

02

Температурные характеристики люминесцирующих центров „кремний-вакансия“ в алмазных частицах, синтезированных различными методами

© А.М. Ромшин¹, Д.Г. Пастернак¹, А.С. Алтахов¹, Р.Х. Баграмов², В.П. Филоненко², И.И. Власов¹

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

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

e-mail: alex_31r@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

В окончательной редакции 09.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Недавно мы разработали новый подход к измерению локальных температур и к контролируемому нагреву с помощью алмазных частиц, содержащих люминесцирующие центры „кремний-вакансия“ (SiV). В развитие этого подхода в настоящей работе методом конфокальной лазерной спектроскопии исследованы зависимости (1) спектральных характеристик SiV-центров в алмазных микрочастицах различного синтеза от температуры окружающей среды, (2) температуры нагрева алмазных частиц от мощности лазерного излучения. Максимальная температурная чувствительность SiV-люминесценции определена для алмазов, полученных с использованием метода синтеза при высоких давлениях, тогда как максимальная эффективность нагрева — для алмазов, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы.

Ключевые слова: алмазные микрочастицы, центры окраски, микротермометрия.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.54995.18-23

Введение

В последние годы в мире активно развивается оптический метод измерения локальной температуры различных сред и биологических объектов, основанный на детектировании сдвига и уширения люминесцентной линии оптически активных центров в алмазных частицах микронного и нанометрового размеров при их нагревании [1–12]. Примечательно, что исследования с использованием алмазных термосенсоров до сих пор были сфокусированы на их применении, в частности в биологии, тогда как зависимость температурных характеристик таких сенсоров от метода получения люминесцирующих алмазных кристаллитов не изучалась. В настоящей работе впервые исследована температурная чувствительность положения и ширины бесфонной линии (БФЛ) люминесценции SiV-центров в алмазных микрочастицах, полученных тремя различными способами. Также проведен анализ эффективности нагрева различных алмазных частиц под воздействием лазерного излучения, возбуждающего люминесценцию.

Материалы и методы исследования

Для синтеза алмазов использовали 2 метода: (1) высокого давления и высокой температуры (НРПТ-метод) и (2) химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод). Получены и исследованы три типа алмазных частиц.

1. НРПТ-частицы, синтезированные в смеси нафталина и фтор-графита с добавлением легирующего соединения тетракис(триметилсилил)силана ($C_{12}H_{36}Si_5$) при температуре 1500–1600°C и давлении 7.5 GPa.

2. CVD-частицы, выращенные в режиме спонтанной нуклеации на германии (111) в газовой смеси водород-метан (96:4%) с добавлением 0.1% легирующего газа силана (SiH_4) при температуре подложки 700–800°C, давлении 75 Torr, мощности СВЧ 3 kW и времени осаждения 30 min.

3. Комбинированные (НРПТ + CVD)-частицы, полученные CVD-доращиванием мелких (< 50 nm) НРПТ-наноалмазов, предварительно синтезированных аналогично частицам первого типа.

Изучение температурной чувствительности проводилось с помощью конфокального спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Люминесценция SiV-центров возбуждалась лазерным источником LaserQuantum на длине волны 473 nm и регистрировалась охлаждаемой ПЗС-матрицей Andor Ixon с помощью объектива Olympus ($\times 50$, $NA = 0.55$). Измерение температурной чувствительности SiV-люминесценции алмазов проводилось в термостате Linkam TS1500 с точностью установления температуры 1°C при малой мощности лазерного возбуждения (0.1 mW). При каждом значении температуры проводились измерение спектра SiV-люминесценции и последующее определение положения и ширины БФЛ. На следующем этапе каждая из частиц фиксировалась на торце микронного капилляра по про-

