

14.1;06.1

## Источники двухволнового узкополосного излучения на основе алмазных наночастиц с введенными одновременно центрами окраски германий—вакансия и кремний—вакансия

© С.А. Грудинкин<sup>1</sup>, Н.А. Феоктистов<sup>1</sup>, К.В. Богданов<sup>2</sup>, А.В. Баранов<sup>2</sup>, В.Г. Голубев<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grudink.gvg@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2020 г

В окончательной редакции 27 марта 2020 г.

Принято к публикации 31 мая 2020 г.

Методом химического газофазного осаждения с горячей нитью синтезированы алмазные частицы с центрами окраски германий—вакансия и кремний—вакансия. На следующем этапе проведено реактивное ионно-плазменное травление частиц. В результате получены алмазные наночастицы, спектры фотолюминесценции которых состоят из двух узких интенсивных бесфонных линий введенных центров. Такие флуоресцентные алмазные наночастицы перспективны для применения в качестве источников двухволнового узкополосного излучения в люминесцентной нанотермометрии.

**Ключевые слова:** центр окраски германий—вакансия, центр окраски кремний—вакансия, алмазные наночастицы, нанотермометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.17.49892.18320

Алмазные наночастицы с оптическими центрами окраски представляют интерес для создания наноразмерных оптических сенсоров с целью измерения локальных изменений температуры на клеточном уровне в биологических тканях [1–6]. Это обусловлено уникальными свойствами наноалмазов: биосовместимостью, химической стойкостью, возможностью проведения функционализации поверхности. Важно, что центры окраски в наноалмазах обладают стабильной и яркой фотолюминесценцией (ФЛ) [7,8].

Для люминесцентной нанотермометрии перспективными являются алмазные наночастицы с центрами окраски, включающими междоузельный атом IV группы (Si, Ge, Sn) и две ближайшие вакансии (V) в соседних узлах решетки [3–6]. Достоинство этих центров состоит в том, что интегральная интенсивность их ФЛ сосредоточена в основном в одной узкой бесфонной линии (БФЛ) [8]. Метод регистрации температуры с использованием сенсоров на основе алмазных наночастиц с центрами окраски основывается на мультипараметрическом анализе температурной зависимости формы и спектрального положения БФЛ центра окраски [5].

Преимуществом центра Ge V является близкий к единице квантовый выход сигнала ФЛ, что позволяет использовать небольшие мощности излучения и тем самым минимизировать эффекты локального разогрева из-за взаимодействия оптического излучения с биологическими тканями [4].

Центр Si V обладает большей (по сравнению с центром Ge V) чувствительностью при измерении сдвига максимума БФЛ при изменении температуры ( $\Delta\lambda/\Delta T \sim 0.012$  nm/K для Si V и  $\sim 0.009$  nm/K для

Ge V) [3,6]. Максимум БФЛ центра окраски Si V находится в окне прозрачности биологических тканей и не перекрывается со спектральным диапазоном их автофлуоресценции, что позволяет проводить измерения при небольших мощностях излучения и таким образом минимизировать перегрев и фотоиндуцированные изменения биологических объектов [2].

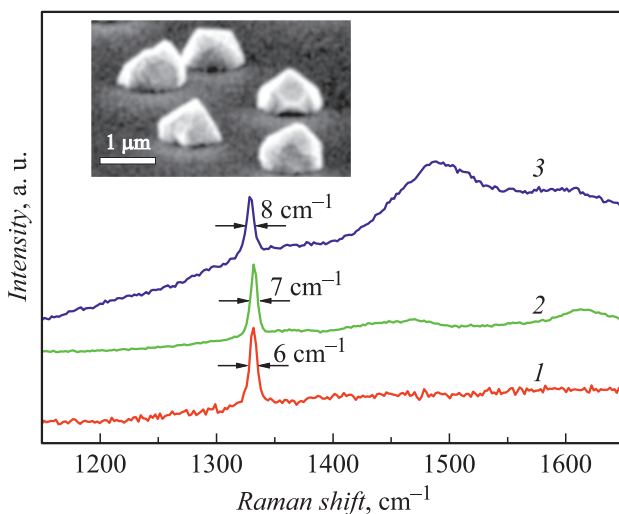
В настоящей работе синтез алмазных наночастиц с одновременно введенными центрами Ge V и Si V проводился в два этапа. На первом этапе алмазные частицы выращивались методом химического газофазного осаждения с горячей нитью (HFCVD) [9], в процессе которого осуществлялось легирование германием и кремнием. На втором этапе алмазные частицы были подвергнуты реактивному ионно-плазменному травлению [10].

