

Краткие сообщения

Низкочастотные спектры ЭПР синтетического алмаза и наноалмаза типа Ib

Р. Вайшнорас, А. Кулбицкас

*Литовский эдурологический университет, факультет физики и химии,
ул. Студентов, 39, г. Вильнюс, ЛТ-08106, Литва*

М. Кобец, К. Дергачев, Е. Хацько

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАНУ
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 августа 2013 г.

Проведены низкочастотные резонансные исследования необлученных и облученных протонами монокристаллов алмаза и наноалмаза (порошок) типа Ib при температурах 300 и 150 К. Обнаружены спектры ЭПР, характерные для парамагнитных центров азота. Показано, что при облучении кристаллов синтетического алмаза протонами в спектрах ЭПР наблюдаются дополнительные линии, которые могут быть связаны с радиационным формированием азотно-вакансионных центров — NV-дефектов.

Проведено низькочастотні резонансні дослідження неопромінених та опромінених протонами монокристалів алмазу та наноалмазу (порошок) типу Ib при температурах 300 і 150 К. Виявлено спектри ЕПР, що характерні для парамагнітних центрів азоту. Показано, що при опроміненні кристалів синтетичного алмазу протонами в спектрах ЕПР спостерігаються додаткові лінії, які можуть бути пов'язані з радіаційним формуванням азотно-вакансійних центрів — NV-дефектов.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
33.35.+g Электронный резонанс и релаксация;
78.67.Bf Нанокристаллы, наночастицы и нанокластеры.

Ключевые слова: ЭПР спектры, алмаз, примеси, нанокристаллы и наночастицы.

Современная микроэлектроника требует развития новейших функциональных материалов. Среди всего многообразия материалов наиболее перспективными для высокотехнологичных областей микроэлектроники являются синтетические алмазы (монокристаллы) и наноалмазы (порошок, содержащий наноразмерные кристаллиты алмаза). Эти материалы способны работать в экстремальных условиях. В настоящее время исследование углеродных наноструктур — одно из фундаментальных направлений в физике наноматериалов.

Основной примесью в алмазе обычно являются атомы азота, которые занимают определенное положение в решетке кристалла. Различное положение примеси в решетке обуславливает различные типы дефектно-примесной структуры алмаза, например, Ia, Ib, IIa, IIb,

IaA, IaB и др. [1]. Существующие в форме одиночных примесных центров атомы азота, находящиеся в нейтральном зарядовом состоянии N^0 (C-дефект), замещают атомы углерода и создают эффективные парамагнитные центры различного типа. Они также могут образовывать обменно-связанные пары $(N^0-N^0)^+$ [2,3]. Дефектно-примесная структура алмаза зависит от скорости роста и времени облучения образца.

Особое место в исследовании занимают азотно-вакансионные дефекты алмаза и наноалмаза, представляющие собой атом азота и вакансию в соседних узлах кристаллической решетки, так называемые центры (N^0-V^-) (NV-дефекты) [4]. Ось симметрии такого центра в кристалле соединяет вакансию и атом азота вдоль направления [111]. Отрицательно заряженный

(N^0-V)-центр образует спиновую пару $S = 1$. Для этих центров удалось наблюдать магнитный резонанс при комнатной температуре [5].

Уникальные физические свойства NV-дефектов в алмазе могут быть использованы как устройства атомных масштабов для измерения магнитного момента, электрического поля или хранения одного кубита квантовой информации. Система, состоящая из (N^0-V)-центра и соседнего одиночного атома азота N^0 , может являться перспективной двухкубитной системой. Для создания NV-дефектов в монокристаллическом образце синтетического алмаза можно использовать облучение высокоэнергетическими электронами или протонами. При этом следует отметить, что для образцов наноалмаза существуют трудности получения NV-дефектов под действием облучения.

Для того чтобы обнаружить влияние радиационного воздействия на структурные свойства синтетических алмазов, были исследованы два монокристаллических образца алмаза типа Ib с характерными размерами $2,5 \times 3,5 \times 1$ мм до и после облучения. Направление [111] перпендикулярно плоскости пластинки. Один из образцов подвергался облучению протонами с энергией 9 МэВ в течение 15 мин. С помощью конфокальной и ТЕМ-микроскопии (пропускная микроскопия) мы проследили трансформацию поверхности образцов, которая продемонстрирована на рис. 1. На рис. 1(а) изображена поверхность образца до облучения, а на рис. 1(б) — после. Видно, что монокристалл синтетического алмаза до облучения имеет хорошую бездефектную поверхность, в то время как после облучения протонами на поверхности просматривается наличие большого количества дефектов. Мы предполагаем, что после прохождения высокоэнергетических протонов в облученном образце алмаза могут возникать NV-дефекты.

