

07.4;09.1

Методы диагностики локальных напряжений/деформаций в алмазе при комнатной температуре на основе оптического детектирования магнитного резонанса NV-дефектов

© Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, А.П. Бундакова, М.В. Музафарова, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: marina.muzafarova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2022 г.

В окончательной редакции 11 октября 2022 г.

Принято к публикации 7 ноября 2022 г.

Предложен метод диагностики локальных напряжений/деформаций в алмазе при комнатной температуре на основе оптического детектирования магнитного резонанса NV-дефектов в нулевом магнитном поле с применением низкочастотной модуляции мощности СВЧ.

Ключевые слова: NV-дефект, алмаз, оптически детектируемый магнитный резонанс.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54058.19391

После открытия уникальных излучающих свойств NV-дефектов в алмазе, позволяющих оптически детектировать магнитный резонанс в основном состоянии NV-дефектов при комнатной температуре вплоть до регистрации магнитного резонанса на единичных дефектах [1,2], появилась возможность абсолютной миниатюризации элементной базы микро- и оптоэлектроники (до устройств на основе единичного дефекта). NV-дефекты применяются в магнитометрии, термометрии, пьезометрии, квантовой оптике, биомедицине, а также для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов и одиночных фотонов. Чтобы оптимизировать измерения, необходима информация о напряжениях и связанных с ними локальных деформациях вблизи NV-дефекта, что также позволит минимизировать эти напряжения/деформации.

Отдельный NV-дефект (рис. 1, *a*) представляет собой вакансию углерода (*V*), в ближайшей координационной сфере которой один из четырех атомов углерода заменен атомом азота. Сигнал оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) NV-центра в основном состоянии 3A_2 ($S = 1$) в нулевом магнитном поле описывается стандартным спиновым гамильтонианом [2]:

$$\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2).$$

В условиях отсутствия напряжений/деформаций в алмазе параметр $D = 2870$ МГц при комнатной температуре; параметр $E = 0$ (рис. 1, *a*). Наличие напряжений в кристалле алмаза или алмазной структуре приводит к изменению величин параметров D и E , при этом напряжения вносят значительную относительную вариацию в параметр D , тогда как изменения E носят абсолютный характер, так как отсчитываются от нулевого значения E . При деформации кристалла, нарушающей тригональную симметрию центра, вырождение подуровней $M_s = \pm 1$ снимается с дальнейшим расщеплением,

зависящим от напряжения (деформации), которое обозначено на рис. 1, *a* как $\Delta = 2E$ [МГц].

ОДМР NV-дефектов как метод измерения напряжений использовался в условиях внешнего гидростатического давления до 60 ГПа [3], а также для измерения деформационной связи спина NV-дефекта с алмазным механическим осциллятором [4] и связи деформации, вызванной механическим движением алмазного кантилевера, со спиновыми свойствами встроенного в кантилевер NV-дефекта [5]. В результате были получены величины изменения параметра D , характеризующего напряжение вдоль тригональной оси симметрии для NV-дефекта, $dD(P)/dP = 14.58$ МГц/ГПа и оценен усредненный градиент напряжения $d(\Delta = 2E)(P)/dP \approx 35$ МГц/ГПа, обусловленный отклонением кристаллического поля от тригонального поля под действием локальных напряжений/деформаций. В работах [4,5] имеется некоторое расхождение в данных по градиентам напряжений. При этом все параметры получены под внешним давлением и не отражают собственные напряжения/деформации, возникающие в окружении NV-дефекта. В работе [3] нет данных о влиянии поперечной деформации на параметр $\Delta = 2E$.

Визуализация деформаций в поликристаллическом алмазе с использованием ОДМР NV-дефектов была продемонстрирована в работе [6]. В [7] метод ОДМР использовался для измерения деформации непосредственно на месте изготовления алмазных фотонных структур с использованием собственных NV-центров.

