

Влияние радиационно-термической обработки на характеристики NV-центров в алмазе

© А.М. Скоморохов¹, Ю.А. Успенская¹, М.В. Учаев¹, А.С. Гурин¹, Д.Д. Крамущенко¹, Г.В. Мамин²,
П.А. Косач², В.Г. Винс³, А.П. Елисеев⁴, П.Г. Баранов¹, Р.А. Бабунц¹, С.Я. Килин⁵

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

³ ООО „ВЕЛМАН“,
Новосибирск, Россия

⁴ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

⁵ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

e-mail: roman.babunts@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 28.08.2026 г.

В окончательной редакции 09.09.2026 г.

Принята к публикации 16.09.2026 г.

Проведен анализ влияния дозы облучения электронами серии образцов алмаза, содержащих примерно одинаковую концентрацию азота, на характеристики NV-центров. Исследования проводились оптическими методами, в том числе методом оптически детектируемого магнитного резонанса в нулевом поле, а также методом электронного парамагнитного резонанса в X-диапазоне. В режиме детектирования электронного спинового эха измерены времена спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации. Доза облучения варьировалась от 10^{17} до $60 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$.

Ключевые слова: оптически детектируемый магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, фотолюминесценция, спиновое эхо, алмаз, NV-центр.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63937.10579-26

1. Введение

Спиновые центры окраски в алмазе, в особенности азотно-вакансионные (NV^-) центры, являются одними из наиболее исследуемых объектов в современной физике низкоразмерных структур. Важным свойством NV-центров является наличие механизма оптически индуцированного выстраивания населенностей спиновых подуровней, который обеспечивает поляризацию спиновой системы и открывает возможность применения этих дефектов в таких активно развивающихся областях, как высокочувствительная магнитометрия с наномасштабным пространственным разрешением и квантовая оптика, включая генерацию одиночных фотонов [1–9].

Эффективность формирования NV-центров определяется несколькими факторами: концентрацией донорного азота в исходном кристалле, дозой облучения частицами высоких энергий и режимом последующего отжига. Исследование постростовых зависимостей необходимо для синтеза алмазных структур с заданными квантовыми свойствами.

Оптическая накачка NV-центра ($\lambda = 532 \text{ nm}$) инициирует спин-селективную поляризацию основного триплетного состояния ^3A с нулевым расщеплением $D = 2.87 \text{ GHz}$. В результате населенность уровня $m_s = 0$

возрастает, тогда как состояния $m_s = \pm 1$ опустошаются с характерным временем порядка микросекунд. Резонансное СВЧ-возбуждение индуцирует переходы между спин-подуровнями основного состояния, что изменяет заселенность возбужденного триплетного ^3E и, следовательно, интенсивность флуоресценции. На этом эффекте и основывается регистрация оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) по изменению сигнала фотолюминесценции (ФЛ).

NV-центры в алмазе считаются наиболее перспективными для квантовых вычислений и сенсорики. Но при их применении следует учесть, что в решетке алмаза имеются четыре эквивалентных направления центра. Кроме того, интерес представляет только NV^- , в то время как NV^0 -центр дает вклад в ФЛ, но не в сигнал ОДМР. Уникальные свойства NV-центров позволяют применять их в магнитометрии, термометрии, для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов и одиночных фотонов. Фотолюминесценция NV-центров в алмазе лежит в удобном видимом диапазоне.

Примесные атомы азота (P1-центры) случайным образом распределены в решетке алмаза. При облучении электроны выбивают некоторые атомы углерода, создавая вакансии и междоузельные атомы. Отжиг при вы-

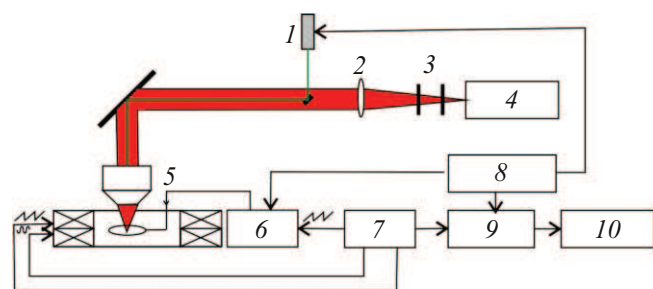


Рис. 1. Схема установки для измерения спектров ОДМР: 1 — лазер, 2 — линза, 3 — оптические фильтры ОС12 и НС10, 4 — фотоприемник, 5 — объектив, 6 — ВЧ-генератор, 7 — НЧ-генератор, 8 — формирователь импульсов, 9 — синхронный детектор, 10 — осциллограф.

