

Фурье-ограниченная ширина линий оптических переходов одиночных SiV-центров в “адамантановых” наноалмазах

А. М. Ромшин^{+*1)}, О. С. Кудрявцев⁺, Е. А. Екимов[×], А. Б. Шкарин^{°2)}, Д. Раттенбахер^{°2)}, М. В. Рахлин[∇],
А. А. Торопов[∇], И. И. Власов⁺

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

^{*}МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

[°]Max Planck Institute for the Science of Light (MPL), 91058 Erlangen, Germany

[∇]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2020 г.

После переработки 13 мая 2020 г.

Принята к публикации 13 мая 2020 г.

Центры окраски “кремний-вакансия” (SiV) в алмазе являются перспективной системой для квантово-информационных приложений благодаря их интенсивному узкополосному излучению и оптически детектируемому спиновым состоянием. В настоящей работе исследованы флуоресцентные свойства ансамблей и одиночных SiV-центров в НРНТ-алмазах, полученных из адамантиана (в дальнейшем – “адамантановых” алмазов), при гелиевых температурах. Ансамбли SiV-центров ($\sim 10^3$) изучались в крупных алмазных кристаллах размером 1–2 мкм. Несмотря на большое количество возбуждаемых центров, в их спектрах флуоресценции удается наблюдать тонкую структуру бесфонной линии, соответствующую четырем разрешенным оптическим переходам между дублетами основного и возбужденного состояний SiV-центра. Ширина отдельных линий лежит в диапазоне 60–80 ГГц, что объясняется их неоднородным уширением. Одиночные SiV-центры изучались в алмазных кристаллитах размером около 200 нм. При резонансном возбуждении флуоресценции одиночных SiV-центров наименьшая ширина линии отдельного перехода почти в 1000 раз уже, чем для SiV-ансамбля, и составляет 94 МГц, т.е. определяется временем жизни возбужденного состояния этого перехода. Таким образом, “адамантановый” наноалмаз демонстрирует самую узкую ширину линии излучения одиночного SiV-центра при криогенных температурах среди известных SiV-содержащих наноалмазов аналогичного размера, полученных НРНТ и CVD методами.

DOI: 10.31857/S1234567820130030

Центры окраски в алмазах являются крайне востребованными источниками излучения для квантовых вычислений [1], криптографии [2], высокоточных датчиков температуры [3, 4], электрического и магнитного полей [5, 6], фотостабильных нетоксичных биомаркеров [7]. В настоящее время одним из наиболее разрабатываемых центров является отрицательно заряженный комплекс “кремний-вакансия” (SiV). Междоузельный атом кремния, связанный с двумя вакансиями в соседних узлах алмазной решетки, формирует комплекс [8] с яркой и стабильной флуоресценцией, 70 % которой сконцентрировано в узкой бесфонной линии вблизи 738 нм, а короткое время жизни (~ 1 нс) обеспечивает высокую частоту следования фотонов.

В настоящей работе исследованы низкотемпературные характеристики флуоресцентных линий SiV-центров в микро- и нано-алмазах нового класса, синтезированных НРНТ-методом из адамантиана $C_{10}H_{16}$ (> 99 %, Sigma-Aldrich) при температуре 1900–2000 К и давлении 8 ГПа [9]. Для формирования SiV-центров в таких алмазах к адамантиану добавляли небольшое количество тетрафенилсилана $C_{24}H_{20}Si$ (96 %, Alfa Aesar) в соотношении $Si/(Si+C) = 0.0007$ ат. % [10]. Синтезированные наноалмазы очищались в смеси серной и азотной кислот в соотношении 1 : 3, а затем переводились в слабоконцентрированную водную суспензию. Далее наночастицы алмаза наносились на кремниевую подложку путем высушивания их из капли. Размер и форма кристаллов исследовались в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Спектры флуоресцен-

¹⁾e-mail: alex_31r@mail.ru

²⁾А. В. Shkarin, D. Rattenbacher.