Алмазные частицы синтезированы на подложке кристаллического кремния в газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Параметры процесса HFCVD следующие: температура вольфрамовой спирали 2000–2200°C, рабочее давление в реакторе 40 Torr, расход водорода 500 sccm, концентрация метана в газовой смеси 2–6%, температура подложки 720°C, время роста алмазных частиц 2 h. В качестве центров зародышеобразования использовались наноалмазы детонационного синтеза с характерным размером  $\sim 4$  nm, которые методом аэрозольного распыления наносилились на подложку [11]. Концентрация наноалмазов детонационного синтеза на поверхности подложки составляла  $10^6$ – $10^7$  cm<sup>-2</sup>. Источником атомов Si служила подложка кристаллического кремния, а источником атомов Ge — расположенная рядом с ней на держателе подложек пластина кристаллического германия. Травление твердотельных источников Ge и Si

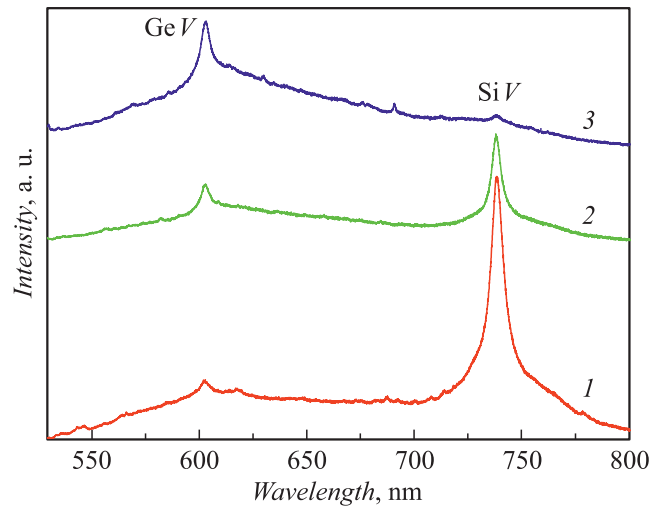
атомарным водородом приводит к появлению летучих радикалов  $\text{GeH}_x$  и  $\text{SiH}_x$ . Перенос и осаждение этих радикалов на поверхность растущих алмазных частиц с последующим вхождением Ge и Si в решетку алмаза обуславливают образование центров окраски.

На рис. 1 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) алмазных частиц, полученных при концентрации метана в газовой смеси 2, 4 и 6%. Размер синтезированных при концентрации метана 4% отдельных алмазных частиц составил  $\sim 700$  nm (см. вставку на рис. 1). Измерения спектров КРС и ФЛ проводились для отдельной частицы при комнатной температуре с помощью микроРамановского спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope с конфокальным микроскопом (спектральное разрешение  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ). При измерениях использовалась длина волны возбуждающего излучения лазера 488 nm. В спектрах КРС регистрировалась линия вблизи  $1332 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1), которая соответствует ТО-фонону симметрии  $F_{2g}$  в решетке алмаза (линия алмаза) и указывает на присутствие кристаллической алмазной фазы [12]. Ширина на половине высоты (FWHM) этой линии увеличивается с ростом концентрации метана в газовой смеси с  $\sim 6$  до  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об уширении распределения величин внутренних напряжений в алмазных кристаллитах [10]. Линии с максимумами в области  $1350$ ,  $1490$  и  $1580 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены присутствием в алмазных частицах  $sp^2$ -гибридизованного углерода [12]. Отношение интенсивностей линии алмаза и линий, связанных с  $sp^2$ -гибридизованным углеродом, возрастает с ростом концентрации метана в газовой смеси.

