плёнки и конфокальная карта распределения SiV^- центров в алмазной игле, полученной в результате такого процесса синтеза.

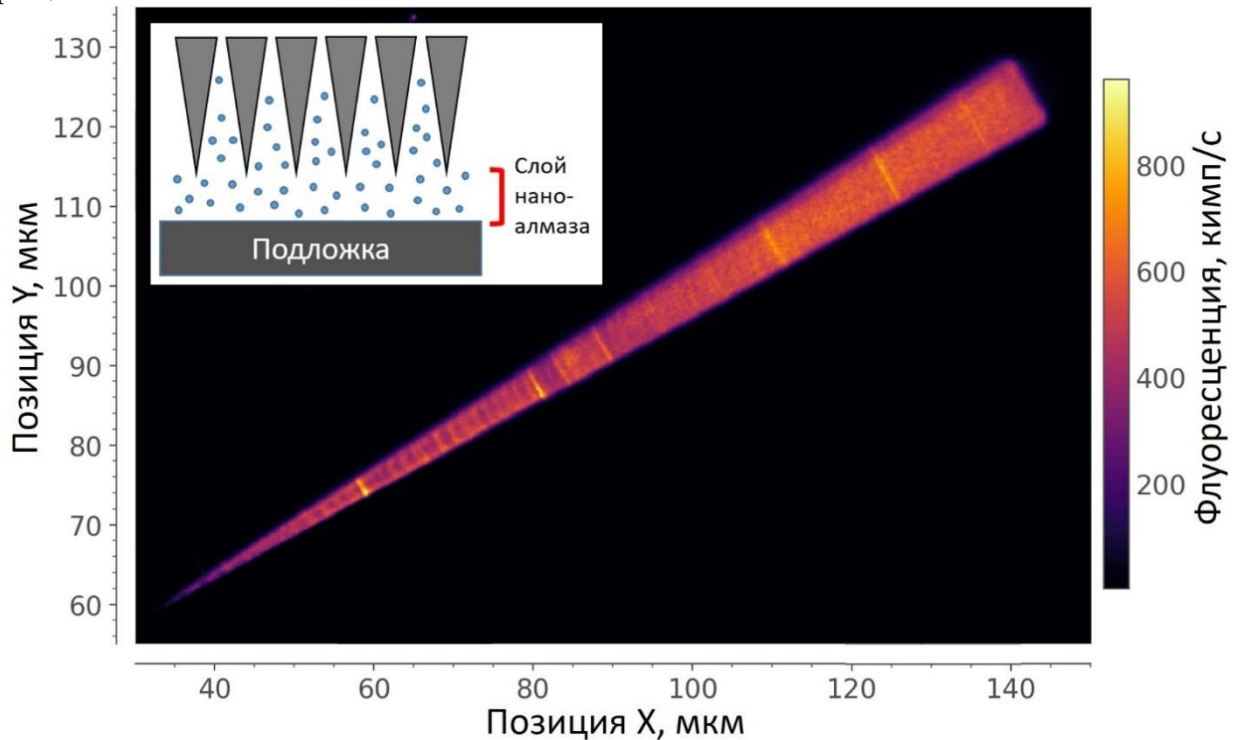


Рисунок 10. Карта распределения фотолюминесценции алмазной иглы в диапазоне длин волн 735-745 нм. Для получения алмазной иглы использовалась углеродная плёнка, содержащая дополнительный слой наноалмаза. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм.

Преимущественное расположение SiV^- центров вблизи острия отсутствует. Подбирая необходимую величину наноалмазного слоя можно контролировать размер области вблизи острия, в которой концентрация SiV^- центров будет высокой.

На основе механизма формирования SiV центров была предсказана и продемонстрирована возможность создания схожих по строению GeV центров в алмазных иглах. Для этого были синтезированы углеродные плёнки в присутствии германия в камере ГФХО. На рисунке 11(а) представлен низкотемпературный спектр фотолюминесценции алмазной иглы, полученной из такой углеродной плёнки. Спектр представлен в диапазоне длин волн 600-604 нм. Положение линий в спектре соответствует положению линий GeV^- центров в монокристаллических алмазных плёнках. Рисунок 11(б) представляет карту распределения GeV^- центров в алмазной игле. Как и в случае с SiV^- центрами, основная люминесценция GeV^- центров сосредоточена вблизи острия алмазной иглы, что подтверждает предложенный механизм формирования подобных люминесцентных центров.