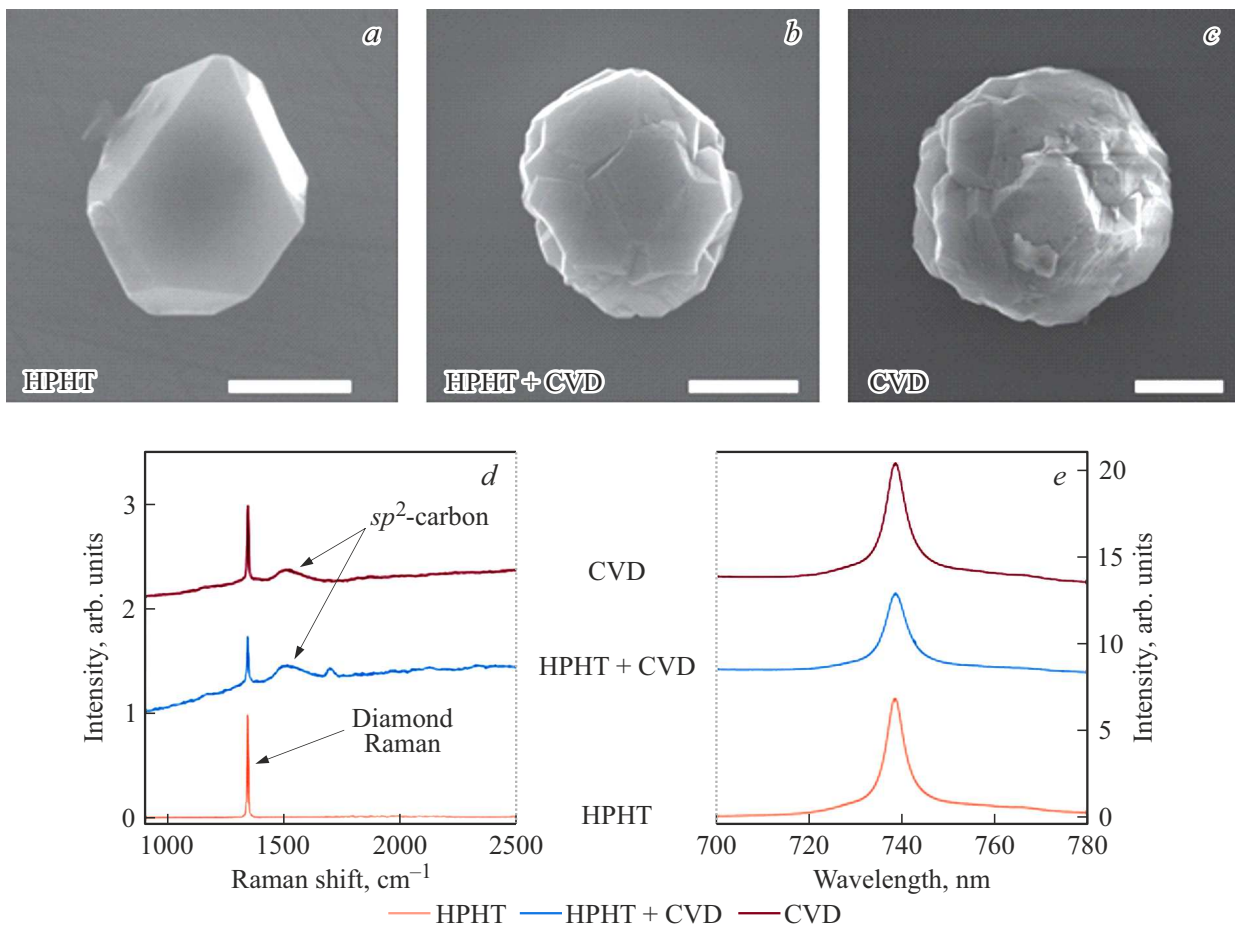


Рис. 1. Репрезентативные СЭМ-изображения алмазных (a) HPHT-, (b) (HPHT+CVD)- и (c) CVD-микрочастиц. Масштабная линия в правом нижнем углу соответствует 1 μm. (d, e) Соответствующие спектры КР и люминесценции SiV-центров при 473-nm возбуждении, полученные при комнатной температуре (23°C).

цедуре, описанной в работе [1], и помещалась в водную среду, где под действием более мощного (> 1 mW) лазерного излучения 473 nm исследовалась эффективность нагрева алмазных частиц различного типа.

Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения исследуемых в настоящей работе частиц представлены на рис. 1. Видно, что HPHT-частица (рис. 1, a) имеет хорошо выраженную сингулярную огранку, т.е. представляет собой монокристалл, тогда как CVD- и (HPHT + CVD)-частицы (рис. 1, b, c) имеют поликристаллическую структуру, причем она ярче выражена для CVD-частиц.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) (рис. 1, d) обнаруживает наличие аморфной *sp*²-углеродной фазы в (HPHT + CVD)- и CVD-частицах, которая характерна для межкристаллитных границ алмазных поликристаллов. В спектре КР HPHT-частицы аморфной фазы не наблюдается.

