Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 2, с. 106 – 110

Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию

А. А. Солтамова[+1)], *И. В. Ильин*[+], *Ф. М. Шахов*[+], *С. В. Кидалов*[+], *А. Я. Вуль*[+], *Б. В. Явкин*[*], *Г. В. Мамин*[*], *С. Б. Орлинский*[*], *П. Г. Баранов*[+∇]

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

[*]*Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений Казанского государственного университета, 420008 Казань, Россия*

[∇]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 31 мая 2010 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружена гигантская концентрация азотно-вакансионных дефектов в детонационном наноалмазе, подвергнутом спеканию при высоких давлении и температуре. Наблюдается высокая степень когерентности электронных спинов при комнатной температуре, а ориентационные зависимости спектров ЭПР свидетельствуют о полной ориентированности алмазной системы.

Предельным объектом миниатюризации элементной базы микро- и оптоэлектроники является устройство на основе единичного атома, единичной молекулы, единичного дефекта. Этот фантастический сценарий начинает реализовываться в настоящее время после открытия уникальных свойств азотно-вакансионных центров в алмазе (NV дефектов), позволяющих регистрировать магнитный резонанс на отдельных спинах при комнатной температуре [1, 2]. Интенсивная и стабильная люминисценция с характерной бесфононной линией на длине волны 637 нм [3] этих центров открывает множество возможностей для применения NV дефектов в таких перспективных областях как магнитометрия [4 – 6], квантовая оптика [7] и биомедицина [8], а также для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов [9].

Основным методом создания NV дефектов, представляющих собой вакансию углерода в алмазе, в ближайшем окружении которой один из четырех атомов углерода замещен атомом азота, в объемных кристаллах алмаза, а также в микро- и наноалмазах, является их облучение нейтронами, протонами или электронами с энергиями выше пороговых [1, 3], в результате чего образуются вакансии углерода. Последующий отжиг при температурах 800–900 °C приводит к диффузии вакансий и их захвату на глубокие доноры в виде изолированных атомов азота (P1 центры), создавая NV дефекты. Другим способом создания NV дефектов является метод ионной имплантации азота в сверхчистый алмаз (с низким содержанием азота) с последующим отжигом, при котором вакансии, создаваемые в процессе имплантации, захватываются имплантированными атомами азота [10].

Рассмотренные процессы образования NV дефектов являются статистическими, и вероятность их создания в наноалмазах сильно зависит от размера наночастиц. Азотно-вакансионные центры в наночастицах с размерами менее 20 нм практически не образуются [11], что согласуется также с теоретическими расчетами [12, 13].

В последнее время опубликовано несколько работ, в которых показано, что NV дефекты могут создаваться в детонационных наноалмазах (ДНА) без облучения [14, 15], однако эффективность образования NV дефектов чрезвычайно низкая, кроме того, свойства этих дефектов существенно отличаются от получаемых в объемных кристаллах алмаза из-за влияния графитообразной оболочки нанокристалла и внутренних напряжений, и в таких образцах не удалось даже наблюдать безфононные линии люминесценции. Также одним из перспективных способов считается использование метода осаждения алмазов из паровой фазы (chemical vapor deposition – CVD) [12]. Однако вероятность создания азотно-вакансионных дефектов в наноалмазах, полученных методом CVD, чрезвычайно низкая: только один дефект со 100 % вероятностью создается для кристаллов с диаметром 110 нм, при уменьшении размеров кристалла вероятность создания хотя бы одного дефекта существен-

[1)]e-mail: alex.soltamova@hotmail.com

но уменьшается, и для наноалмазов с размерами 60–70 нм эта вероятность падает до $\sim 2\,\%$.

В настоящее время остро стоит вопрос технологической возможности направленного создания NV дефектов в значительных концентрациях в микро- и наноалмазах [5, 8] без применения ионизирующего излучения, что необходимо для создания высокочувствительных магнетометров и для исследования биологических систем.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) высоких концентраций NV дефектов в наноалмазных структурах без применения ионизирующего излучения.

