

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Lumineszcencia centrumok kialakítása és spektrális  
jellemzése nanogyémántban**

Írta:  
**Himics László**

Témavezető:  
**Dr. Koós Margit**  
*az MTA doktora*

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont  
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet



Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizika Doktori Iskola

**Szeged, 2016**



## 1. Bevezetés

A nanogyémánt szerkezetekben található és kialakítható, optikailag aktív hibahelyek vitathatatlanul az utóbbi évtized egyik legintenzívebben kutatott területei közé tartoznak. Alapkutatási szempontból nagy kihívást jelent a kiváló minőségű nanogyémánt struktúrák preparációja és a néhány nanométeres szemcsékben az egyedi centrumok kialakítása. Emellett a nanogyémántban kialakítható színcentrumok olyan egyedi fizikai tulajdonságai, mint a szobahőmérsékleten is stabil, keskeny és intenzív zérusfonon vonal, az egyfoton emisszió, vagy az optikailag kiolvasható spin állapot, gyakorlati alkalmazás szempontjából is ígéretesek. Mindezen tulajdonságoknak és magának a nanogyémántnak, mint mátrixanyagnak a kombinációja olyan, újnak számító területeken hozhatnak áttörést, mint a kvantum-informatika és -kriptográfia, nano-optika és -szenzorika, vagy nano-biológia és -medicina.

A nanoskálájú orvosbiológia és gyógyászat területén történő alkalmazások a színcentrumokat tartalmazó gyémánt kristályok parányi méretén és biokompatibilitásán alapulnak, így ellentétben a nanocsövekkel nem vezetnek rákos sejtek kialakulásához. Ezen alkalmazások lényege, hogy a különböző színcentrumokat tartalmazó nanogyémánt kristályok különböző sejtekbe, vagy sejtiszervecskébe való bejuttatása lehetővé teszi ezen egységek három dimenziós „*in vivo*” nyomon követését, illetve megfelelő hatóanyagot kapcsolva az említett nanogyémánt struktúrára célzottan juttathatunk el gyógyszert a szervezet különböző részeihez, például közvetlenül rákos sejtekhez, csökkentve ezáltal az egészséges sejtek károsodását és a szervezet gyógyszerterhelését. Mindezek mellett azonban a nanogyémánt színcentrumok alkalmazási lehetőségeit tekintve talán a legjelentősebbek azon perspektivikus tulajdonságok, melyek a

kvantuminformatikához és a kvantumtitkosításhoz kapcsolódnak, és amelyek nélkül a XXI. század legnagyobb tudományos kihívása – a kvantum számítógép – megvalósítása elképzelhetetlen. Ennek egyik alapköve az úgynevezett kvantum információfeldolgozás (QIP - Quantum Information Processing), mely a kvantummechanika alapjaira épül és több gyakorlati alkalmazást foglal magába. A kvantum eszközök kialakításának egyik alapfeltétele az egyedi kvantumállapotok kialakításának és manipulálásának nanométeres skálán történő nagyon precíz kivitelezése. Mivel a fény kvantum állapota – a foton – eleget tesz ezen feltételeknek, emellett lehetővé teszi az információ fénysebességgel történő továbbítását alacsony zaj mellett és koherencia veszteség nélkül, így a QIP rendszerek egyik építőeleme lehet a jövőben a nanogyémánt. Az egyfotonok könnyen alkalmazhatóak kvantum bitekként (qubit), mivel az információ az egyes qubitek polarizációs állapotába kódolható. Ehhez azonban elengedhetetlen olyan, a gyakorlatban is tökéletes egyfoton emitterek kialakítása, melyek abszolút fotostabilitással rendelkeznek (nincs villódzás, vagy elsötétülés), csak egyetlen fotont emittálnak egy gerjesztési impulzus során, valamint az emittált fotonok megkülönböztethetetlenek. Ezen feltételeknek leginkább a kvantumpöttyök és a gyémántban található színcentrumok tesznek eleget. Utóbbiak előnye, hogy példa nélküli fotostabilitással bírnak, így a kvantumpöttyöknél gyakran megfigyelt villódzás (blinking) kevésbé jellemző rájuk, továbbá a működésükhöz nincs szükség alacsony hőmérsékletre és előállításuk is viszonylag egyszerű.