Одной из важнейших характеристик эффективности термометра является чувствительность S измеряемой величины ξ (в нашем случае ξ — ширина на полувысоте/положение БФЛ) к изменениям температуры T окружающей среды: $S = \Delta\xi/\Delta T$. На рис. 2, a, b показаны температурные зависимости положения и ширины БФЛ SiV-люминесценции в диапазоне физиологических температур для микроалмазов различных типов. Отметим, что для HPHT-частиц при комнатной температуре параметры БФЛ имеют минимальные значения. Напротив, для CVD- и (HPHT + CVD)-частиц положение и ширина сдвинуты в область больших значений, что может быть связано с локальными напряжениями кристаллической решетки алмаза [13]. Ширина и положение БФЛ для всех типов частиц возрастают с повышением температуры по кубическому закону $\xi \sim a + bT^3$, известному из [14], который и использовался для аппроксимации экспериментальных данных. На рис. 2, c, d показаны средние значения температурной чувствительности ширины S_{FWHM} и положения

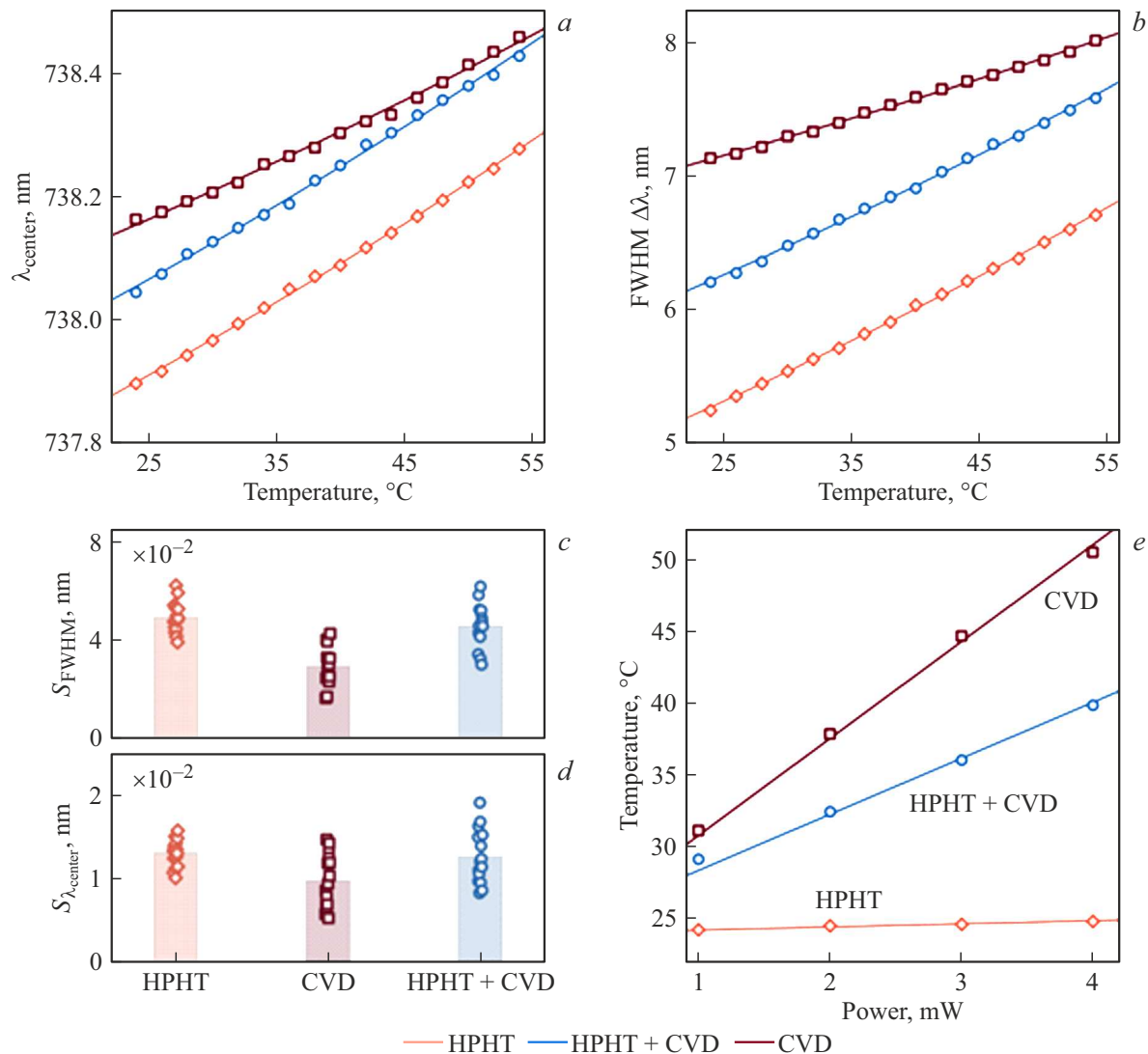


Рис. 2. Температурная зависимость сдвига (a) и ширины (b) БФЛ люминесценции SiV-центров в алмазных микрочастицах различного типа. Экспериментальные точки аппроксимированы кубической зависимостью [14]. (c, d) Чувствительность ширины и положения БФЛ к температуре соответственно для одной частицы каждого типа, определенная между последовательными парами экспериментальных точек зависимостей (a) и (b). (e) Зависимость температуры нагрева алмаза от мощности лазерного излучения 473 nm. Аппроксимация осуществлялась линейной функцией вида $T(P) = kP + 23$.

$S_{\lambda_{\text{center}}}$. Наибольшую чувствительность демонстрирует HPHT-частица ($\langle S_{\lambda_{\text{center}}}^{\text{HPHT}} \rangle = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{nm}$ и $\langle S_{\text{FWHM}}^{\text{HPHT}} \rangle = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{nm}$) с минимальными среди всех частиц стандартными отклонениями $1.5 \cdot 10^{-3}$ и $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{nm}$ соответственно. Отметим, что эти значения совпадают с полученными ранее для SiV-центров в объемном монокристаллическом алмазе [15]. Чувствительность (HPHT + CVD)-частиц в пределах стандартного отклонения совпадает с HPHT-частицей. Аналогичные характеристики для CVD-частицы имеют наименьшие значения $\langle S_{\lambda_{\text{center}}}^{\text{CVD}} \rangle = 0.97 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{nm}$ и $\langle S_{\text{FWHM}}^{\text{CVD}} \rangle = 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{mW}$, уступая HPHT- и (HPHT + CVD)-частицам в 1.4 и 1.7 раза по ширине и положению соответственно. Такое поведение, вероятно, связано с низким структурным качеством

CVD-кристаллов: SiV-центры в них оказываются адиабатически менее чувствительны к воздействию тепловых фононов [14].

Нами также исследована эффективность нагрева алмазных частиц возбуждающим лазерным излучением. Количественный анализ такого нагрева проводился в водной среде. Каждая из частиц фиксировалась на торце субмикронного капилляра и опускалась в емкость с дистиллированной водой, где под воздействием лазерного излучения исследовалась способность частиц к локальному повышению температуры. Рис. 2, e иллюстрирует характер изменения температуры алмаза при повышении мощности лазерного излучения в интервале 1–4 mW. HPHT-частицы даже при мощностях $> 4 \text{ mW}$ практически не нагре-

ваются ($k_{\text{НРПТ}} = 0.2^\circ\text{C/mW}$). CVD- и (НРПТ + CVD)-частицы уже при небольшом повышении мощности до 1 mW нагреваются на 6.5 и 4°C соответственно ($k_{\text{CVD}} = 6.7^\circ\text{C/mW}$ и $k_{\text{CVD+НРПТ}} = 3.9^\circ\text{C/mW}$).

Выводы

Исследована температурная чувствительность ширины и положения БФЛ-люминесценции SiV-центров в алмазных микрочастицах, полученных тремя различными способами. Установлено, что спектральные характеристики БФЛ НРПТ- и (НРПТ + CVD)-частиц наиболее чувствительны к изменению температуры и превышают аналогичные характеристики для CVD-частиц в 1.4 и 1.7 раза по положению и ширине соответственно.