ции SiV-центров измерялись при комнатных и гелиевых температурах с помощью конфокального микроскопа, с использованием двух ступеней монохроматора TriVista Prigent Instruments. Разрешающая способность монохроматора составляла 0.03 нм на длине волны 740 нм. В качестве детектора использовалась охлаждаемая жидким азотом кремниевая ПЗС-матрица (прибор с зарядовой связью) PyLoп 100BR_eXcelon с квантовой эффективностью более 85 % вблизи бесфоновой линии SiV-центра. Флуоресценция возбуждалась непрерывным лазерным излучением на длине волны 405 нм (Coherent Cube Laser). Плотность мощности составляла 4 Вт/см². Спектры флуоресценции измерялись в пятне размером ~1 мкм в фокальной плоскости объектива Mitutoyo 50X NA = 0.42. Низкотемпературные измерения флуоресценции ансамбля SiV-центров проводились в проточном гелиевом криостате при температуре 11 К.

Для резонансного возбуждения флуоресценции одиночных SiV-центров использовали перестраиваемый по длине волны лазер TOPTICA's TeraScan в диапазоне от 500 до 740 нм с максимальным разрешением 5 МГц. Лазер был встроен в конфокальный микроскоп, в котором для детектирования сигнала использовалась EMCCD-камера IXON. Кремниевая подложка с нанодиазми размещалась в камере гелиевого криостата при температуре 2.3 К. Возбуждающий пучок мощностью 30 нВт фокусировался на образец длиннофокусным объективом 100X NA = 0.7.

РЭМ-изображения исследуемых нанодиазмов (рис. 1) свидетельствуют о широком распределении их по размеру, от 200 нм до 2 мкм. Плотность засева кремниевой подложки алмазными частицами оценивается на уровне ~10⁴ см⁻¹.

Измерения спектральных характеристик ансамблей SiV-центров проводились для самых крупных кристаллитов размером 1–2 мкм. Как будет показано ниже, самые маленькие алмазы размером около 200 нм содержали один или несколько SiV центров. Отсюда можно оценить содержание SiV центров в частицах размером ~1 мкм на уровне 10³. В спектре SiV-флуоресценции при комнатной температуре наблюдается интенсивная бесфоновая линия (738.5 нм) и слабое фоновое крыло в диапазоне 750–820 нм. Понижение температуры ведет к расщеплению бесфоновой линии на четыре составляющих. Такое поведение объясняется дублетной структурой основного (²E_g) и возбужденного (²E_u) состояний оптически активного электрона SiV-центра (рис. 2а). Четыре оптических перехода А, В, С и D, разре-

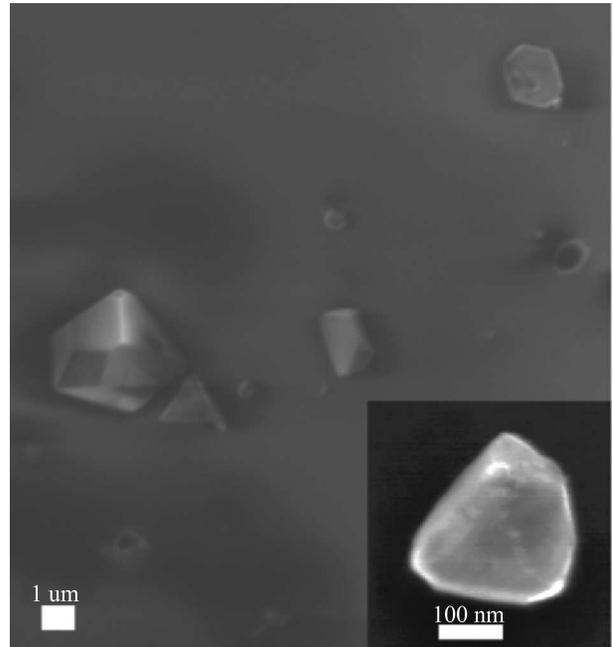


Рис. 1. РЭМ-изображение алмазных кристаллитов, распределенных на кремниевой подложке

шенные в дипольном приближении, попарно отстоят друг от друга на 258 ГГц (А-С, В-Д) и 47 ГГц (А-В, С-Д) [11].