Цель данного краткого сообщения — сравнительное исследование спектров ЭПР необлученных и облученных протонами образцов синтетического алмаза и наноалмаза (тип Ib), чтобы попытаться обнаружить наличие дополнительного поглощения, обусловленного образованием NV-дефектов после облучения. Известно, что методика ЭПР — признанный метод, широко применяемый для исследования и классификации собственных и примесных дефектов в синтетических алмазах, образующихся как в процессе роста кристаллов, так и при облучении.

Спектральные исследования проводилась с помощью стандартного спектрометра «Bruker EMX EPR» 3-сантиметрового диапазона. Монокристаллические образцы исследовались на двух частотах 9,675 и 9,40 ГГц при двух температурах 300 и 150 К соответственно. Внешнее магнитное поле в случае монокристаллических образцов ориентировалось вдоль направления [111]. Измерение спектра ЭПР облученного порошка наноалмаза выполнено на частоте 9,40 ГГц при комнатной температуре.

На рис. 2 представлены два спектра ЭПР необлученного (сплошная линия) и облученного (пунктирная линия) монокристалла алмаза типа Ib при температуре 300 К (9,675 ГГц). Каждый спектр состоит из трех интенсивных линий поглощения, хорошо разрешаемых по магнитному полю. Центральные интенсивные линии связаны с поглощением на одиночном азоте в С-форме с g -фактором 2,003. Две боковые компоненты смещены эквидистантно от центральной и, согласно работе [6], обусловлены сверхтонким расщеплением $A = 31$ Гс. Кроме того, в спектрах ЭПР обнаружены слабоинтенсивные линии на расстоянии ± 16 Гс от центральной, которые могут быть обусловлены возбуждением обменно-связанных пар атомов азота (N^0-N^{0+}). Следует подчеркнуть единственное обнаруженное отличие: в

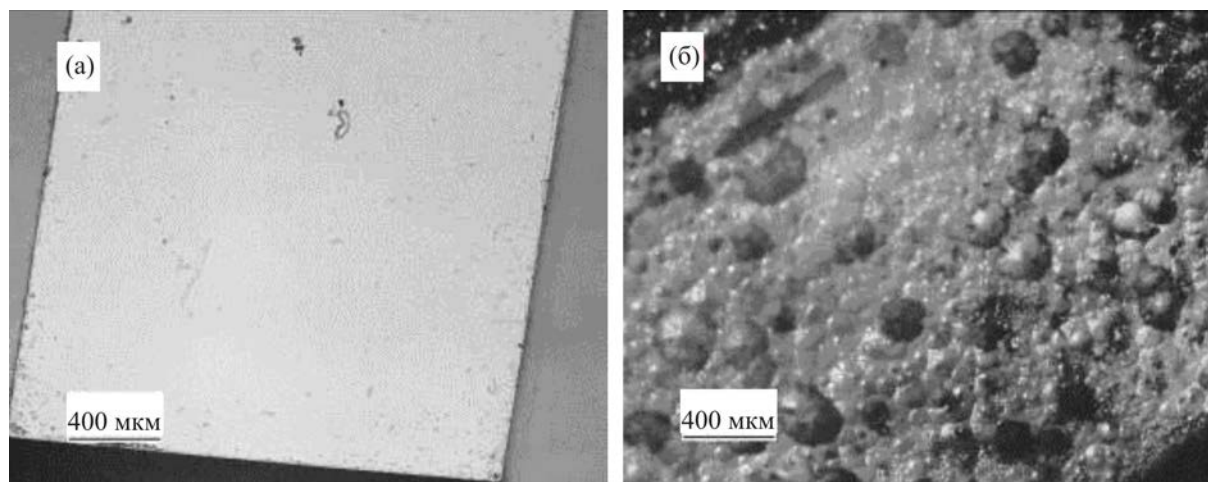


Рис. 1. Изображение поверхности монокристалла синтетического алмаза до (а) и после (б) облучения протонами с энергией 9 МэВ в течение 15 мин.

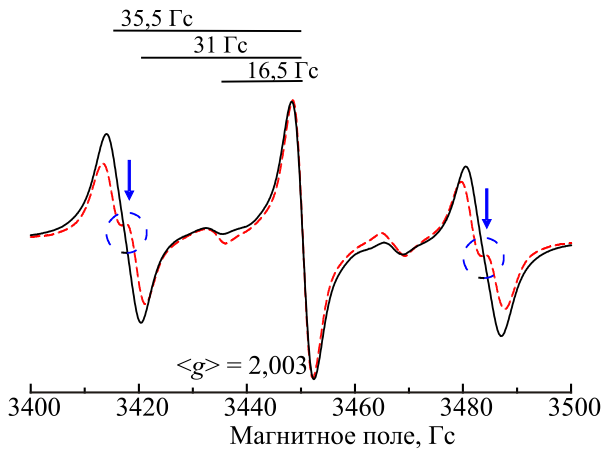


Рис. 2. Спектры ЭПР необлученного (сплошная линия) и облученного протонами (пунктирная линия) монокристалла алмаза типа Ib на частоте $\nu = 9,675$ ГГц при $T = 300$ К, $\mathbf{H} \parallel [111]$.