A dolgozatban két, különböző atomi szerkezettel rendelkező lumineszcencia centrum nanogyémánt szerkezetekben történő kialakításával és emissziójuk spektrális jellemzőinek meghatározásával foglalkozom. Ezek a lumineszcencia centrumok több, az előzőekben ismertetett alkalmazási

lehetőséghez kapcsolódnak, vagy már meglévő alkalmazásokhoz alternatívaként szolgálhatnak.

Az értekezés első részében egy szénvakancia körül elhelyezkedő, három nitrogénatomból álló lumineszcencia centrum, az úgynevezett N3 centrum, nanogyémánt szemcsékben történő utólagos kialakításával foglalkozom különböző ioimplantációs módszerek alkalmazásával, majd részletesen analizálom a kialakított színcentrum spektrális jellemzőit. A centrum egyike azon kevés hibahelynek, melyek emissziója az UV-hez közeli, mélykék spektrális tartományba esik, zérusfonon vonala 2,985 eV (415 nm) fotonenergiánál található. Emellett paramágneses tulajdonságokkal rendelkezik, mely lehetővé teszi a qubitekhez elengedhetetlen egyfoton forrásként való alkalmazását.

Annak ellenére, hogy az említett hibahely igen gyakran előfordul a természetes gyémánt kristályokban, utólagos kialakítása a centrum szerkezetéből fakadóan nem egyszerű, főleg nanokristályban. Kísérleteink során mérsékelt ionenergiák mellett, különböző implantációs technikákat és komplex hőkezelési eljárásokat alkalmazva sikerült előállítanunk N3 centrumot 12-20 nm közötti szemcsemérettel rendelkező, ún. detonációs módszerrel készített nanogyémánt kristályokban. Az N3 centrum kialakítását az emissziós és gerjesztési spektrumok zérusfonon vonalának (ZPL) és fonon oldalsávjának részletes analizálásával igazoltam. Az implantáció és a hőkezelés okozta kötésszerkezeti változásokat Raman-spektroszkópiai vizsgálatokkal határoztam meg.

Az értekezés második részében a nanogyémánt vékonyrétegekben, különböző paraméterek mellett kialakított, ún. szilícium-vakancia (SiV) lumineszcencia centrumok emissziójának spektrális jellemzésével foglalkozom. Összefüggést keresek a SiV centrum környezetét jellemző

eredő belső feszültség és a spektrális paraméterek változása között. A nanogyémánt vékonyréteg textúráját jellemző átlagos szemcseméret és a zérusfonon vonal spektrális paraméterei közötti kapcsolatot a szemcseméret miatti tiltott fonon sáv kialakulásával és adott frekvenciájú fononok terjedésének a korlátozásával hozom összefüggésbe. Megmutatom, hogy a növekvő nyomó belső feszültség előnyösen befolyásolja a centrum emissziós intenzitásnak a zérusfonon vonalba történő koncentrációját. A nanogyémánt réteg eredő belső feszültségét a gyémánt Raman-szórás sávjának analíziséből, míg az átlagos szemcseméretet a SEM képek alapján határozom meg.

A SiV centrum zérusfonon vonala a közeli infravörös tartományban 1,68 eV (738 nm) energiánál található és így az emberi szövet transzmissziós ablakába esik. A centrum egyfoton emitter és az emissziós intenzitás legalább 70%-a a zérusfonon vonalba koncentrálódik, tehát gyenge az elektron-fonon csatolás a centrumnál. Ezek a tulajdonságok mind a biológiai, mind pedig a kvantuminformatikai alkalmazások szempontjából alapvetőek.