Метод локальной диагностики напряжений/деформаций в алмазе вблизи NV-дефекта при комнатной температуре и выше комнатной вплоть до температуры 300°C основан на использовании ОДМР NV-дефектов в нулевом магнитном поле. На рис. 1, *b* приведены сигналы ОДМР NV-дефектов в алмазе, зарегистрированные в серии контрольных образцов алмазов и наноалмазов (с разными концентрациями азота и NV-дефектов), в

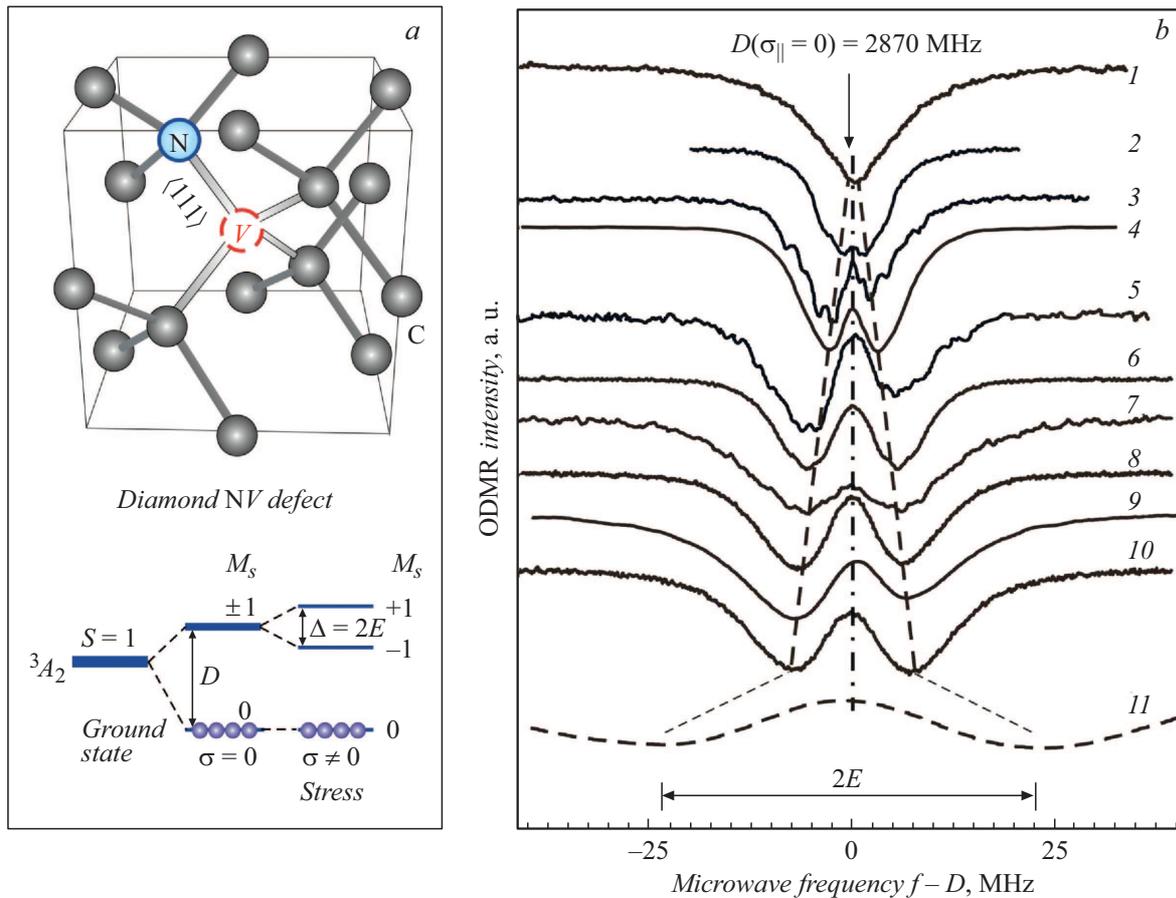


Рис. 1. *a* — структура NV-дефекта. NV-дефект находится в отрицательно заряженном состоянии NV^- и характеризуется электронным спином $S = 1$. Внизу показана тонкая структура спиновых уровней NV-центра в основном состоянии 3A_2 в нулевом магнитном поле с расщеплением $D = 2870$ МГц в отсутствие напряжений/деформаций и в присутствии нетригональной деформации с расщеплением между уровнями $M_s = +1$ и -1 , зависящим от напряжения/деформации, которое обозначено $\Delta = 2E$. *b* — сигналы ОДМР NV-дефектов в алмазе, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле в серии контрольных образцов алмазов и наноалмазов (с разными концентрациями азота и NV-дефектов), в которые NV-дефекты были введены различными методами. Пояснения в тексте.