сокой температуре позволяет вакансиям перемещаться по кристаллической решетке до захвата на P1-центрах, с образованием NV-центров [10–13].

Спектры ОДМР NV-центра в основном состоянии $^3A_2$ ($S = 1$) в нулевом магнитном поле описываются стандартным спиновым гамильтонианом в пренебрежении спином ядра:

$$\hat{H} = D[\hat{S}_Z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2),$$

где $S = 1$, D и E — константы, описывающие расщепление в нулевом поле.

При отсутствии напряжений в образце алмаза параметр $E = 0$, параметр $D = 2870$ МГц (при комнатной температуре [14,15]). Напряжения в кристалле алмаза приводят к образованию суперпозиции уровней $m_s = +1$ и -1 в нулевом магнитном поле и, соответственно, к изменению параметра E [15–19].

2. Методика эксперимента

Восемь образцов, изготовленных из монокристаллической пластины алмаза, вырезанной в плоскости (111), синтезированного в системе Fe–Co–C, были исследованы оптическими методами, в том числе методом ОДМР в нулевом поле, а также методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в X-диапазоне. NV-центры формировались облучением на линейном ускорителе электронов с энергией 3 МэВ при дозах от 10^{17} до $60 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ с последующим отжигом при 1200°C в вакууме в течение двух часов. Исходная концентрация азота в образцах #1 и #2 была примерно 60 и 80 ppm соответственно, у остальных — 95 ppm. Пластина изготовлена скалыванием грани алмаза, выращенного при высоком давлении и высокой температуре (НРПТ). Основные параметры исследуемых образцов алмаза представлены в табл. 1.

Эксперименты по импульсному ОДМР были выполнены на установке (рис. 1), которая позволяет проводить радиоспектроскопические измерения на парамагнитных

центрах алмаза. При исследовании NV-центров в алмазе регистрировалась интенсивность люминесценции с модуляцией мощности СВЧ-поля, которая подавалась на образец при помощи планарной антенны [20]. Оптическая схема установки состоит из канала возбуждения (на длине волны 532 nm) и регистрации ФЛ.

Сигналы ФЛ регистрировались как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Концентрация азота (P1-центров) серии образцов была достаточно большой, так что спектры ЭПР и ОДМР всех образцов легко регистрировались. Управление установкой при измерениях в импульсном режиме осуществляется формирователем импульсов [21].

Часть измерений проводилась на спектрометре ЭПР Elexsys 580/680 Bruker, работающем в X- и W-диапазонах частот (9.5 и 95 GHz) в стационарном и импульсном режимах. Времена релаксации измерялись при комнатной температуре в X-диапазоне с использованием импульсных последовательностей Хана [22,23] ($\pi/2 - \tau_0 + \Delta\tau - \pi - \tau_0 + \Delta\tau$ — электронное спиновое эхо (ЭСЭ)) и последовательности инверсии-восстановления ($\pi - T_0 + \Delta T - \pi/2 - \tau - \pi - \tau$ — ЭСЭ), где длительности импульсов $\pi/2$ и π равны 16 и 32 ns соответственно, τ_0 — 500 ns, $\Delta\tau$ — 64 ns, T_0 — 5 us, ΔT — 10 us.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены зависимости концентраций P1- и NV-центров от дозы облучения. При увеличении флюенса электронов увеличивается количество вакансий, что при одинаковых условиях отжига приводит к уменьшению числа P1-центров, увеличивая одновременно количество NV-центров. Первые два образца имели отличную концентрацию P1-центров, поэтому