Изучен и количественно проанализирован нагрев алмазных частиц в водной среде под воздействием лазерного излучения на длине волны 473 nm. Наибольшую эффективность нагрева (6°C/mW) демонстрируют поликристаллические алмазные частицы, синтезированные CVD-методом, ввиду повышенного поглощения лазерного излучения sp^2 -гибридизованным углеродом в межзерновом пространстве. На основании полученных результатов приходим к заключению, что НРПТ-алмазы оптимальны для использования их в качестве температурных сенсоров, тогда как CVD-алмазы наиболее пригодны в качестве контролируемых локальных нагревателей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Romshin, V. Zeeb, A. Martyanov, O. Kudryavtsev, D. Pasternak, V. Sedov, V. Ralchenko, A. Sinogeykin, I. Vlasov. *Scientific Reports*, **11** (1), 1–7 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-93374-7
- [2] В.Э. Цееб, А.М. Ромшин, И.И. Власов. Патент RU 2781357 (2022). [V.E. Zeeb, A.M. Romshin, I.I. Vlasov. Patent RU 2781357 (2022). URL: <https://findpatent.ru/patent/278/2781357.html>].
- [3] A. Romshin, V. Zeeb, E. Glushkov, A. Radenovic, A. Sinogeikin, I. Vlasov. arXiv:2206.14890 (2022). DOI: 10.48550/arXiv.2206.14890
- [4] I. Sildos, A. Loot, V. Kiisk, L. Puust, V. Hizhnyakov, A. Yelisseyev, A. Osvet, I. Vlasov. *Diamond and Related Materials*, **76**, 27–30 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.002
- [5] C. Miller, L. Puust, E. Ekimov, I. Vlasov, A. Vanetsev, E. Vinogradova, Y. Orlovskii, A. Treshchalov, I. Sildos. *Phys. Stat. Solidi A*, **218** (5), 2000217 (2020). DOI: 10.1002/pssa.202000217
- [6] C.T. Nguyen, R.E. Evans, A. Sipahigil, M.K. Bhaskar, D.D. Sukachev, V.N. Agafonov, V.A. Davydov, L.F. Kulikova, F. Jelezko, M.D. Lukin. *Appl. Phys. Lett.*, **112** (20), 203102 (2018). DOI: 10.1063/1.5029904
- [7] S. Choi, V.N. Agafonov, V.A. Davydov, T. Plakhotnik. *ACS Photonics*, **6** (6), 1387–1392 (2019). DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00468
- [8] I.V. Fedotov, M.A. Solotenko, M.S. Pochechuev, O.I. Ivashkina, S.Ya. Kilin, K.V. Anokhin, A.M. Zheltikov. *ACS Photonics*, **7** (12), 3353–3360 (2020). DOI: 10.1021/acsp Photonics.0c00706
- [9] A. Romshin, A. Osypov, I. Popova, V. Zeeb, A. Sinogeykin, I. Vlasov. *Nanomaterials*, **13** (1), 98 (2022). DOI: 10.3390/nano13010098
- [10] G. Kucsko, P. Maurer, N. Yao, M. Kubo, H. Noh, P. Lo, H. Park, M. Lukin. *Nature*, **500** (7460), 54–58 (2013). DOI: 10.1038/nature12373
- [11] K. Green, K. Huang, H. Pan, G. Han, S. Lim. *Frontiers in Chemistry*, **6**, 416 (2018). DOI: 10.3389/fchem.2018.00416
- [12] S. Blakley, X. Liu, I. Fedotov, I. Cojocaru, C. Vincent, M. Alkahtani, J. Becker, M. Kieschnick, T. Lühman, J. Meijer, P. Hemmer, A. Akimov, M. Scully, A. Zheltikov. *ACS Photonics*, **6** (7), 1690–1693 (2019). DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00206
- [13] D. Pasternak, J. Dai, D. Kalashnikov, V. Sedov, A. Martyanov, V. Ralchenko, L. Krivitsky, I. Vlasov. *Phys. Stat. Solidi A*, **218** (5), 2000274 (2021). DOI: 10.1002/pssa.202000274
- [14] K. Jahnke, A. Sipahigil, J. Binder, M. Doherty, M. Metsch, L. Rogers, N. Manson, M. Lukin, F. Jelezko. *New J. Phys.*, **17** (4), 043011 (2015). DOI: 10.1088/1367-2630/17/4/043011
- [15] C. Nguyen, R. Evans, A. Sipahigil, M. Bhaskar, D. Sukachev, V. Agafonov, V. Davydov, L. Kulikova, F. Jelezko, M. Lukin. *Appl. Phys. Lett.*, **112** (20), 203102 (2018). DOI: 10.1063/1.5029904