## **2. Tudományos előzmények, célkitűzések**

A különböző színcentrumokat tartalmazó nanogyémánt szerkezetek számos olyan egyedi fizikai tulajdonsággal rendelkeznek, melyek gyakorlati eszközökbe történő implementálása olyan kiemelt területeken hozhatnak áttörést, mint a kvantum informatika és kriptográfia, vagy akár már létező alkalmazási területeket forradalmasíthatnak, itt kiemelve a nanobiológiát és medicinát. A gyémánt szerkezetekben több mint 500 optikailag aktív hibahelyet detektáltak eddig, azonban ezeknek csak egy kis töredéke rendelkezik a gyakorlatban is alkalmazható extrém tulajdonsággal. A

korábbi kutatások nagy része a nitrogénhez köthető hibahelyeket részesítette előnyben, mivel ezen típusú szennyezőhöz köthető a gyémántban található optikailag aktív centrumok jelentős része. Ezen belül is számos publikáció foglalkozott az nitrogén-vakancia (NV) hibahellyel, melynek a negatíván töltött állapota ( $NV^-$ ) a kvantuminformaticai alkalmazások szempontjából preferált. Azonban az említett centrumra jellemző erős elektron-fonon csatolás jelentősen megnehezíti a laboratóriumi körülményeken kívüli felhasználást, így felmerül az igény más szerkezettel, de azonos, vagy hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkező hibahelyek precíz kialakítására nanoméretű gyémánt kristályokban. Egy lehetséges alternatívaként merül fel a tömbi gyémántból ismert, ún. N3 centrum, mely egy szénvakancia körül elhelyezkedő 3 szomszédos nitrogénatomból épül fel és amellet, hogy az  $NV^-$  centrumhoz hasonlóan szintén paramágneses tulajdonsággal bír, zérusfonon vonala az UV tartományhoz közel, 2,985 eV-nál található. Utóbbi még inkább egyedivé teszi az említett hibahelyet a centrumok között, mivel azok többségének emissziója a látható, vagy a közeli infravörös tartományba esik. Ez gyakorlati alkalmazás szempontjából lehetővé teszi olyan, különböző hullámhossztartományokban emittáló centrumokat tartalmazó gyémánt szerkezetek kialakítását, melyek hangolható szilárdtest lézerek alapjául szolgálhatnak, illetve különböző sejtszervecskék, vagy szerves és szervetlen hatóanyagok megjelölését és egyidejű nyomon követését akár az élő szervezetben. Bár a nitrogén könnyen beépül a gyémánt kristályszerkezetbe, azonban mindeddig az N3 centrum utólagos kialakítása nanoméretű gyémánt kristályban nem volt megoldott, még annak ellenére sem, hogy számos, a tömbi gyémántból ismert hibahelyet már sikeresen kialakítottak nanoméretű gyémántokban is. Továbbá az is problémát jelenthet, hogy a szennyezők bejuttatásához szükséges

technológia nagyon költséges és a részecskegyorsítókhoz való hozzáférés is korlátozott, valamint a használt nagyenergiájú ionok és nagy iondózis teljesen tönkreteszi a nanogyémánt szerkezetét, ezért az irodalomban korábban alkalmazott implantációs technológiák és paraméterek felülvizsgálatra szorulnak.

Napjainkban a nitrogénhez köthető hibahelyen kívül egy másik lumineszcencia centrum is a kutatók fókuszpontjába került. Az ún. szilícium-vakancia (SiV) centrum amellet, hogy stabil egyfoton emitter és extrém gyenge elektron-fonon csatolás jellemzi, emissziója a közeli infravörös hullámhossztartományba esik, mely így nem csak a kvantuminformaticai alkalmazások szempontjából, de az orvosbiológia felhasználásnál is előnyössé teszi. A hibahely szerkezetét tekintve egy szénvakanciából és egy szilícium atomból áll, elrendeződését tekintve pedig osztott vakancia (split-vacancy) konfigurációval rendelkezik. A centrum zérusfonon vonala 1,68 (738 nm) eV körül található, azonban az a különböző mintákon megfigyelték alapján akár több meV-ot is változhat, ami jelentősen korlátozza a kvantuminformaticai alkalmazásnál elengedhetetlen, teljesen azonos tulajdonságokkal rendelkező egyedi fotonok emisszióját. A különböző mintákban a zérusfonon vonal félértékszélességére megadott értékek szórása ugyancsak jelentős, ami a fotonokkal történő információátadást korlátozza.