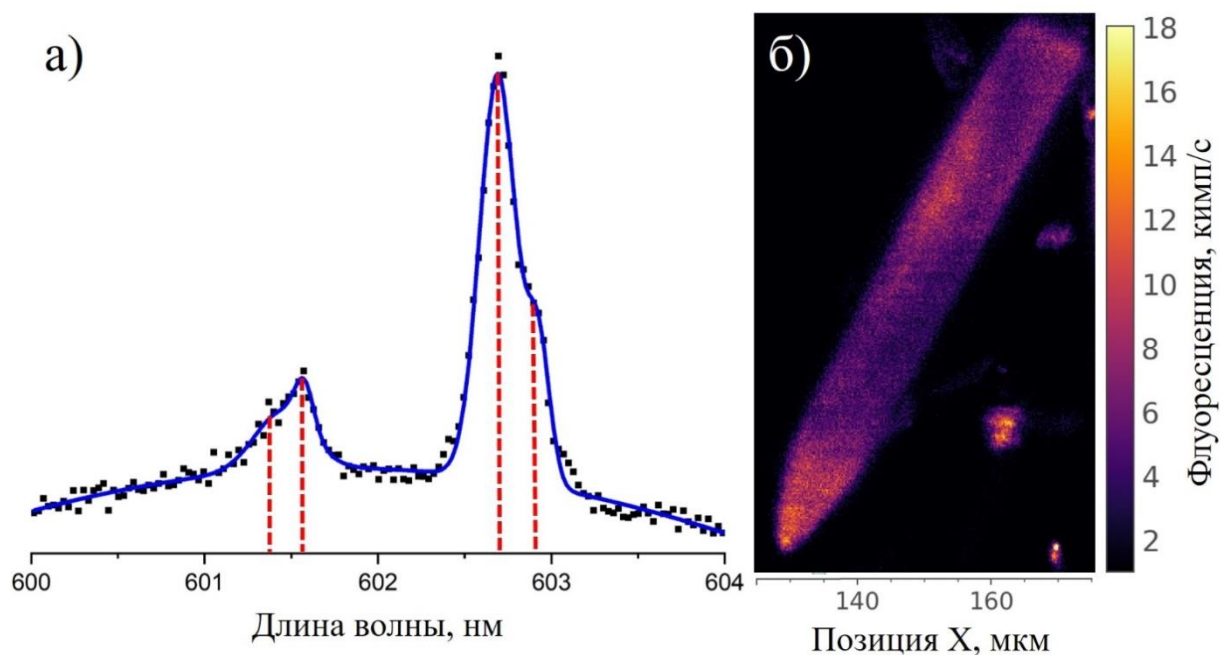


Рисунок 11. Спектр фотолюминесценции (а) и карта распределения люминесценции на длинах волн 595-605 нм (б) алмазной иглы, полученной из углеродной плёнки, которая была синтезирована в присутствии германия в камере ГФХО синтеза. Исследования проводились при температуре около 5 К.

Возможные методики контролируемого создания германий-вакансионных центров в алмазе аналогичны предложенным методикам создания кремний-вакансионных центров.

В **четвёртой главе** представлено описание исследований, направленных на изучение возможности практического применения алмазных игл с люминесцентными центрами. Глава состоит из трёх разделов, каждый из которых посвящён одному из исследованных применений люминесцентных центров.

В *первом разделе* рассматривается возможность применения алмазных игл с NV⁻ центрами для создания сенсора магнитного поля. В работе показывается возможность наблюдения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) NV⁻ центров в алмазных иглах и эффекта Зеемана, позволяющего измерять величину внешнего магнитного поля. В проводимых экспериментах среди большого многообразия алмазных игл выбиралась игла, которая демонстрировала наибольшее расщепление уровней и наибольший контраст сигнала. Такой выбор позволяет предположить, что направление магнитного момента наблюдаемого NV⁻ центра имеет минимальный угол с направлением внешнего магнитного поля. Полученный сигнал ОДМР, собранный с острия одной из монокристаллических алмазных игл, представлен на рисунке 12. На представленном сигнале ОДМР наблюдаются только две резонансные частоты. Наличие двух резонансных частот в присутствии внешнего магнитного поля может свидетельствовать о том, что в исследуемом объёме находился одиночный NV⁻ центр.