Исследовались ДНА, подвергнутые спеканию при высоком давлении и температуре. Для спекания использовались образцы с размерами алмазных зерен 4.5–5 нм, очищенные по технологии, описанной в работе [16]. Спекание образцов проводилось при температуре 800 °C и давлении 6 ГПа в течение 11 с в камере высокого давления “тороид” по технологии, описанной в работе [17]. Средний размер алмазных агрегатов в спеченном порошке ДНА определялся из интегральной полуширины рефлексов дифракции рентгеновских лучей и составил 5.8 нм. Зависимость области когерентного рассеяния рентгеновских лучей в ДНА от температуры спекания до 1800 °C представлена в работе [18].

После спекания порошок представлял собой отдельные агрегаты с линейным размером порядка 10 мкм, в которых под микроскопом наблюдался определенный порядок с плоскостями и ступеньками. На рис.1a представлены сигналы парамагнитного резонанса ЭПР, зарегистрированные при нескольких ориентациях магнитного поля по электронному спиновому эхо (ЭСЭ) на частоте 94 ГГц при комнатной температуре в единичном агрегате с размером примерно $10\times10\times10$ мкм. Спектры записаны при микроволновой мощности ~ 100 мВт, с шириной импульса $\pi/2$, равной 48 нс, и интервалом между импульсами 260 нс, время повторения импульсов равно 2 мс. Несмотря на чрезвычайно маленький размер образца, наблюдаются интенсивные анизотропные сигналы ЭПР. Можно выделить две характерные группы сигналов: (i) центральную группу из трех линий в области 3345–3360 мТл с относительно малой анизотропией; (ii) большую группу резко-анизотропных линий, занимающих широкий диапазон магнитных полей 3240–3460 мТл. Наличие анизотропных спектров ЭПР однозначно свидетельствует об ориентированности алмазной системы. Центральная группа линий, характеризующаяся анизотропным сверхтонким взаимодействием, принадлежит донорам азота в виде единичных атомов N^0 (P1 центры) и показана