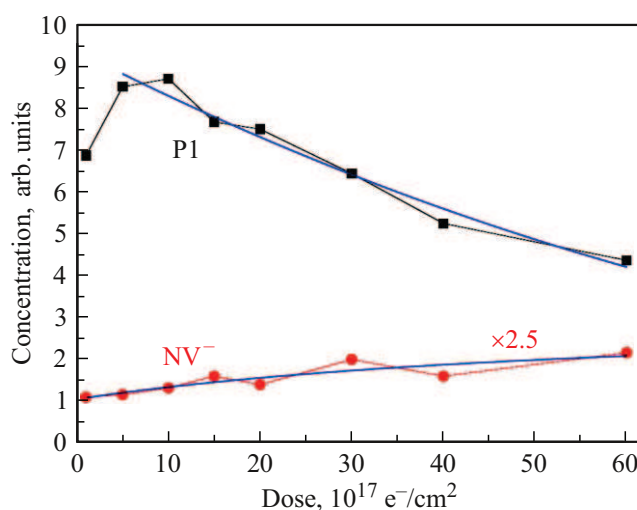


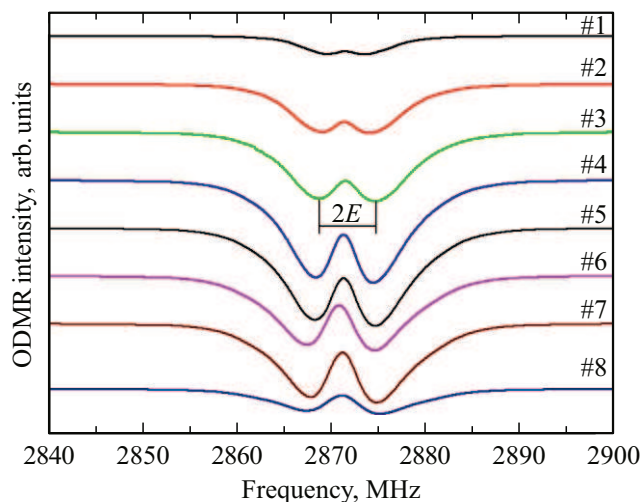
Рис. 2. Зависимость концентраций P1- и NV-центров от дозы облучения по интенсивности спектров ЭПР. Аппроксимация (синим цветом) приведена для удобства восприятия.

Таблица 1. Параметры исследуемых алмазных образцов

Образец	Толщина, mm	Доза, V $1 \text{ V} = 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$	[Nc], ppm	Край пропускания λ , nm
#1	0.42	1	60 ± 5	290
#2	0.42	5	80 ± 6	300
#3	0.45	10	95 ± 8	325
#4	0.44	15	95 ± 8	315
#5	0.44	20	95 ± 8	315
#6	0.46	30	95 ± 8	315
#7	0.42	40	95 ± 8	315
#8	0.43	60	95 ± 8	315

Таблица 2. Времена спин-решеточной релаксации T_1 алмазных образцов серии #1–#8

Образец	T_1 , ms
#1	10.61
#2	10.22
#3	10.18
#4	9.83
#5	8.98
#6	7.4
#7	10.5
#8	10.08

**Рис. 3.** Спектры ОДМР серии образцов #1–#8 при 300 К.

соответствующие им первые две точки не ложатся на монотонную зависимость.

Из спектров ОДМР в нулевом магнитном поле (рис. 3) получены значения напряжений в кристаллах от дозы облучения по методике, описанной в [24]. При деформации кристалла, нарушающей симметрию центра, вырождение подуровней $m_S = \pm 1$ снимается с дальнейшим расщеплением, равным $2E$, зависящим от напряжения. Параметр $2E$ возрастает с 4 МГц при минимальной

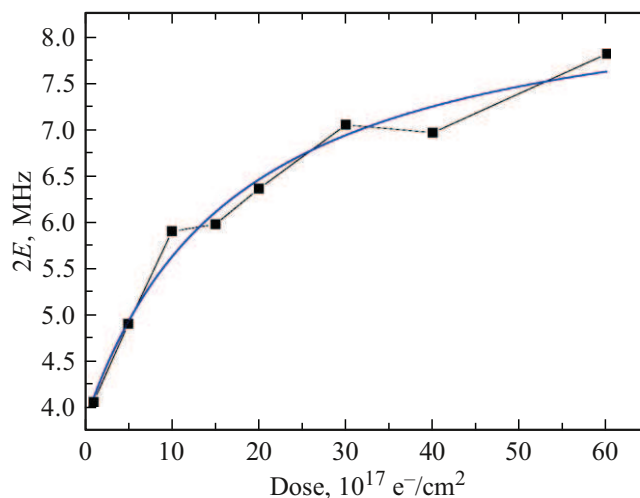
дозе до 7.8 МГц при дозе $60 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ (рис. 4), что отражает рост радиационно-индуцированных напряжений в кристаллической решётке. Очевидно, поток электронов, выбивающий атомы углерода из узлов, нарушает упорядоченную геометрическую структуру кристаллической решетки алмаза, создавая напряжения.

Измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 (табл. 2) были выполнены с помощью импульсного ОДМР в магнитном поле $\sim 50 \text{ G}$ на частоте $\sim 2780 \text{ MHz}$.