#### **A kutatómunkám célkitűzései:**

- Kis átlagos szemcseméretű (<20 nm) nanogyémántban nitrogén szennyezési centrumhoz köthető, komplex hibahely kialakítása olyan technikák alkalmazásával, amelyek kevésbé roncsolják a nanoszemcsék szerkezetét és laboratóriumi körülmények között könnyen



hozzáférhetőek. A komplex centrum gyakorlati alkalmazás szempontjából is előnyös tulajdonságokkal rendelkezzen.

- A komplex lumineszcencia centrum hatékony kialakítása céljából a megfelelő hőkezelési eljárások kidolgozása, amelyek egyúttal a roncsolt szerkezet relaxációját is elősegítik. Ezen változások monitorozása Raman-spektroszkópiai vizsgálatokkal. A kialakított komplex centrum beazonosítása lumineszcencia vizsgálati módszerrel az emisszió zérusfonon vonala és fonon oldalsávja alapján.
- Szilícium-vakancia centrumok kialakítása különböző preparációs körülmények mellett nanogyémánt vékonyrétegekben azzal a céllal, hogy vizsgáljuk a zérusfonon vonal spektrális paramétereinek a változását.
- Lumineszcencia spektroszkópiai módszer alkalmazásával a kialakított szilícium-vakancia lumineszcencia centrum zérusfonon vonalának a spektrális jellemzése és az így meghatározott spektrális paramétereknek a vizsgálata a centrumok lokális környezetét jellemző eredő belső feszültség és a nanogyémánt vékonyréteg textúráját jellemző átlagos szemcseméret függvényében.

### **3. Mintakészítés és vizsgálati módszerek**

Az N3 centrum kialakítására a kereskedelmi forgalomból beszerezhető, jó minőségű, laboratóriumi vizsgálatokra alkalmas nanogyémánt port használtam, melyet a NEOMOND Ltd.-től (Dél-Korea) szereztem be. A minta a gyártó adatlapján feltüntetett adatok szerint 3-20 nm közötti kristálykákat tartalmaz, amit saját mérésekkel is alátámasztottunk. A nanogyémánt porból desztillált vizes szuszpenziót (1,5 mg/ml) készítve 3 órás ultrahangos rázatással, majd beszárításos módszerrel „vékonyrétegeket” alakítottam ki szilícium hordozón.