Характерный спектр флуоресценции крупных алмазов, измеренный при 11 К (рис. 2б), обнаруживает все 4 перехода. Каждый из пиков аппроксимировался функцией Лоренца с ширинами на полувысоте: 84 ГГц (А), 60 ГГц (В), 78 ГГц (С), 60 ГГц (Д). При этом линии полностью не разрешаются из-за неоднородного уширения, обусловленного большим числом SiV-центров в исследуемой алмазной частице.

Измерения спектральных характеристик одиночных SiV-центров проводились для самых мелких кристаллитов исследуемого образца размером около 200 нм. Для этих целей мы использовали технику сканирующего резонансного возбуждения SiV-флуоресценции при температуре 2.3 К со средним шагом 20 МГц в частотном диапазоне (406.8–407.6) ТГц, что соответствует волновому диапазону (736–737.5) нм. Каждый из переходов резонансно возбуждался и детектировался по интенсивности длинноволновых “фонных” переходов. По числу линий в спектре мы идентифицируем количество SiV-центров в исследуемом нанодиазме.

На рисунке 3а показан характерный спектр возбуждения SiV-флуоресценции одного из исследуемых нанодиазов. Наличие четырех пиков позволяет сделать вывод о том, что в выбранном кристалле находится один флуоресцирующий SiV-

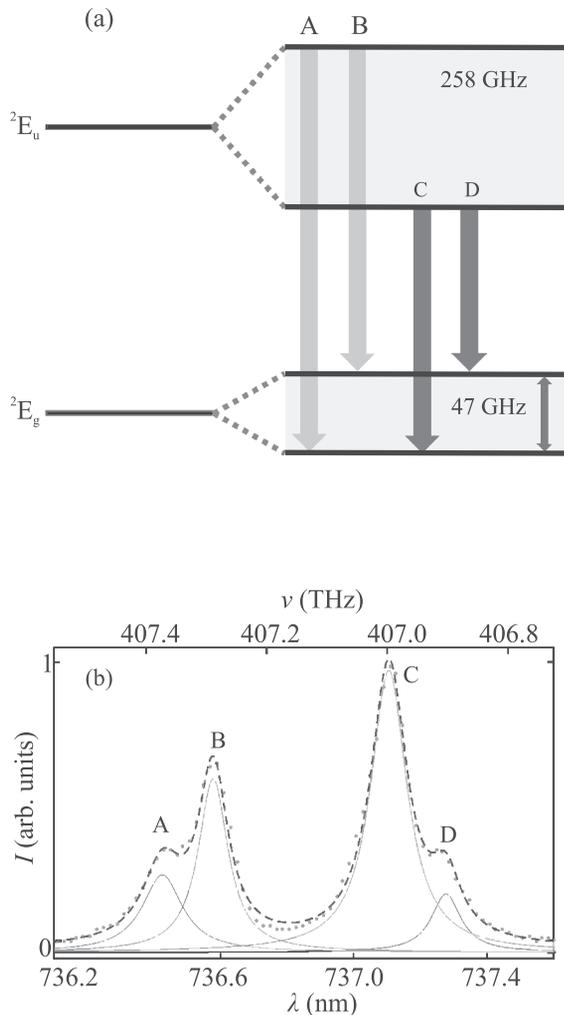


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схема оптических переходов А, В, С, D, между основным (2E_g) и возбужденным (2E_u) электронными состояниями Si-центра. (б) – Спектр флуоресценции ансамбля SiV-центров в 1-мкм алмазе, измеренный при 11 К

комплекс. Для измерения оптических характеристик каждый пик аппроксимировался Лоренцианом методом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (рис. 3б). Результаты, представленные в табл. 1, находятся в хорошем согласии с теоретическими [12] и экспериментальными [13] исследованиями тонкой структуры электронных переходов в SiV центрах: расстояние между парами А-С и В-Д составляет 258 ГГц, а между парами А-В и С-Д – 47 ГГц.