Время спин-решеточной релаксации T_1 было получено путем аппроксимации кривой восстановления ФЛ экспонентой. Экспериментально установлено, что время спин-решеточной релаксации T_1 для всей исследуемой серии образцов составляет порядка 10 ms. Высокие значения T_1 свидетельствуют о малом вкладе фононных процессов в потерю фазовой когерентности спинового состояния даже при $T = 300 \text{ K}$. Динамика спиновой системы целиком определяется внутренними магнитными и электронными взаимодействиями в кристаллической решетке.

Были измерены также времена спин-спиновой релаксации T_2 всего ряда образцов. На рис. 5 приведена зависимость времени релаксации T_2 (в условиях непрерывной оптической подсветки) от дозы электронного облучения. Обнаружено, что варьирование параметров облучения алмазов оказывает нелинейное влияние на образование точечных дефектов. При минимальной дозе облучения (1 V, образец #1) время релаксации составляет порядка $6 \mu\text{s}$. С увеличением дозы до 5 V и выше происходит резкое двукратное падение времени релаксации до $3 \mu\text{s}$. В диапазоне доз от 5 до 60 V (образцы #2–#8) наблюдается плато, где время релаксации находится на уровне $3 \mu\text{s}$ и перестает зависеть от интегрального флюенса электронов.

Такой характер зависимости наглядно отражает специфику формирования дефектной среды алмаза. При начальной дозе (1 V) концентрация генерируемых ва-

**Рис. 4.** Зависимость расщепления $2E$ линии ОДМР от дозы облучения. Аппроксимация (синим цветом) приведена для удобства восприятия.

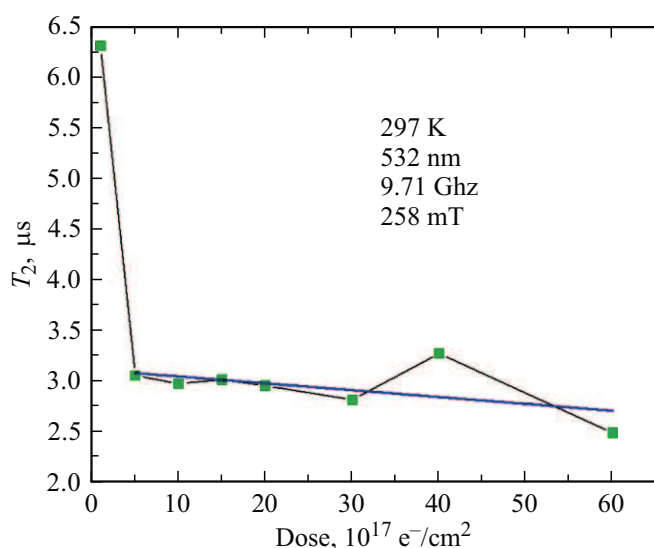


Рис. 5. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_2 . Аппроксимация (синим цветом) приведена для удобства восприятия.

кансий, мигрирующих при отжиге к азоту, относительно мала. Это обеспечивает умеренную плотность NV-центров и сохранение времени релаксации на уровне $6 \mu\text{s}$. Насыщение при дозах $\geq 5 \text{ V}$ указывает на достижение критической плотности дефектов, при которой дальнейшее радиационное воздействие уже не изменяет расстояние между дефектами. В этой области доминирующим механизмом дефазировки становится спин-спиновое взаимодействие. Оно протекает между самими NV-центрами и с участием сопутствующих парамагнитных радиационных дефектов. Возможным дополнительным фактором, формирующим плато в $3 \mu\text{s}$, является фотоиндуцированная флуктуация зарядовых состояний ($\text{NV}^- \leftrightarrow \text{NV}^0$) под действием непрерывной лазерной накачки. Динамическая перезарядка дефектов в условиях высокой плотности радиационных центров фиксирует скорость дефазировки, делая её нечувствительной к последующему росту дозы облучения.

Полученные значения времен релаксации и общий характер их зависимости от флюенса хорошо согласуются с известными литературными данными для аналогичных систем NV-центров в алмазах при комнатной температуре [25]. Это подтверждает стандартную природу спин-спиновых взаимодействий в исследуемых кристаллах без проявления нетипичных каналов деградации спиновой памяти.

Таким образом, показано как постобработка (радиационно-термическая обработка) влияет на напряжения в кристалле алмаза, динамические характеристики образовавшихся спиновых систем оценивались по результатам измерений времен спиновой релаксации при комнатной температуре. Установлено увеличение параметра $2E$, указывающее на рост локальных напряжений.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Юлии Доценко за помощь в проведении экспериментов.