A vakancia-nitrogén komplexum kialakítása utólagos ionimplantációval történt együttműködés keretében a MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében. Először  $He^+$  besugárzással szénvakanciákat hoztunk létre a gyémántszerkezetben, majd  $N_2^+$  implantációval jelentős mennyiségű nitrogént juttatunk a nanogyémántba. Az implantálást két különböző módszerrel végeztük. A plazmaimmerziós ion implantáció (PIII) során az ionenergia 30 és 20 keV volt, az iondózist pedig  $10^{15}$ - $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> között változtattuk. A fókuszált ionnyalábos kezeléseket (FIB) 2 keV ionenergia és  $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> iondózis mellett végeztük. SRIM programcsomag segítségével meghatároztam a különböző paraméterek mellett végzett ionimplantálás során kialakított szénvakanciák, illetve a bejuttatott nitrogén szennyezők mélységeloszlását. Az implantációt követően a mintákat minden esetben egy kétlépcsős hőkezelési eljárásnak vetettük alá. A „rétegeket” először 2,5 órán át vákuumban ( $3,5 \times 10^{-5}$  mbar) 750 °C-on hőkezeltük, melyet a vakancia migráció beindítására és az implantálással okozott szerkezeti roncsolódás relaxációja érdekében végeztünk. Ezt követte egy oxidációs folyamat, amely levegőn, 5 órán át tartott 450 °C-on a felületi sp<sup>2</sup> szerkezetek eltávolítása céljából. Az implantálással és komplex hőkezeléssel a szerkezetben kialakított centrumok kialakulását lumineszcencia spektroszkópiával követtem nyomon, míg a szerkezetben bekövetkezett kötősszerkezeti változások vizsgálatára a Raman-spektroszkópiát használtam. A lumineszcencia vizsgálatok egy Horiba Jobin Yvon FL3-221 típusú spektrométeren történtek. Az emissziós spektrumok felvételét 1,65-4,25 eV (750-290 nm) tartományban végeztem különböző gerjesztések mellett. Gerjesztő fényforrásként egy 450 W teljesítményű nagynyomású Xe lámpa szolgált. A gerjesztési spektrumok felvétele szintén az említett spektrométer segítségével történt 4,959-1,378 eV fotonenergia-

tartományban. Mind az emissziós, mind pedig a gerjesztési spektrumot egyaránt vizsgáltam szoba és alacsony hőmérsékleten is. Utóbbinál a minta lehűtése egy Air Products gyártmányú, hidegujjas, zárt ciklusú és hélium hűtőközegű kriosztátban történt.

Az atomi kötésszerkezet jellemzésére Raman-szórás méréseket végeztem egy Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren, ami egy Leica DM/LM mikroszkóppal összeépített mikro-Raman berendezés. A spektrumokat  $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtartományban analizáltam,  $\sim 1\text{ cm}^{-1}$  feloldóképesség mellett. A mérések során a gerjesztéshez egy Spectra-Physics gyártmányú Ar ion lézer  $488\text{ nm}$ -es vonalát használtam, melynek teljesítménye  $1\text{ W}$ . A  $100\times$ -os nagyítással rendelkező objektív alkalmazása esetén a lézerfolt átmérője megközelítőleg  $1\text{ mikrométer}$  volt. A mérések során a résszélesség minden esetben  $15\text{ mikrométer}$  volt.

A SiV centrumokat tartalmazó nanogyémánt vékonyrétegeket a saját laboratóriumunkban állítottuk elő MW CVD módszerrel, Si hordozóra történő rétegnövesztéssel, különböző leválasztási paraméterek mellett. A rétegnövesztés során változtattam a forrásgáz  $\text{CH}_4$  tartalmát és a hordozóhőmérsékletet, ezáltal eltérő morfológiával és textúrával rendelkező gyémántszerkezetekben alakítottam ki SiV centrumokat. A szilícium folyamatos utánpótlása érdekében pótlólagos szilícium forrást helyeztem el a plazmatérben, melyen nem történt nukleáció sem pedig rétegnövesztés. A rétegek növesztése során a mikrohullámú generátor teljesítménye  $1200\text{ W}$  volt, míg a forrásgáz  $\text{CH}_4$  tartalmát  $0,2$  és  $3,0\%$  között, a hordozóhőmérséklet pedig  $650$  és  $850\text{ }^\circ\text{C}$  között változtattam. Maga a növesztési folyamat minden alkalommal  $2\text{ óráig}$  tartott.