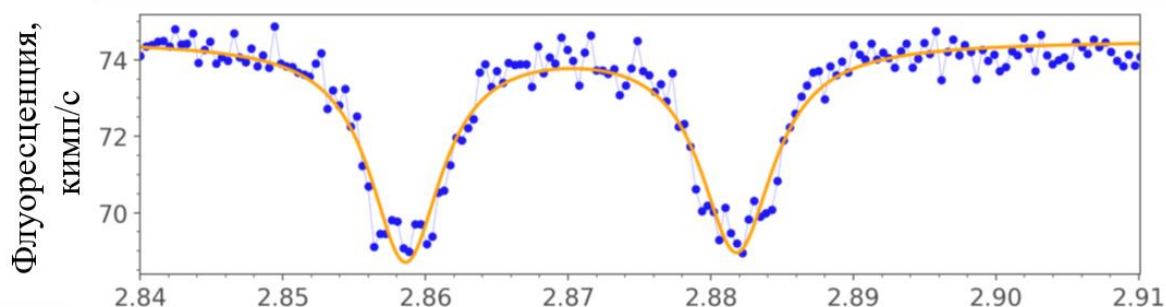


Рисунок 12. Сигнал ОДМР с острия монокристаллической алмазной иглы.

Предполагая параллельное расположение магнитного момента наблюдаемого NV- центра к внешнему магнитному полю, можно оценить величину магнитного поля.

Второй раздел посвящён созданию сенсора механического напряжения или нано-динамометра. Для этого демонстрируется чувствительность расщепления БФЛ двух азотных центров (с БФЛ на 468 нм и 575 нм) в алмазных иглах к приложенному механическому напряжению. Механическое напряжение при этом создаётся в алмазных иглах путём приложения электрического напряжения с помощью модифицированной методики атомно-зондовой томографии. Характерные спектры люминесценции вблизи БФЛ при различных приложенных электрических напряжениях для азотных центров с БФЛ на длинах волн 575 нм и 468 нм представлены на рисунке 13.

В представленных спектрах наблюдается расщепление БФЛ на две компоненты при увеличении электрического поля. Они обозначены на рисунке 13 буквами а и б. Для центра с БФЛ на длине волны 468 нм при напряжениях больше 14 кВ проявляется также третья компонента (б'). Для представленных компонент а и б наблюдается квадратичная зависимость расщепления от приложенного напряжения. Зависимости изменения энергии компонент а и б от квадрата приложенного напряжения представлена на рисунке 14. Представленные данные изменений энергий всех четырёх компонент хорошо аппроксимируются прямыми, что подтверждает квадратичную зависимость величин изменения энергии от приложенного напряжения как центра с БФЛ на 575 нм, так и центра с БФЛ на 468 нм.

Проведённые исследования показали чувствительности расщепления компонент БФЛ центра с БФЛ на 468 нм 10 мЭВ/ГПа и -10 мЭВ/ГПа к продольному механическому напряжению, что более чем в два раза превышает показатели чувствительности для центра с БФЛ на 575 нм (NV⁰ центра). Используя определённые коэффициенты пропорциональности для центра с БФЛ 468 нм, а также представленные в литературе коэффициенты для центра с БФЛ 575 нм, на основе алмазных игл с этими центрами можно создать оптический сенсор механических напряжений или нано-динамометр.