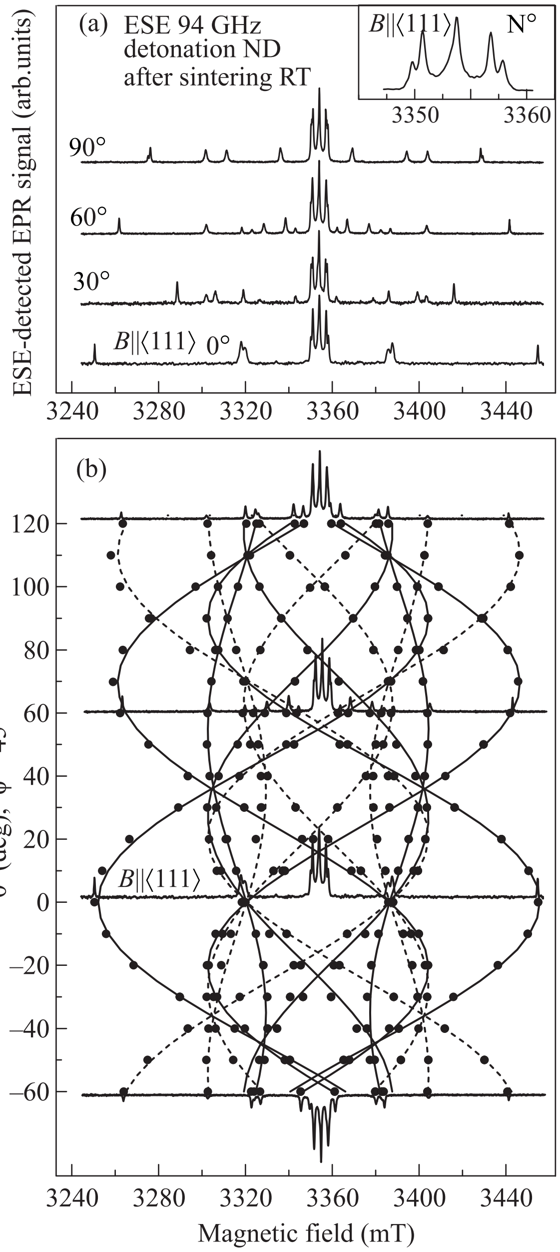

Рис.1. (a) Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц при комнатной температуре в образце, полученном в результате спекания ДНА при $T = 800\,^\circ$C и $P = 6$ ГПа для нескольких ориентаций магнитного поля относительно оси <111>. На вставке показана центральная часть спектра ЭПР при $B\|$<111>, соответствующая одиночным азотным центрам N^0; (b) Экспериментальная (точки) и теоретические (сплошная и штриховые линии) ориентационные зависимости спектров ЭПР от угла направления магнитного поля B относительно оси <111> ($\varphi = 45^\circ$), для нескольких углов для наглядности показаны экспериментальные спектры ЭСЭ

для одной из ориентаций на вставке. Угловые зависимости спектров ЭПР, зарегистрированные с шагом 10° в диапазоне углов 0–180°, представлены на рис.1b в виде кружков. В нескольких ориентациях для наглядности приведены также спектры ЭПР. Для выяснения природы этих линий были рассчитаны угловые зависимости спектров ЭПР с использованием спинового гамильтониана

$$H = g\mu_B \mathbf{BS} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)],$$

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле $\mathbf{B}$ для центра с электронным спином S и изотропным электронным g-фактором, μ_B – магнетон Бора, D – параметр, характеризующий расщепление тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле, z – направление оси дефекта. Наблюдаемые угловые зависимости являются характерными для системы с электронным спином $S = 1$ в аксиальном поле симметрии C_{3v}. Исходной точкой для расчета спектров ЭПР было наличие сигнала, в котором наблюдались две пары линий – одна пара с максимальным расщеплением около 200 мТл и другая пара с большей интегральной интенсивностью и меньшим расщеплением. Считая, что эта ориентация близка к ориентации магнитного поля вдоль оси алмаза <111> (на рис.1a и b этот спектр обозначен $\theta = 0°$), для расчета выбрали следующие углы Эйлера для четырех ориентаций <111>, которые имеются в кристалле алмаза: α, β, γ равны соответственно $0, 0, 0$; $0, 110, 0$; $120, 110, 0$ и $240, 110, 0$. Расчет проводился при постоянном значении азимутального угла $\varphi = 45°$. Результаты расчета представлены на рис.1b сплошными линиями.

На рис.1b видно, что не все экспериментальные точки могут быть описаны с помощью указанных выше углов Эйлера и что этих точек примерно в два раза больше. Так как, тем не менее, все линии сходятся в ориентации $B\|<111>$ ($\theta = 0°$), естественным объяснением наличия дополнительных линий являются образования областей двойникования в алмазной системе. Для расчета угловых зависимостей двойников были добавлены четыре центра с углами Эйлера α, β, γ, равными соответственно $0, 0, 0$; $0, 250, 0$; $120, 250, 0$ и $240, 250, 0$. Расчетные угловые зависимости для двойников показаны штриховыми линиями. Видно полное совпадение экспериментальных и угловых зависимостей, что свидетельствует о правильности выбранной модели. Использованные параметры спинового гамильтониана, равные $g = 2.0028$, $D = 958$ см$^{-1}$, практически совпадают с известными параметрами для NV дефектов в объемных кристаллах алмаза [19].