Az előbbieken részletezett módon készített SiV tartalmú nanogyémánt rétegek kötésszerkezeti változását Raman-spektroszkópiával

vizsgáltam. A SiV centrum zérusfonon vonalának spektrális tulajdonságait a lumineszcencia spektrumokból határoztam meg illesztéssel. A lumineszcencia és Raman-szórás spektrumok felvétele egyidejűleg, ugyanazon gerjesztett tartományból történt a Raman-mikroszkóppal. Ez lehetőséget adott a SiV centrumok környezetében jelen lévő, ún. eredő belső feszültség és a centrum spektrális tulajdonságainak változása közötti összefüggés vizsgálatára. A belső feszültséget a gyémánt Raman-szórás sávjának a feszültség-mentes kristályhoz ( $1332,3 \text{ cm}^{-1}$ ) viszonyított eltolódásából határoztam meg irodalomból ismert összefüggés alapján. A Raman-szórás és lumineszcencia spektrumokat a korábban említett Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren végeztem, mikroszkóp alatt. A gerjesztéshez a legtöbb esetben egy Ar ion lézer 488 nm-es vonalát használtam. Emellett történtek lumineszcencia mérések különböző diódalézerek 405 nm (3,06 eV), 532 nm (2,33 eV) és 635 nm (1,95 eV) használatával is. A mérőberendezés feloldóképessége a SiV csúcshelyzeténél 0,25 meV.

A réteg textúrájának vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) segítségével történt. A SEM képek felhasználásával határoztam meg két különböző módszerrel az egyes rétegekre jellemző átlagos szemcseméretet. A SEM vizsgálatokat együttműködés keretében végeztük az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben. A SEM képeket egy Leo 1540XB fókuszált ionnyalábú berendezés segítségével rögzítettük különböző nagyítások mellett.

#### **4. Új tudományos eredmények**

A kísérleti jellegű kutatómunkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

1. Kísérletileg igazoltam, hogy mérsékelt ionenergiák (2-30 keV) és iondózisok ( $1,5-4,5 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>) alkalmazása mellett, viszonylag egyszerű és széles körben elérhető plazmaimerziós ionimplantáció (PIII) és fókuszált ionnyaláb (FIB) implantációs technikákkal,  $N_2^+$  és  $He^+$  ionokat bejuttatva a nanogyémántba, majd komplex hőkezelés utólagos alkalmazásával, a mélykék hullámhossztartományban, szobahőmérsékleten is intenzíven emittáló szennyezési centrumokat lehet kialakítani 12 nm körüli átlagos szemcsemérettel rendelkező nanogyémánt kristálykákban. SRIM szimulációs programcsomag segítségével meghatároztam az  $N_2^+$  és  $He^+$  ionok implantációs mélységét és a létrehozott rácshibák mélységeloszlását. [T1]

2. Az implantált nanogyémánt lumineszcencia spektrumainak részletes vizsgálatával megmutattam, hogy a mélykék hullámhossztartományban detektált intenzív és keskeny emissziós sáv a szénvakancia körül elhelyezkedő, 3 db nitrogént tartalmazó komplex hibahelyszerkezethez, az ún. N3 centrumhoz rendelhető. Ezt a lumineszcencia spektrum alakja és az illesztéssel meghatározott zérusfonon vonal csúcspozíciója ( $\sim 2,985$  eV) is megerősíti. A ZPL nagy (68-75 meV) spektrális vonalszélessége az inhomogén kiszélesedéssel függ össze, amit az N3 centrumok lokális környezetének különböző mértékű relaxációja magyaráz. [T1, T2]

3. A 8 K hőmérsékleten mért lumineszcencia spektrumok fonon oldalsávjának részletes vizsgálata során megmutattam, hogy a kialakított komplex szennyezési centrum vakanciát tartalmaz és a tömbi gyémántban

vizsgált N3 centrumra jellemző fononszerkezetek rezgési energiáival jó egyezést mutat. A szintén 8 K hőmérsékleten mért gerjesztési spektrumok maximuma az N3 centrumra jellemzően 3,37 eV fotonenergiánál található és a nagyenergiájú oldalon 3,66 eV-nál lokális maximummal rendelkezik, mely az említett hibahelyszerkezethez tartozó, ún. N4 optikai átmenet. [T2]