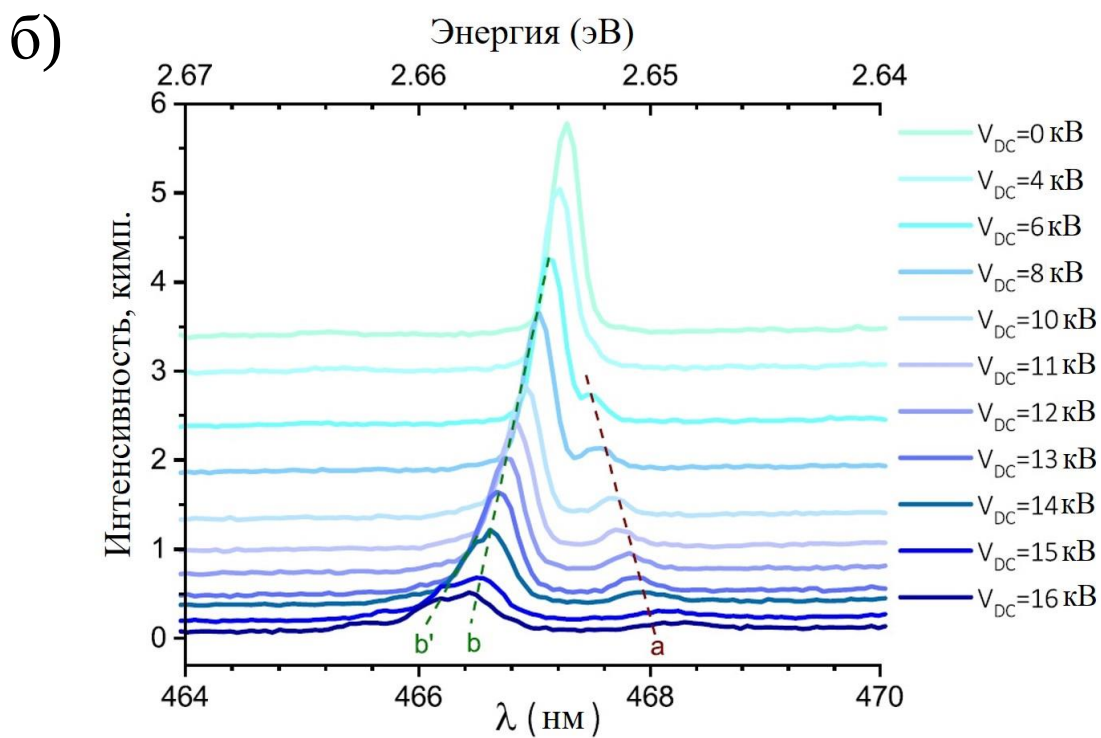
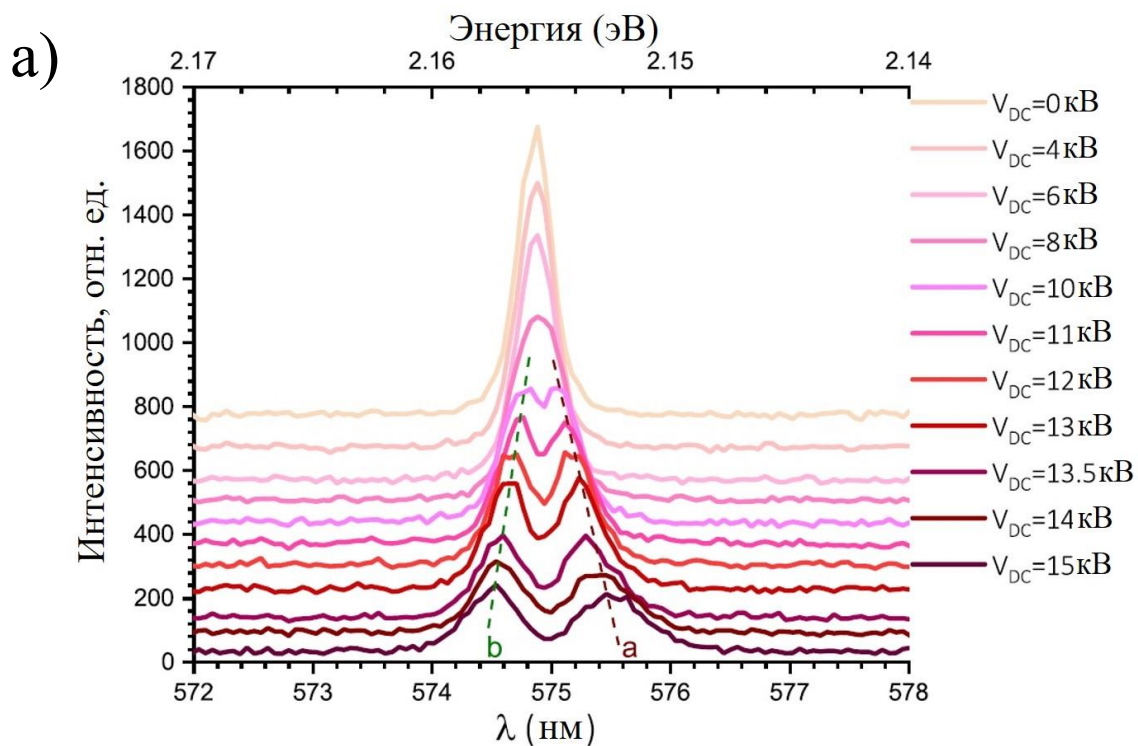


Рисунок 13. Спектры БФЛ азотных центров с БФЛ на длине волны 575 нм (а) и 468 нм (б) при различных электрических напряжениях. Температура образца 25 К.