В спектрах ФЛ алмазных частиц на фоне широкой полосы в диапазоне длин волн 500–800 nm наблю-



**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния света алмазных частиц, синтезированных при концентрации метана в газовой смеси 2 (1), 4 (2) и 6% (3). На вставке приведено полученное методом растровой электронной микроскопии изображение алмазных частиц, синтезированных при концентрации метана 4%.

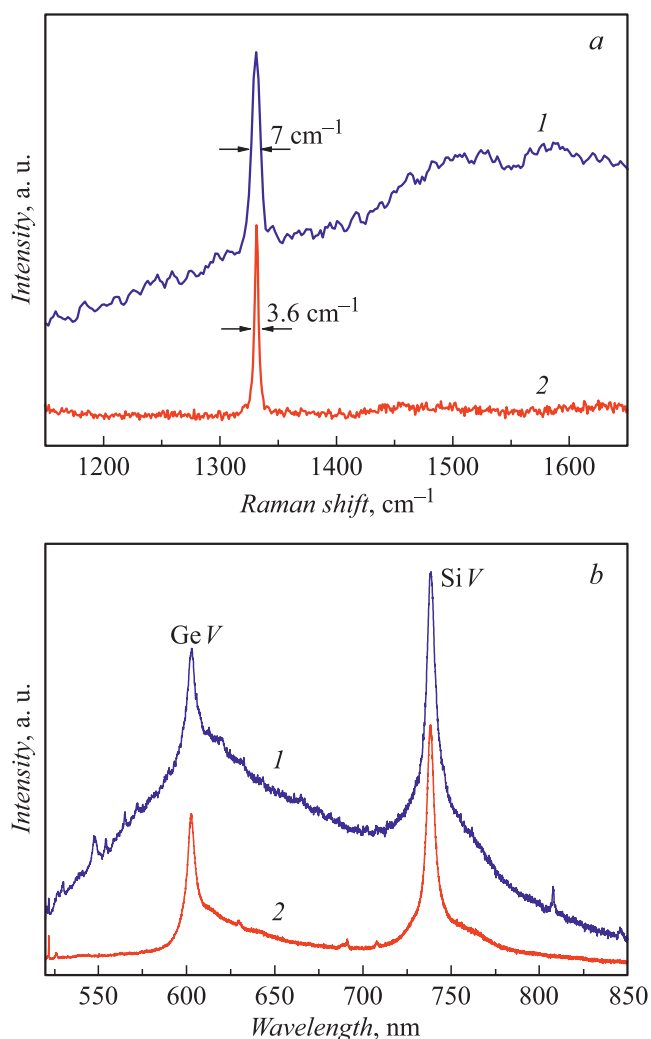


**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции алмазных частиц, синтезированных при концентрации метана в газовой смеси 2 (1), 4 (2) и 6% (3).

даются БФЛ центра Ge V с максимумом на длине волны 602.2 nm и БФЛ центра Si V с максимумом на длине волны 738.2 nm (рис. 2). С увеличением концентрации метана в газовой смеси уменьшается отношение интенсивностей БФЛ центра Si V и БФЛ центра Ge V. Таким образом, вариация концентрации метана в газовой смеси в процессе синтеза алмазных частиц позволяет управлять интенсивностью ФЛ обоих центров окраски.

Приблизительно одинаковая интенсивность БФЛ центров Ge V и Si V при достаточно низком содержании  $sp^2$ -гибридизованного углерода наблюдалась в алмазных частицах, синтезированных при концентрации метана в газовой смеси, равной 4%. Эти алмазные частицы подвергались реактивному ионному травлению, при котором химически активная плазма создавалась с помощью газового разряда (20 vol.%  $\text{O}_2$  + 80 vol.%  $\text{N}_2$ ; 150–250 W (2.45 GHz)) [10]. Время травления контролировалось по методике, изложенной в [13]. Размер алмазных наночастиц, полученных после реактивного ионно-плазменного травления, зависел от длительности процесса травления и находился в диапазоне от 100 до 250 nm.