4.  $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$  nagyságú területek lumineszcenciájának pásztázó feltérképezésével megmutattam, hogy egy adott paraméterkombináció mellett leválasztott nanogyémánt vékonyrétegben a szilícium-vakancia centrumok környezete kis eltérést mutat, mivel a zérusfonon vonal spektrális paramétereinek a szórása egy keskeny, 0,8 meV-os sávon belül marad. A gerjesztő fotonenergia változtatásával igazoltam, hogy a különböző feltételek mellett preparált szilícium-vakancia centrumok zérusfonon vonalának aszimmetrikus alakját a GR1 centrum emissziója okozza. Pásztázó lumineszcenciás mérésekkel megmutattam, hogy a nagy lokális GR1 koncentrációval rendelkező területeken a SiV centrum emissziójától jól elkülöníthető a GR1 centrum emissziója. [P1]

5. A preparálási feltételek változtatásával módosítottam a SiV centrumok lokális környezetét a nanogyémánt vékonyrétegekben. A SiV centrumok lokális környezetének a jellemzésére a nanogyémánt rétegben kialakult eredő belső feszültséget használtam, amelyet a nanogyémánt Raman-szórás csúcsából határoztam meg. Megmutattam, hogy a SiV centrum zérusfonon vonalának spektrális paramétereinek változnak a belső feszültséggel. A ZPL csúcspozíciója 2,6 meV kék eltolódást szenved, míg a félértékszélessége 18,1 meV-ról 6,4 meV-ra csökken, amint a nanogyémánt rétegben az eredő belső feszültség 0,64 GPa húzófeszültségről 2,25 GPa nyomófeszültségre változik. A kísérleti eredmények lehetséges

magyarázata, hogy a nagyobb lokális nyomó feszültség megnöveli a SiV centrum elektron energia nivóinak a felhasadását az alap és gerjesztett állapotban egyaránt, visszaszorítva a kis energiájú akusztikus fononok közreműködésével végbemenő pályare relaxációt. [T3, T4]

6. A különböző feltételek mellett kialakított szilícium-vakancia centrumok zérusfonon vonalának spektrális paraméterei változnak a nanogyémánt réteg textúrájának jellemzésére használt átlagos szemcsemérettel. A ZPL csúcshelyzete a nagyobb energiák felé tolódik, míg a vonalkiszélesedése kisebb lesz, amint az átlagos szemcseméret 150 nm-ről 30 nm-re csökken. Ez a változási tendencia a nanogyémánt szemcsék méretével összefüggő fonon tilos sáv kialakulásával hozható kapcsolatba, ami a kis energiájú akusztikus fononok terjedését korlátozza és így a fotogerjesztést követő relaxációs folyamatokat is. A 120 nm-nél kisebb szemcsékben teljes fonon tilos sáv alakul ki a  $\nu < 50$  GHz frekvenciájú akusztikus fononokra a bezáródás miatt. [T4]

## 5. Publikációk

### A disszertáció alapjául szolgáló közlemények:

- [T1] **Himics L.**, Tóth S., Veres M., Tóth, A. and Koós M. (2015). Effective implantation of light emitting centers by plasma immersion ion implantation and focused ion beam methods into nanosized diamond, Applied Surface Science 328, 577.
- [T2] **Himics L.**, Tóth S., Veres M., Balogh Z. and Koós M. (2014). Creation of deep blue light emitting nitrogen-vacancy center in nanosized diamond, Applied Physics Letters, 104(9), 093101-01.
- [T3] **Himics L.**, Tóth S., Veres M., Csíkvári P. and Koós M. (2015). Influence of microwave plasma parameters on light emission from

SiV color centers in nanocrystalline diamond films, *Open Chemistry*, 13(1), 263.

[T4] **Himics L.**, Tóth S., Veres M. and Koós M. (2016). Spectral properties of the zero-phonon line from ensemble of silicon-vacancy center in nanodiamond, *Optical and Quantum Electronics* 48(8), 394.

[P1] **Himics L.**, Tóth S., Veres M., Rigó I. and Koós M. (2016). Investigation of the 1.68eV Near-Infrared Emission Lineshape in Nanodiamond Films by Selective Laser Excitation, *International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) 2016*, 2016. szeptember 12-16., Galway, Írország (poszter).