Таким образом, в микроразмерном агрегате, полученном только спеканием без облучения, обнаружена гигантская концентрация NV дефектов. Концентрация оценивалась по сигналам ЭПР, исходя из того, что чувствительность прибора составляет $5 \cdot 10^9$ спинов при ширине линии 1 Гс. Учитывая ширину отдельных линий и отношение сигнал/шум для каждой линии, относящейся к рассматриваемому центру, получаем, что регистрируемое число спинов NV дефектов составляет $\sim 2.8 \cdot 10^{12}$ спинов. Размер образца составляет $\sim 10 \times 10 \times 10$ мкм. Таким образом, получаем, что концентрация NV дефектов составляет $\sim 2.8 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Аналогичная оценка для одиночных доноров азота дает концентрацию N^0 центров близкую к концентрации NV дефектов, $\sim 3 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$. Концентрация атомов углерода в кристаллическом алмазе равна $1.76 \cdot 10^{23}$ атомов/см^3. Это означает, что получена ориентированная алмазная система, у которой примерно 1% атомов углерода замещен NV дефектами и ~ 1% атомов углерода замещен одиночными донорами азота.

Для получения информации о релаксационных спиновых процессах в алмазной структуре, содержащей сверхвысокие концентрации NV дефектов и глубоких доноров азота N^0, были измерены времена спин-решеточной, T_1, и спин-спиновой, T_2, релаксации для NV и N^0 центров при комнатной температуре с помощью метода ЭСЭ. Для NV дефектов время спин-решеточной релаксации составило $T_1 = 1050 \pm 100$ мкс, время спин-спиновой релаксации $T_2 = 1.2 \pm 0.2$ мкс. Для центров азота N^0: $T_1 = 570 \pm 10$ мкс и $T_2 = 0.55 \pm 0.1$ мкс (измерения приводились для низкополевой сверхтонкой компоненты азота, для центральной линии эти времена примерно на ~ 15% короче из-за частичного перекрытия с сигналом ЭПР поверхности наночастицы). Сравнительно длинные времена T_2 показывают, что система обладает высокой степенью когерентности даже при комнатных температурах, несмотря на гигантскую концентрацию NV и N^0 центров.

Для образования азотно-вакансионных центров необходимо, чтобы в детонационном наноалмазе изначально присутствовали одиночные атомы азота (P1 центры) в значительных концентрациях. Однако, согласно теоретическим расчетам, одиночные атомы азота должны располагаться скорее на поверхности наноалмазной частицы, нежели в кристаллическом ядре [20], что также должно говорить в пользу малой вероятности наблюдения NV дефектов в наноалмазах с ядром, менее чем 10 нм. Также было показано, что NV дефекты могут присутствовать в объемных кристаллах алмаза до облучения, но в незначительных концентрациях порядка 10^{10} см$^{-3}$, а в вероятность создания хотя бы одного NV дефекта в наноалмазных частицах и агрегатах частиц размером менее 10 нм практически равна нулю, что не может объяснять наблюдаемые огромные концентрации NV дефектов. Поэтому ни одна из существующих на данный момент моделей не может объяснить наблюдения столь внушительных концентраций NV дефектов в агрегированных наноалмазах.

В ДНА, использованных при спекании, ранее нами были обнаружены как одиночные атомы азота, так и вакансионные комплексы [21]. Спектры ЭПР, зарегистрированные по сигналу ЭСЭ на частоте 94 ГГц, в образце ДНА до спекания показаны на рис.2. Поскольку ДНА имеет сложную струк-