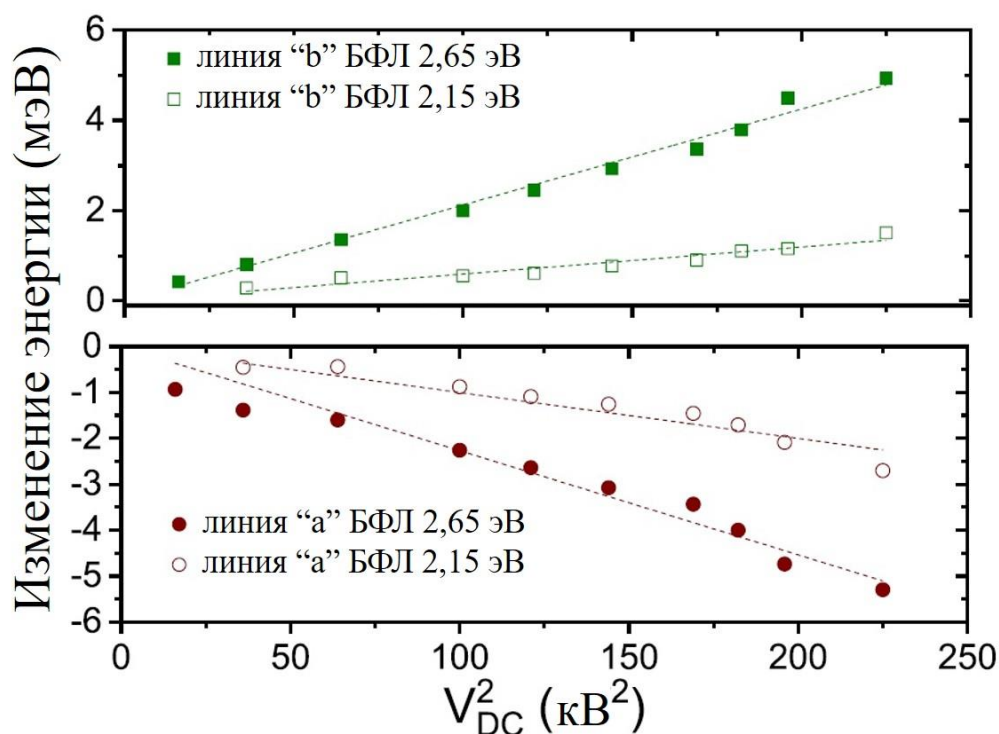


Рисунок 14. Зависимости изменения энергии компонент БФЛ центров с БФЛ на 575 нм (2,15 эВ) и 468 нм (2,65 эВ) от квадрата приложенного напряжения.

В *третьем разделе* обсуждается возможность создания термометра высокой чувствительности на основе германий-вакансионных центров в алмазных иглах. Принцип работы высокочувствительного термометра на германий-вакансионных центрах в алмазе основан на чувствительности положения БФЛ и её спектральной ширины к температуре в диапазоне температур от 4 К до 400 К. При повышении температуры от 4 К БФЛ германий-вакансионного центра смещается в сторону увеличения длины волны. Спектральная ширина БФЛ при этом возрастает. Учитывая уникальность формы алмазной иглы, такой термометр может быть интересен, например, для биологических применений.

Основные результаты работы

1. Обнаружены центры окраски в монокристаллических алмазных иглах пирамидальной формы, полученных комбинацией химического газофазного осаждения и селективного окисления. По спектрам фото- и катодолюминесценции определены энергетические характеристики обнаруженных люминесцирующих центров и фононной подсистемы.
2. Определена концентрация отрицательно заряженных азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах. Определено пространственное распределение азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров окраски в алмазных иглах. Определены характерные времена процессов рекомбинации азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах.