которые NV-дефекты были введены различными методами. Сигнал *1* соответствует образцу, полученному методом CVD (chemical vapor deposition), < 1 ppm N, NV-дефекты созданы путем имплантации азота с последующим отжигом; *2* — образцу, выращенному при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ), концентрация азота изменяется в интервале ~ 1 – 100 ppm вдоль пластины алмаза, NV-дефекты созданы путем облучения электронами с последующим отжигом, ОДМР зарегистрирован в области кристалла с минимальной концентрацией азота; *3* — природному алмазу типа Па, < 1 ppm N, NV-дефекты созданы путем облучения нейтронами с дозой $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ с последующим отжигом; *4* — природному алмазу без облучения; *5* — образцу, выращенному методом НРНТ, ~ 200 ppm N, NV-дефекты созданы путем имплантации азота с последующим отжигом; *6* — образцу, выращенному методом НРНТ, ~ 100 ppm N, NV-дефекты созданы путем облучения нейтронами с последующим отжигом;

7 — поликристаллическому наноалмазу (не облучался и не отжигался); *8* — Element-6, НРНТ, ~ 100 ppm N, NV-дефекты созданы путем облучения протонами с последующим отжигом; *9* — коммерческому нанокристаллу (300 nm), 100–120 ppm N, 3 ppm NV; *10* — наноалмазам, спеченным в условиях НРНТ, облучению не подвергались, в образце зарегистрирована высокая концентрация NV-дефектов (~ 50 ppm) и концентрация замещающего азота (по данным ЭПР) до 500 ppm (детали приведены в [8]); *11* — детонационному наноалмазу диаметром 5 nm с одиночными NV-дефектами (по данным работы [9]).

Видно изменение расщепления центральной линии ОДМР $\Delta = 2E$ в разных образцах, обусловленное локальными напряжениями/деформациями вблизи NV-дефекта. Мы вводим две предельные величины внутренних локальных напряжений/деформаций в кристалле алмаза.

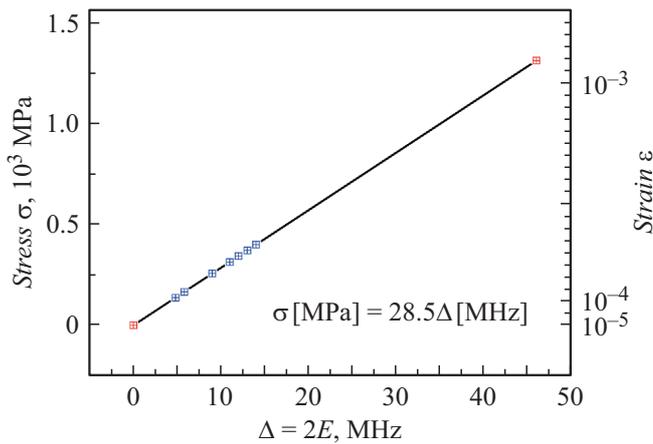


Рис. 2. Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ϵ от величины расщепления $\Delta = 2E$ между уровнями $M_s = +1$ и -1 . Линией показана формула для этой зависимости $\sigma \text{ [MPa]} = 28.5\Delta \text{ [MHz]}$, позволяющая определять напряжения/деформации в области расположения NV-центра.

1. В качестве нулевой точки отсчета берется параметр спинового гамильтониана $E = 0$ для идеальной структуры, в которой отсутствуют напряжения.

2. За максимальную предельную точку берется расщепление между уровнями $M_s = -1$ и $+1$, равное $\Delta = 2E = 46 \text{ MHz}$ в детонационном наноалмазе диаметром $\sim 5 \text{ nm}$ и являющееся, насколько нам известно, максимальным расщеплением, зарегистрированным для внутренних локальных напряжений/деформаций в алмазе в месте расположения NV-дефекта. Это расщепление было измерено в работе [9].