Отметим, что ширина пика D демонстрирует рекордно малое для известных SiV-содержащих наноалмазов значение в 94 МГц, практически равное Фурье-ограниченной ширине $\Delta\omega = \frac{1}{2\pi\tau} \approx 93$ МГц, определяемой времени жизни SiV перехода $\tau \approx 1.7$ нс при данной температуре. Так, в работе [14] сооб-

Таблица 1. Результаты аппроксимации: диагональные элементы суть полуширины переходов в одном SiV-центре, недиагональные – расстояния между каждой из пар переходов

FWHM, МГц	A	B	C	D	
	214	47 ГГц	258 ГГц	305 ГГц	A
		221	211 ГГц	258 ГГц	B
			95	47 ГГц	C
				94	

щалось о достаточно узкой ширине переходов SiV-центров в НРНТ-алмазах размером 200 нм, синтезированных из нафталина и высоко фторированного графита [15]. При 5 К минимальная ширина SiV-линий составила 354 МГц в режиме накопления. Многократное сканирование с малым временем накопления позволило авторам выявить спектральную диффузию линии в пределах ~ 100 МГц, и тем самым скорректировать ее ширину до 206 МГц. В “адамантановых” наноалмазах спектральной диффузии SiV-линий не обнаружено. Более высокое качество структуры “адамантановых” алмазов по сравнению с аналогом, синтезированным из смесей нафталина и фторированного графита, может быть связано с чистотой ростовой среды. Нафталин, являясь ненасыщенным углеводородом, в большей степени склонен к адсорбции неконтролируемых примесей, чем адамтан. Для сравнения также отметим, что наименьшая ширина переходов одиночных SiV-центров в алмазах, синтезированных химическим осаждением из газовой фазы (CVD методом), размером около 300 нм составила примерно 300 МГц при 4 К [16]. Таким образом, наблюдение Фурье-ограниченной ширины линий оптических переходов одиночных SiV-центров в “адамантановых” наноалмазах свидетельствует о более высоком структурном качестве этих алмазов по сравнению с НРНТ наноалмазами, синтезированными из других прекурсоров, а также CVD наноалмазами аналогичных размеров. НРНТ-наноалмазы, синтезированные из адаматана, оказываются сравнимы по структурному качеству с эпитаксиальными алмазными слоями, выращенными CVD-методом на $\langle 100 \rangle$ -ориентированной НРНТ-алмазной подложке [17], для которых ширина переходов составила 352 МГц (А), 409 МГц (В), 136 МГц (С), 119 МГц (D) при 4 К. Тем не менее минимальное неоднородное уширение (≈ 50 ГГц) оптических переходов, определенное для ансамблей SiV-центров в исследуемых алмазах, значительно уступает аналогичному параметру (≈ 5 ГГц), установленному для ансамблей Si-центров в $\langle 100 \rangle$ -ориентированных эпитаксиальных слоях CVD алмаза [18]. Такое различие может объясняться наличием $\langle 111 \rangle$ -ориентированного