3. Разработаны экспериментальные методики формирования центров окраски NV, SiV и GeV в процессе роста алмазных кристаллитов методом осаждения из газовой фазы. Предложены модели образования этих центров. Выявлена зависимость формы алмазной иглы от концентрации радикалов CN в плазме в процессе синтеза.
4. Комбинацией методов микрофотолюминесценции и атомно-зондовой томографии определена чувствительность бесфононной линии азотного (468 нм) центра к механическому напряжению. Выявлена линейная зависимость спектрального расщепления бесфононной линии от приложенного механического напряжения.
5. Методом оптически детектируемого магнитного резонанса продемонстрировано расщепление бесфононной линии NV⁻ центров в алмазных иглах под действием магнитного поля. Предложены методы применения алмазных игл с азотными (637 нм, 575 нм и 468 нм) центрами в качестве сенсоров магнитного поля и механического напряжения, а игл с германиевыми (602 нм) центрами в качестве локальных сенсоров температуры.

Выводы:

1. Монокристаллические алмазные иглы пирамидальной формы, полученные комбинацией методов газофазного химического осаждения и селективного окисления, содержат семь основных люминесцентных центров в своей структуре. Бесфононные линии люминесценции этих центров располагаются на следующих длинах волн: 389 нм, 442 нм, 468 нм, 534 нм, 575 нм, 637 нм и 738 нм. Наличие таких центров свидетельствует о содержании атомов азота и кремния, а также вакансий и междоузельных атомов в алмазных иглах.
2. Азотно-вакансионные центры имеют равномерное пространственное распределение в объёме алмазной иглы. Основным источником азота при формировании азотно-вакансионных центров при формировании алмазных игл является газообразный азот, поступающий в камеру из воздуха или в составе реакционных газов. Характерные значения концентрации NV⁻ центров в полученных алмазных иглах составляют $0,24-3,3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.
3. Кремний-вакансионные центры сосредоточены преимущественно вблизи острия алмазных игл. Основным источником кремния при формировании кремний-вакансионных центров является кремниевая подложка. На начальном этапе синтеза подложка подвергается травлению метан-водородной плазмой. В результате травления атомы кремния попадают в плазму и встраиваются затем в решётку алмаза. После того, как подложка полностью покрывается углеродной плёнкой, травление подложки прекращается, и содержание кремний-вакансионных центров в формирующейся далее части алмазной иглы резко уменьшается. Аналогичный механизм формирования также справедлив и для германий-вакансионных центров. Характерные значения концентраций кремний-

вакансионных центров в полученных алмазных иглах составляют $2,5-9,6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

4. Содержание азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров в алмазных иглах можно контролировать посредством: изменения величины угла при вершине алмазной иглы, регулируя величину тока разряда в процессе синтеза; или посредством добавления соответствующего газа в газовую смесь. Контроль содержания кремний-вакансионных центров возможен с помощью роста дополнительного наноалмазного слоя на начальном этапе синтеза.
5. Добавление азота в газовую смесь в процессе синтеза приводит к изменению содержания радикалов CN в плазме и существенно влияет на морфологию синтезируемых алмазных игл.
6. Характерное время затухания люминесценции SiV⁻ центров в алмазных иглах составляет 0,7 нс, что меньше значения аналогичной величины для объёмного алмаза. Уменьшение времени затухания люминесценции может быть вызвано возникновением дополнительных механизмов рекомбинации вблизи острия. Характерные времена затухания люминесценции NV⁻ центров составляют 2,1 нс и 8,9 нс, NV⁰ центров – 2,8 нс и 28 нс, что согласуется с данными для объёмного алмаза в пределах погрешности измерений.
7. NV⁻ центры в алмазных иглах демонстрируют оптически-детектируемый магнитный резонанс, что позволяет использовать алмазные иглы для создания магнитометра на основе NV⁻ центров.
8. Азотный центр с бесфононной линией на длине волны 468 нм демонстрирует высокую чувствительность расщепления бесфононной линии к продольному механическому напряжению. Зависимость расщепления от продольного механического напряжения является линейной. Коэффициент пропорциональности для компонент расщепления составляют 10 мЭВ/ГПа и - 10 мЭВ/ГПа. Это делает возможным создание сенсора механического напряжения на основе данных центров в алмазных иглах.