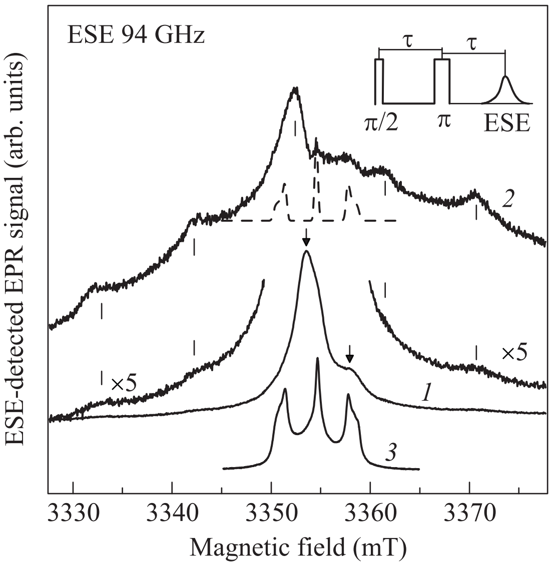

Рис.2. Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц в ДНА до спекания при температуре 10 К при различных интервалах между импульсами: *1* – τ = 230 нс, *2* – τ = 800 нс. Пунктирная линия соответствует симуляции одиночных доноров азота (N^0) в наноалмазе. Внизу представлен спектр ЭПР (3) при $T = 50$ К, зарегистрированный в образце, полученном в результате спекания ДНА при $T = 1500$ °С и $P = 6$ ГПа. На вставке показана последовательность импульсов в эксперименте по регистрации ЭСЭ

туру в виде алмазного кристаллического ядра и покрывающей ядро оболочки, состоящей из sp^2 гибридизованных атомов углерода [22], сигналы ЭПР должны отражать все особенности структуры ДНА. Чтобы разделить сигналы ЭСЭ от алмазного ядра и поверхностной оболочки, были использованы разные временные последовательности микроволновых импульсов (последовательность импульсов показана на вставке на рис.2), поскольку релаксационные характеристики этих двух объектов существенно отличаются. В спектре *1*, записанном с коротким интервалом между первым и вторым импульсами τ= 230 нс, видна интенсивная двойная линия с g факторами 2.0030 и 2.0004, принадлежащая оборванным связям в поверхностной оболочке ДНА [21, 23], характеризующаяся короткими временами релаксации. Пятикратное усиление спектра *1* позволяет заметить четыре дополнительных линии по обе стороны от центральной линии, которые становятся более различимы при увеличении времени между импульсами. Спектр *2* на рис.2 записан при температуре 10 К с интервалом между импульсами τ= 800 нс. Благодаря подавлению интенсивных центральных линий, связанных с оболочкой, становится виден спектр, состоящий из пяти линий отмеченных вертикальными линиями ($g = 2.0037$ для центральной линии). Более того, видны дополнительные линии в полях 3350-3360 мТл. Вероятнее всего, эти линии возникают от взаимодействия с одиночными атомами азота (N^0), симулированный спектр ЭПР которых показан штриховой линией. Спектр ЭПР, состоящий из пяти линий (спектр *2* на рис.2), по всей вероятности принадлежит многовакансионному комплексу. Наиболее вероятным кандидатом является дефект со спином $S = 3/2$, состоящий из трех неспаренных электронов, расположенных на оборванных связях, так называемый R8-центр [24], параметры спектров ЭПР которого неплохо согласуются с наблюдаемыми нами сигналами (спектр *2* на рис.2). Предполагается, что центр R8 является трехвакансионным комплексом.

Таким образом, уже в исходном ДНА имеются необходимые дефекты для образования NV центров. Поскольку температура, при которой производилось спекание (800 °С), соответствует температуре подвижности вакансий, то можно предположить, что в процессе спекания создаются условия, крайне благоприятствующие созданию NV дефектов. Необходимо также отметить, что при использовании более высоких температур спекания, например, 1500–1700 °С, в спеченных ДНА азотно-вакансионные центры не наблюдались [25], при этом были зарегистрированы интенсивные сигналы ЭПР азотных центров N^0. Такой спектр представлен на рис.2, кривая *3*. Отсутствие сигналов ЭПР NV дефектов в данной структуре является естественным, поскольку при высоких температурах NV центры разрушаются.