Финансирование работы

Данная работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2024-556).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg. *Phys. Rep.*, **528** (1), 1 (2013). DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001
- [2] R.A. Babunts, I.D. Breev, D.D. Kramushchenko, A.P. Bundakova, M.V. Muzafarova, A. N. Anisimov, P.G. Baranov. *J. Appl. Phys.*, **132**, 175705 (2022). DOI: 10.1063/5.0107019
- [3] J. Wrachtrup, F. Jelezko. *J. Phys. :Condens. Mat.*, **18** (21), 807 (2006). DOI: 10.48550/arXiv.quant-ph/0510152
- [4] L. Childress, M.V. Gurudev Dutt, J.M. Taylor, A.S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P.R. Hemmer, M.D. Lukin. *Science*, **314**, 281 (2006). DOI: 10.1126/science.1131871
- [5] D.D. Awschalom, R. Epstein, R. Hanson. *Sci. Am.*, **297** (4), 84 (2007). DOI: 10.1038/scientificamerican1007-84
- [6] M.V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A.S. Zibrov, P.R. Hemmer, M.D. Lukin. *Science*, **316**, 1312 (2007). DOI: 10.1126/science.1139831
- [7] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, C.L. Degen. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **65**, 83 (2014). DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659
- [8] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. *Science*, **276** (5321), 2012 (1997). DOI: 10.1126/science.276.5321.2012
- [9] 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.K. Hollenberg, S. Prawer. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 047601 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601
- [10] P.G. Baranov, H.J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures* (Springer Series in Materials Science, Vienna, 2017) vol. 253. DOI: 10.1007/978-3-7091-1157-4
- [11] J.M. Smith, S. Meynell, A.C. Bleszynski Jayich, J. Meijer. *Nanophotonics*, **8** (11), 1889 (2019). DOI: 10.1515/nanoph-2019-0196
- [12] Y. Li, H. Li, T. Yi, C. Li, J. Wei. *Functional Diamond*, **5** (1), 2567286 (2025). DOI: 10.1080/26941112.2025.2567286
- [13] A. Abdelrahman, A. Zkria, T. Yoshitake. *Int. Exch. Innov. Conf. Engin. Sci.*, **9**, 417 (2023). DOI: 10.5109/7158033
- [14] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, A. Waxman, L.S. Bouchard, D. Budker. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 070801 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.070801
- [15] A. Jarmola, I. Fescenko, V.M. Acosta, M.W. Doherty, F.K. Fatemi, T. Ivanov, D. Budker, V.S. Malinovsky. *Phys. Rev. Res.*, **2**, 023094 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.023094

- [16] 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. Phys. Rev. Lett., **112** (4), 047601 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601
- [17] J. Teissier, A. Barfuss, P. Appel, E. Neu-Ruffing, P. Maletinsky. Phys. Rev. Lett., **113** (2), 020503 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.020503
- [18] P. Ovartchaiyapong, K.W. Lee, B.A. Myers, A.C. Bleszynski Jayich. Nature Comm., **5** (1), 4429 (2014). DOI: 10.1038/ncomms5429
- [19] 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, 27.04.2012.
- [20] K. Sasaki, Y. Monnai, S. Saijo, R. Fujita, H. Watanabe, J. Ishi-Hayase, K.M. Itoh, E. Abe. Rev. Sci. Instr., **87**, 053904 (2016). DOI: 10.1063/1.4952418
- [21] M.W. Doherty, V.M. Acosta, A. Jarmola, M.S.J. Barson, N.B. Manson, D. Budker, L.C.L. Hollenberg. Phys. Rev. B, **90**, 041201 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.041201
- [22] E.L. Hahn. Phys. Rev., **80** (4), 580 (1950). DOI: 10.1103/PhysRev.80.580
- [23] К.М. Салихов, А.Г. Семёнов, Ю.Д. Цветков. *Электронное спиновое эхо и его применение* (Наука, Новосибирск, 1976).
- [24] Р.А. Бабунц, А. С. Гурин, А.П. Бундакова, М.В. Музафарова, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов. Письма в ЖТФ, **49** (1), 43(2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54058.19391 [R.A. Babunts, A.S. Gurin, A.P. Bundakova, M.V. Muzafarova, A.N. Anisimov, P.G. Baranov. Tech. Phys. Lett., **49** (1), 40 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.01.55346.19391].
- [25] X. Chen, Ch. Qiu, Ya. Lu, G. Liu, D. Ruan, F. Zhang, G. Long. Phys. Rev. B, **108**, 174111 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevB.108.214514