Как видно из рис. 1, *b*, все величины расщеплений $\Delta = 2E$ находятся в интервале предложенных нами двух предельных величин: 0 и 46 MHz. По значениям $\Delta = 2E$ в каждом контрольном образце определяются напряжения $\sigma \text{ [MPa]}$ и пропорциональная напряжению относительная деформация ϵ в соответствии с формулой $E_{diam} = \sigma/\epsilon$, где Модуль Юнга для алмаза $E_{diam} = 1200 \text{ GPa}$.

Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ϵ от величины $\Delta = 2E$ представлена на рис. 2. На рис. 3 показаны сигналы ОДМР (1 и 2) в двух областях, выделяемых сфокусированным лазерным излучением в алмазе, выращенном при высоком давлении и высокой температуре с концентрацией азота, изменяющейся в интервале $\sim 10\text{--}100 \text{ ppm}$ вдоль пластины, облученном электронами с последующим отжигом. Концентрация N и NV-дефектов условно показана серым цветом, плотность которого отражает эту концентрацию. Для сравнения кривой 3 представлен сигнал ОДМР в кристалле природного алмаза, где проявляется сверхтонкая структура (СТС) для ^{14}N , входящего в состав NV-дефекта, в виде трех линий с расщеплением $\sim 2 \text{ MHz}$, служащих естественным масштабом. СТС с

тем же расщеплением $\sim 2 \text{ MHz}$, которое не зависит от расщепления $\Delta = 2E$, также видна в спектре ОДМР NV-дефектов, локализованных в точке наименьшей концентрации азота (спектр 1). При этом регистрируется минимальное расщепление $\Delta = 2E$. Интенсивность фотолюминесценции и соответственно сигнала ОДМР примерно в 500 раз меньше интенсивности сигнала в наиболее темной части образца (спектр 2 на рис. 3) с максимальной концентрацией азота.

Для более точного определения E необходимо разложить спектр ОДМР на две линии с расщеплением $\Delta = 2E$. Штриховыми линиями показаны результаты такого разложения. Получаем 5.4 MHz для расстояния между максимумами в экспериментальном спектре и 6.3 MHz как результат разложения, т.е. в среднем расщепление $\Delta = 2E = 5.85 \pm 0.45 \text{ MHz}$. Магнитное поле Земли приводит к уширению линии ОДМР в пределах 1 MHz, что не оказывает большого влияния на результаты измерения, поскольку расщепление СТС из-за взаимодействия с азотом ^{14}N внутри NV-центра также приводит к уширению линии ОДМР. Однако в прецизионных измерениях малых величин расщепления $\Delta = 2E$