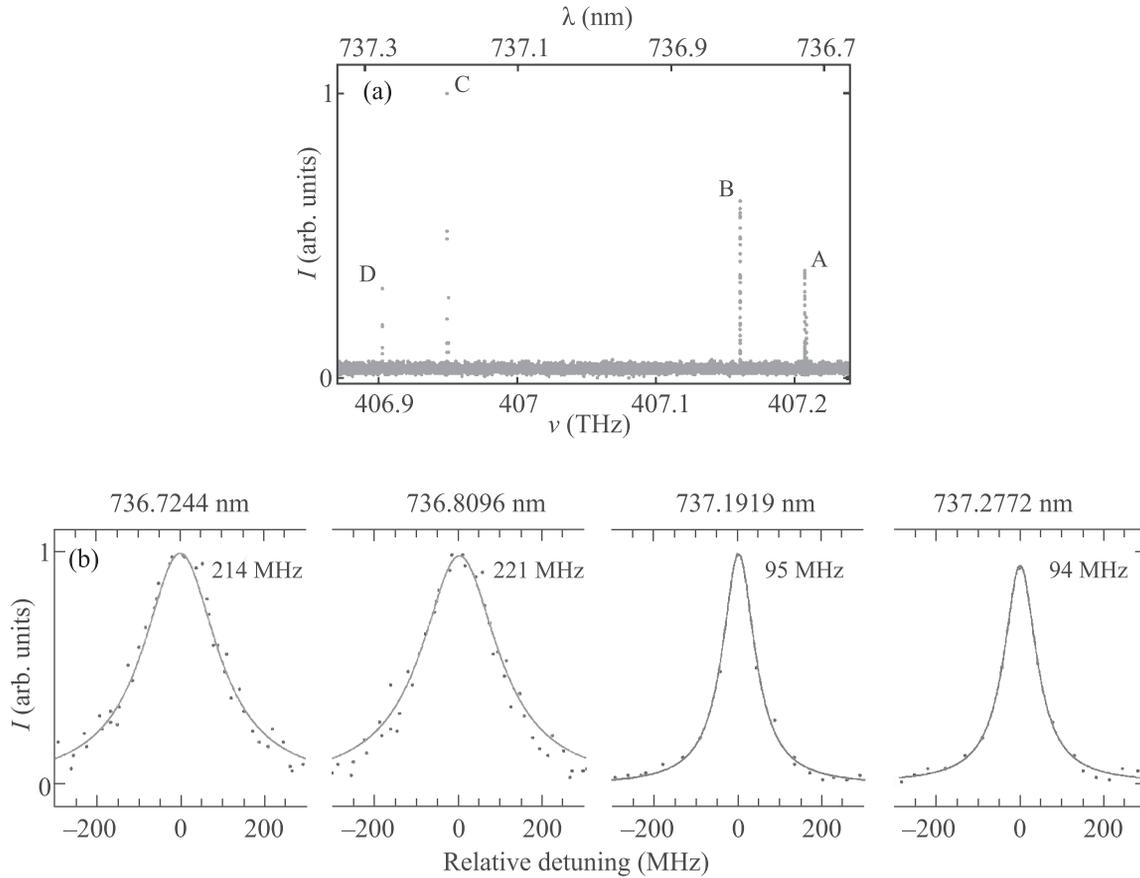


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр резонансного возбуждения SiV-флуоресценции алмазной частицы размером около 200 нм: (a) – полный спектр, (b) – четыре пика A-B-C-D в увеличенном масштабе; в правом верхнем углу показана их полуширина

направления роста в отдельных алмазных кристаллитах, которое характеризуется значительно большим содержанием структурных дефектов, чем $\langle 100 \rangle$ -направление роста CVD алмазного слоя.

В заключение, нами установлено, что наноалмазы, синтезированные из адамантана, демонстрируют самую узкую Фурье-ограниченную ширину линий оптических переходов одиночных SiV-центров при криогенных температурах среди известных SiV-содержащих наноалмазов, полученных HPHT и CVD методами. Это ставит “адамантановые” наноалмазы в ряд наиболее перспективных материалов для квантовых нанотехнологий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект # 14-12-01329). Авторы благодарят профессора В. Сандогдар (Vahid Sandoghdar), Луиса Моралес-Иностроа (Luis Morales-Inostroza) и Штефана Гетцингера (Stephan Götzinger) Max Planck Institute for the Science of Light, Germany, Erlangen за помощь в организации и проведении экспериментов по резонансному возбуждению SiV-флуоресценции. М. В. Рахлин благодарит

Российский научный фонд (проект # 19-12-00273) за финансовую поддержку исследований методом микро-фотофлуоресценции.