В заключение, отметим, что проведенные методом ЭПР исследования показали, как в спеченных при температуре 800 °С и давлении 6 ГПа ДНА образуются NV дефекты в чрезвычайно высоких концентрациях, достигающих 1%. При этом наиболее интересным является тот факт, что такие гигантские концентрации получены без предварительного облучения образцов. Данный безоблучательный процесс создания NV дефектов особенно интересен с точки зрения исследования механизмов, приводящих к созданию таких центров, а также с технологической точки зрения, особенно при учете того, что наряду с NV дефектами в спеченном ДНА также присутствуют одиночные атомы азота N^0 примерно в таких же концентрациях. Более того, исследования показали, что микроразмерные агрегаты представляют собой ориентированные системы, обладающие свойствами объемных кристаллов, в которых обнаружены двойники. Предварительные эксперименты показали наличие интенсивной люминесценции, характерной для NV дефектов, экспериментальные результаты по оптическим исследованиям будут опубликованы отдельно.

Работа поддержана Министерством науки и образования РФ, Государственный контракт 02.740.11.0108 и программами РАН “Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника”, “Поддержка инноваций и разработок”, “Фундаментальные исследования нанотехнологий и наноматериалов”, “Квантовая физика конденсированных сред”, а также грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 09-02-01409 и # 09-02-00730.

1. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz et al., Science **47**, 2012 (1997); A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **47**, 331 (1975).
2. J. Wrachtrup and F. Jelezko, J. Phys.: Condens. Matter **18**, S807 (2006).
3. G. Davies and M. F. Hamer, Proc. R. Soc. A 384 (1976).
4. J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges et al., Nature **455**, 644 (2008).
5. J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress et al., Nature Phys. **4**, 810 (2008).
6. S. Steinert, F. Dolde, P. Neumann et al., Rev. Sci. Instrum. **81**, 043705 (2010).
7. C. Kurtsiefer, S. Mayer et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 290 (2000).
8. Y.-R. Chang, H.-Y. Lee et al., Nature Nanotech. **3**, 284 (2008).
9. T. D. Ladd, F. Jelezko et al., Nature **464**, 45 (2010).
10. P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques et al., New Journal of Physics **11**, 013017 (2009).
11. I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner et al., Small **6**, 687 (2010).
12. J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau et al., Nano Lett. **7**, 3433 (2007).
13. C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo et al., Nano Lett. **9**, 3055 (2009).
14. B. R. Smith, D. W. Inglis, B. Sandnes et al., Small **5**, 1649 (2009).
15. C. Bradac, T. Gaebel et al., Nature Nanotech. (2010) advance online publication (doi: 10.1038/nnano.2010.56).
16. A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul', and M. A. Yagovkina, Patent RU Number 2322389 Priority date October 13, (2006).
17. S. V. Kidalov, F. M. Shakhov, and A. Ya. Vul', Diamond Relat. Mater. **16**, 2063 (2007).
18. S. V. Kidalov, F. M. Shakhov, A. Ya. Vul', and A. N. Ozerin, Diamond Relat. Mater., advanced online publication (doi: 0.1016/j.diamond.2010.03.004) (2010).
19. J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978).
20. A. S. Barnard and M. Sternberg, Diamond and Related Materials **16**, 2078 (2007).
21. A. A. Soltamova, I. V. Ilyin, P. G. Baranov et al., Physica B: Cond. Matt. **404**, 4518 (2009).
22. M. V. Baidakova and A. Ya. Vul', J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6300-311 (2007).
23. A. I. Shames, A. M. Panich, W. Kempinski et al., J. Phys. Chem. Solids **63**, 1993 (2002).
24. C. A. J. Ammerlaan, *Paramagnetic centers in diamond*, Landold-Boernstein New Series, Ed. M. Schulz, Vol.III/ /41A2a, Springer (2001), p. 6.
25. П. Г. Баранов, И. В. Ильин, А. А. Солтамова и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 473 (2009).