После травления FWHM линии алмаза сужается с  $\sim 7$  до  $\sim 3.6 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3, а, кривая 2). В спектрах КРС алмазных наночастиц не наблюдаются линии, связанные с присутствием  $sp^2$ -гибридизованного углерода (рис. 3, а, кривая 2). В спектрах ФЛ алмазных наночастиц практически отсутствует широкая полоса ФЛ и наблюдаются только интенсивные узкие БФЛ центров окраски Ge V и Si V (рис. 3, б, кривая 2). По-видимому, исчезновение в спектрах широкой полосы ФЛ является следствием удаления в результате реактивного ионного травления областей, содержащих структурные дефекты и  $sp^2$ -гибридизованный углерод. Ширины БФЛ центров Si V и Ge V для алмазных наночастиц приблизительно равны 6.5 и 6 nm соответственно.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света (a) и фотолуминесценции (b), зарегистрированные до (1) и после (2) реактивного ионно-плазменного травления алмазных частиц.

Таким образом, в работе в результате синтеза методом HFCVD и последующего реактивного ионно-плазменного травления получены алмазные наночастицы с двумя центрами окраски (Ge V и Si V). В спектрах ФЛ алмазных наночастиц регистрируются только две интенсивные БФЛ центров Ge V и Si V. Данные наночастицы могут найти применение в качестве источников двухволнового узкополосного излучения для люминесцентной нанотермометрии, в которой в зависимости от задач или условий проведения измерений может анализироваться эволюция БФЛ как центра Ge V, так и центра Si V.

### Благодарности

Измерения методом растровой электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

### Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания 0040-2019-0012.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Singam S.K., Nesladek M., Goovaerts E. // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. N 10. P. 105501.
- [2] Alkahtani M.H., Alghannam F., Jiang L., Rampersaud A.A., Brick R., Gomes C.L., Scully M.O., Hemmer P.R. // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. N 14. P. 3317–3320.
- [3] Nguyen C.T., Evans R.E., Sipahigil A., Bhaskar M.K., Sukachev D.D., Agafonov V.N., Davydov V.A., Kulikova L.F., Jelezko F., Lukin M.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. N 20. P. 203102.
- [4] Fan J.W., Cojocar I., Becker J., Fedotov I.V., Alkahtani M.H.A., Alajlan A., Blakley S., Rezaee M., Lyamkina A., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Yang Y.P., Zheltikov A., Hemmer P., Akimov A.V. // *ACS Photon.* 2018. V. 5. N 3. P. 765–770.
- [5] Choi S., Agafonov V.N., Davydov V.A., Plakhotnik T. // *ACS Photon.* 2019. V. 6. N 6. P. 1387–1392.
- [6] Alkahtani M., Cojocar I., Liu X., Herzig T., Meijer J., Küpper J., Lühmann T., Akimov A.V., Hemmer P.R. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. N 24. P. 241902.
- [7] Alkahtani M.H., Alghannam F., Jiang L., Almethen A., Rampersaud A.A., Brick R., Gomes C.L., Scully M.O., Hemmer P.R. // *Nanophotonics*. 2018. V. 7. N 8. P. 1423–1453.
- [8] Bradac C., Gao W., Forneris J., Trusheim M.E., Aharonovich I. // *Nature Commun.* 2019. V. 10. P. 5625 (1–13).
- [9] Грудинкин С.А., Феоктистов Н.А., Богданов К.В., Баранов М.А., Баранов А.В., Федоров А.В., Голубев В.Г. // *ФТП*. 2014. Т. 48. В. 2. С. 283–286.
- [10] Grudinkin S.A., Feoktistov N.A., Baranov M.A., Smirnov A.N., Davydov V.Y., Golubev V.G. *Nanotechnology*. 2016. V. 27. N 39. P. 395606.
- [11] Феоктистов Н.А., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Толмачев В.А., Коркин И.В., Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Голубев В.Г. // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. В. 5. С. 132–138.
- [12] Prawer S., Nemanich R.J. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. V. 362. N 1824. P. 2537–2565.
- [13] Grudinkin S.A., Feoktistov N.A., Golubev V.G. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1400. N 6. P. 066011 (1–7).