1. D. Sukachev, A. Sipahigil, C. Nguyen, M. Bhaskar, R. Evans, F. Jelezko, and M. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 223602 (2017).
2. H. Bernien, L. Childress, L. Robledo, M. Markham, D. Twitchen, and R. Hanson, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 043604 (2012).
3. C. Nguyen, R. Evans, A. Sipahigil, M. Bhaskar, D. Sukachev, V. Agafonov, V. Davydov, L. Kulikova, F. Jelezko, and M. Lukin, *Appl. Phys. Lett.* **112**(20), 203102 (2018).
4. E. A. Eкимov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev, M. V. Kondrin, R. Khmel'nikskiy, V. A. Gavva, T. V. Kotereva, and M. N. Popova, *Письма в ЖЭТФ* **102**(11), 811 (2015) [*JETP Lett.* **102**(11), 701 (2015)].
5. J. Cai, F. Jelezko, and M. Plenio, *Nat. Commun.* **5**, 4065 (2014).
6. P. Kapitanova, V. Soshenko, V. Vorobyov, D. Dobrykh, S. Bolshedvorskii, V. Sorokin, and A. Akimov, *JETP Lett.* **108**(9), 588 (2018).

7. V. Vijayanthimala, D.K. Lee, S.V. Kim, A. Yen, N. Tsai, D. Ho, H. C. Chang, and O. Shenderova, *Expert Opin. Drug Deliv.* **12**, 735 (2015).
8. L. Rogers, K. Jahnke, M. Doherty, A. Dietrich, L. McGuinness, C. Müller, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, N. Manson, and F. Jelezko, *Phys. Rev. B* **89**, 235101 (2014).
9. E. A. Ekimov, O.S. Kudryavtsev, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev, and I.I. Vlasov, *ChemNanoMat* **4**, 269 (2018).
10. E. A. Ekimov, M.V. Kondrin, V.S. Krivobok, A.A. Khomich, I.I. Vlasov, R.A. Khmel'nitskiy, T. Iwasaki, and M. Hatano, *Diam. Relat. Mater.* **93**, 75 (2019).
11. L. Rogers, K. Jahnke, M. Doherty, A. Dietrich, L. McGuinness, C. Müller, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, N. Manson, and F. Jelezko, *Phys. Rev. B* **89**, 235101 (2014).
12. J. Goss, R. Jones, S. Breuer, P. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3041 (1996).
13. C. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, and G. Sittas, *Phys. Rev. B* **51**, 16681 (1995).
14. U. Jantzen, A. B. Kurz, D. S. Rudnicki, C. Schäfermeier, K.D. Jahnke, U.L. Andersen, V.A. Davydov, V.N. Agafonov, A. Kubanek, L.J. Rogers, and F. Jelezko, *New J. Phys.* **18**(7), 073036 (2016).
15. V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, S.G. Lyapin, I.D. Ilichev, K.N. Boldyrev, A.A. Shiryaev, and V.N. Agafonov, *JETP Lett.* **99**, 585 (2014).
16. K. Li, Y. Zhou, A. Rasmita, I. Aharonovich, and W.B. Gao, *Phys. Rev. Appl.* **6**, 024010 (2016).
17. L. Rogers, K. Jahnke, T. Teraji, L. Marseglia, C. Müller, B. Naydenov, H. Schauffert, C. Kranz, J. Isoya, L. McGuinness, and F. Jelezko, *Nat. Commun.* **5**(1), 4739 (2014).
18. V. Ralchenko, V. Sedov, A. Martyanov, A. Bolshakov, K. Boldyrev, V. Krivobok, S. Nikolaev, S. Bolshedvorskii, O. Rubinas, A. Akimov, A. Khomich, E. Bushuev, R. Khmel'nitskiy, and V. Konov, *ACS Photonics* **6**(1), 66 (2019).