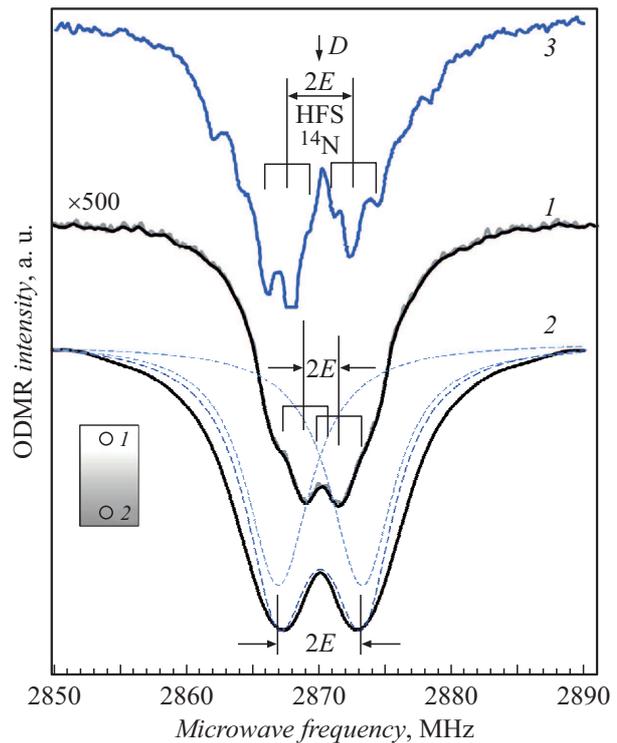


Рис. 3. Сигналы ОДМР в двух выделяемых сфокусированным лазерным излучением областях кристалла алмаза с изменяющейся концентрацией азота вдоль пластины алмаза (1, 2). Концентрация азота и NV-дефектов для двух рассмотренных областей условно показана серым цветом, плотность которого отражает эту концентрацию. Для сравнения кривой 3 представлен сигнал ОДМР в природном кристалле алмаза (спектр 4 на рис. 1, *b*), где проявляется СТС (hyperfine structure, HFS) для азота ^{14}N , входящего в состав NV-дефекта, в виде трех линий с расщеплением $\sim 2 \text{ MHz}$, служащих естественным масштабом.

(< 1 МГц) следует компенсировать внешнее магнитное поле с помощью катушек Гельмгольца, тогда можно сузить линии ОДМР и в результате установить более точное расщепление $\Delta = 2E$, как это показано на рис. 3.

В работе [3] получена градуировочная зависимость величины D от внешнего давления, при этом данные по воздействию внешних напряжений/деформаций на параметр E , т.е. напряжения/деформации в перпендикулярном направлении относительно тригональной оси NV-дефекта, не приведены. Этот недостаток также отмечен в [5]. Тем не менее в работе [3] приведены спектры ОДМР, в которых при больших гидростатических давлениях наблюдалось расщепление линии ОДМР из-за наличия неконтролируемой перпендикулярной составляющей напряжения/деформации. Так, при гидростатическом давлении 60.4 ГПа расщепление между спиновыми уровнями $M_s = -1$ и $+1$ $\Delta = 2E = 26$ МГц. В соответствии с градуировочной кривой на рис. 2 этому расщеплению соответствует напряжение $\sigma = 740$ МПа, относительная деформация $\varepsilon = 6.17 \cdot 10^{-4}$.

В заключение отметим, что в работе [9] измерено расщепление $D = 2880$ МГц, т.е. сдвиг по отношению к NV-дефекту в ненапряженном алмазе составляет +10 МГц и имеется локальное сжатие с напряжением 685 МПа. Мы можем также считать знак E положительным, т.е. имеется локальное сжатие в поперечной плоскости. Таким образом, полученная величина $\Delta = 2E = 46$ МГц соответствует напряжению сжатия $\sigma = 1310$ МПа, относительная деформация сжатия $\varepsilon = 1.09 \cdot 10^{-3}$.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-12-00216).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, *Science*, **276**, 2012 (1997). DOI: 10.1126/science.276.5321.2012
- [2] P.G. Baranov, H.-J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Magnetic resonance of semiconductors and their nanostructures: basic and advanced applications*. Springer Ser. in Materials Science (Springer-Verlag, Vienna, 2017), vol. 253.
- [3] M.W. Doherty, V.V. Struzhkin, D.A. Simpson, L.P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T.J. Karle, R.J. Hemley, N.B. Manson, L.C.L. Hollenberg, S. Prawer, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 047601 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601
- [4] J. Teissier, A. Barfuss, P. Appel, E. Neu, P. Maletinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 020503 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.020503
- [5] P. Ovartchaiyapong, K.W. Lee, B.A. Myers, A.C. Bleszynski Jayich, *Nature Commun.*, **5**, 4429 (2014). DOI: 10.1038/ncomms5429
- [6] M.E. Trusheim, D. Englund, *New J. Phys.*, **18**, 123023 (2016). DOI: 10.1088/1367-2630/aa5040
- [7] S. Knauer, J.P. Hadden, J.G. Rarity, *npj Quantum Information*, **6**, 50 (2020). DOI: 10.1038/s41534-020-0277-1
- [8] П.Г. Баранов, А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, А.А. Солтамова, Ф.М. Шахов, *Способ получения алмазной структуры с азотно-вакансионными дефектами*, патент РФ № 2448900 (приоритет изобретения 28.07.2010, зарегистрировано в Госреестре 27.04.2012).
- [9] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M.J. Sellars, J. Twamley, L.J. Brown, A.S. Barnard, T. Plakhotnik, A.V. Zvyagin, J.R. Rabeau, *Nature Nanotechnol.*, **5**, 345 (2010). <https://www.nature.com/articles/nnano.2010.56>