Перечень публикаций по результатам работы

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. S. Malykhin, Y. Mindarava, R. Ismagilov, A. Orekhov, F. Jelezko, A. Obraztsov, Formation of GeV, SiV, and NV Color Centers in Single Crystal Diamond Needles Grown by Chemical Vapor Deposition, Physica Status Solidi (b). 256 (2019) 1800721, IF WoS: 1.71 (вклад автора – 0.6)
2. L. Venturi, L. Rigutti, J. Houard, I. Blum, S. Malykhin, A. Obraztsov, A. Vella, Strain sensitivity and symmetry of 2.65 eV color center in diamond nanoscale needles, Applied Physics Letters. 114 (2019) 143104, IF WoS: 3.79 (вклад автора – 0.2)
3. N.B. Rodionov, A.F. Pal, A.P. Bol'shakov, V.G. Ral'chenko, R.A. Khmel'nitskiy, V.A. Dravin, S.A. Malykhin, I.V. Altukhov, M.S. Kagan, S.K. Paprotskiy,

- Diamond Diode Structures Based on Homoepitaxial Films, *Journal Communications Technology Electronics*. 63 (2018) 828–834, IF WoS: 0.53 (вклад автора – 0.1)
4. S.A. Malykhin, A.M. Alexeev, E.A. Obraztsova, R.R. Ismagilov, V.I. Kleshch, A.N. Obraztsov, Production and potential applications of needle-like diamonds, *Materials Today Proceedings*. 5 (2018) 26146–26152, IF Scopus: 1.8 (вклад автора – 0.2)
 5. 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, Photoluminescent properties of single crystal diamond microneedles, *Optical Materials*. 75 (2018) 49–55, IF WoS: 3.08 (вклад автора – 0.2)
 6. L. Rigutti, L. Venturi, J. Houard, A. Normand, E.P. Silaeva, M. Borz, S.A. Malykhin, A.N. Obraztsov, A. Vella, Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles, *Nano Letters*. 17 (2017) 7401–7409, IF WoS: 11.19 (вклад автора – 0.2)
 7. E.A. Ekimov, I.P. Zibrov, S.A. Malykhin, R.A. Khmel'nitskii, I.I. Vlasov, Luminescence properties of diamond prepared in the presence of rare-earth elements, *Inorganic Materials*. 53 (2017) 809–815, IF WoS: 0.86 (вклад автора – 0.1)
 8. S.A. Malykhin, J. Houard, R.R. Ismagilov, A.S. Orekhov, A. Vella, A.N. Obraztsov, Luminescent Characteristics of Needle-Like Single Crystal Diamonds, *Physica Status Solidi (b)*. 255 (2017) 1700189, IF WoS: 1.71 (вклад автора – 0.6)
 9. E.A. Ekimov, I.P. Zibrov, S.A. Malykhin, R.A. Khmel'nitskiy, I.I. Vlasov, Synthesis of diamond in double carbon-rare earth element systems, *Materials Letters*. 193 (2017) 130–132, IF WoS: 3.42 (вклад автора – 0.2)
 10. A.M. Alexeev, R.R. Ismagilov, E.E. Ashkinazi, A.S. Orekhov, S.A. Malykhin, A.N. Obraztsov, Diamond platelets produced by chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*. 65 (2016) 13–16, IF WoS: 3.32 (вклад автора – 0.2)
 11. A.M. Alekseev, F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, E.V. Korostylev, D.V. Klinov, K.A. Prusakov, S.A. Malykhin, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov, Luminescent properties of diamond single crystals of pyramidal shape, *Physics of the Solid State*. 58 (2016) 2307–2311, IF WoS: 0.9 (вклад автора – 0.2)
 12. A.M. Alexeev, R.R. Ismagilov, E.E. Ashkinazi, A.S. Orekhov, S.A. Malykhin, A.N. Obraztsov, Quasi-two-dimensional diamond crystals: Deposition from a gaseous phase and structural–morphological properties, *Physics of the Solid State*. 58 (2016) 1458–1462, IF WoS: 0.9 (вклад автора – 0.2)
 13. R.R. Ismagilov, I.R. Khamidullin, V.I. Kleshch, S.A. Malykhin, A.M. Alexeev, A.N. Obraztsov, Fluid modeling for plasma-enhanced direct current chemical vapor deposition, *Journal of Nanophotonics*. 10 (2015) 012503, IF WoS: 1.49 (вклад автора – 0.2)