#### **A disszertáció témájához kapcsolódó egyéb közlemények:**

1. Tóth S., **Himics L.** and Koós, M. (2016). Creation of near-infrared emitting optical center related to nickel–silicon impurity complex in nanodiamond grains, *Journal of Luminescence*, 176, 367-371.
2. Tóth S., **Himics L.** and Koós M. (2015). Nickel-Silicon Related Color Center Formed in Nanodiamond Grains under CVD Growth, *Journal of Nanoscience* 2016, 282967.
3. Tóth S., **Himics L.**, Veres M., Balogh Z., Ralchenko V. G. and Koós M. (2015). Zero-phonon line characteristics of SiV center emission in microcrystalline diamond probed with intensive optical excitation, *Journal of Luminescence*, 158, 260-264.
4. **Himics L.**, Tóth S., Veres M., Czitrovsky A., Nagy A., Oszetzky D., Kerekes A., Kugler Sz., Rigó I., Tóth A. and Koós M. (2015). Creation of blue light emitting color centers in nanosized diamond for different applications. In *Nanoscience Advances in CBRN*



Agents Detection, Information and Energy Security (pp. 93-101). Springer Netherlands.

5. Veres M., Koós M., Tóth S., and **Himics L.** (2010). Sp<sup>2</sup> carbon defects in nanocrystalline diamond detected by Raman spectroscopy, In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 15, No. 1, p. 012023).
6. Petkov C., Glebe U., Petkov E., Pasquarelli A., Pietzka, C., Veres M., **Himics L.**, Merz R., Kulisch W., Siemeling U., Reithmaier, J.P. and Popov C. (2013). Grafting of manganese phthalocyanine on nanocrystalline diamond films, *Physica Status Solidi (a)*, 210(10), 2048-2054.

#### **Egyéb közlemények:**

7. Mitsa V., Holomb R., Marton A., Veres M., Tóth S., **Himics L.**, Lorinczi A. and Popescu M. (2016). Investigation of atmospheric corrosion by photon energy dependent luminescence and Raman spectroscopy in aged and freshly fractured g-, c-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with photosensitive realgar inclusions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 23-27.
8. Ignatovych M., Borysenko M., Davydenko L., Borysenko L., Veres M., **Himics L.** and Koós M. (2016). Cerium and europium nanospecies in quartz glass: synthesis and spectral study. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 47(2-3), 193-197.
9. Rigó I., Veres M., **Himics L.**, Tóth S., Czitrovsky A., Nagy A. and Fürjes, P. (2016). Comparative analysis of SERS substrates of different morphology. *PROCEDIA ENGINEERING*.

10. Bonyar A., Csarnovics I., Veres M., **Himics L.**, Csík A., Kaman J., Balázs L., Kökényesi S. (2016). Investigation of the performance of thermally generated Au/Ag nanoislands for SERS and LSPR applications. *PROCEDIA ENGINEERING*.
11. Kerekes A., Veres M., **Himics L.**, Tóth S., Czitrovsky A., Nagy A. and Koós M. (2015). Determination of the distribution of inhaled drugs in human airways by Raman spectroscopy. In *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* (pp. 437-442). Springer Netherlands.
12. Bányász I., Rajta I., Nagy G. U. L., Zolnai Z., Havranek V., Pelli S., Veres M., **Himics L.**, Berneschi S., Nunzi-Conti G., Righini G. C. (2014, March). Ion beam irradiated optical channel waveguides. In *SPIE OPTO* (pp. 898814-898814). International Society for Optics and Photonics.
13. Veres M., Tóth A., Mohai M., Bertóti I., Szépvölgyi J., Tóth S., **Himics L.** and Koós M. (2012). Two-wavelength Raman study of poly (ethylene terephthalate) surfaces modified by helium plasma-based ion implantation. *Applied Surface Science*, 263, 423-429.