спектре облученного кристалла алмаза (см. выделенные области со стрелками) наблюдаются дополнительные линии поглощения слабой интенсивности, которые отсутствуют в спектре необлученного образца. По нашему мнению, эти линии могут принадлежать возбуждению на радиационных NV-дефектах.

На рис. 3 показаны спектры ЭПР необлученного (а) и облученного протонами (б) монокристалла алмаза типа Ib на частоте $\nu = 9,40$ ГГц при температуре 150 К. Небольшое изменение частоты и заметное изменение температуры существенно не повлияло на общий вид спектра. В спектре ЭПР наблюдается присутствие трех интенсивных линий, связанных с поглощением на одиночном азоте с неизменными спектральными характеристиками ($g = 2,003$, $A = 30$ Гс), а также слабоинтенсивные компоненты для обменно-связанных пар (сдвиг 15–17,8 Гс). Кроме того, в спектре обнаруживается присутствие ряда других интенсивных дополнительных линий, которые могут рассматриваться как возбуждения на одиночном центре азота в C-форме с другими константами сверхтонкого взаимодействия. На рис. 3(б) областями со стрелками показан дополнительный сигнал поглощения, наблюдаемый только после облучения кристалла протонами. Полевой сдвиг этого дополнительного сигнала от центральной линии составил 35,2 Гс, что полностью согласуется с предыдущим экспериментом при комнатной температуре (35,5 Гс). Обнаружение дополнительного сигнала после облучения кристалла протонами на другой серии образцов может служить доказательством образования и существования радиационных NV-дефектов.

Изучение резонансных свойств порошка облученного наноалмаза сопровождалось некоторыми трудностями интерпретации, связанными с заметным уширением резонансных линий. Вид спектра ЭПР облученного про-

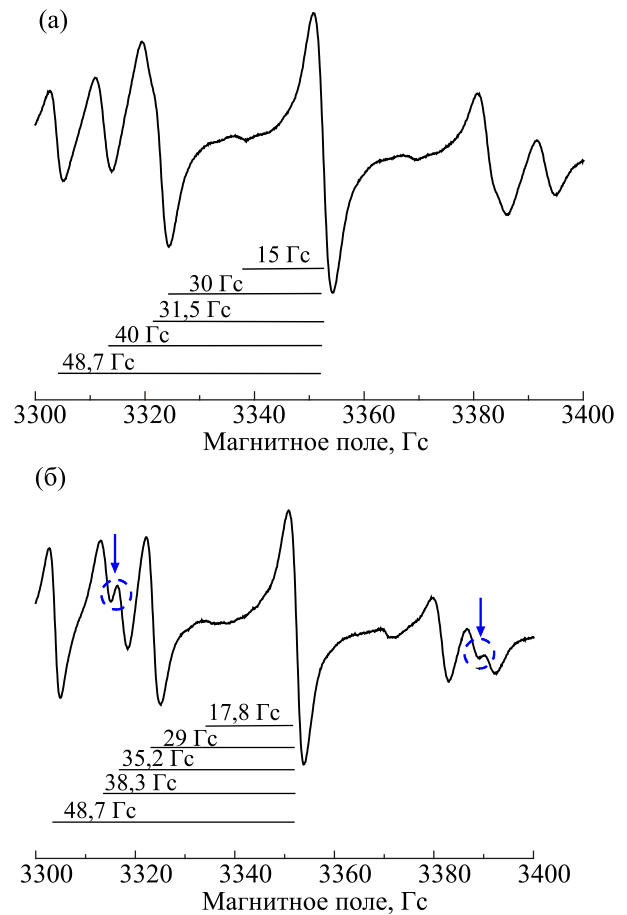


Рис. 3. Спектры ЭПР необлученного (а) и облученного протонами (б) монокристалла алмаза типа Ib на частоте $\nu = 9,40$ ГГц при $T = 150$ К, $\mathbf{H} \parallel [111]$.

тонами наноалмаза типа Ib на частоте $\nu = 9,40$ ГГц при $T = 300$ К показан на рис. 4. В спектре наблюдается та же центральная интенсивная линия с g -фактором 2,003 и пара ее спутников, слабо выраженные линии обменных пар. Кроме всех составляющих спектра, присущих монокристаллу, в порошке наноалмаза обнаружено несколько широких резонансных компонент, которые усложняют интерпретацию спектра. Наличие широких линий в спектре ЭПР порошка может быть связано с эффективными центрами на оборванных связях, образующихся на поверхности нанокристаллитов алмаза [7,8]. Наиболее вероятной особенностью, которая могла бы подтвердить присутствие NV-дефектов в наноалмазе, представляется резонансная линия, отстоящая на 40 Гс от центральной компоненты.

Таким образом, в работе обнаружены одиночные центры азота N^0 с $g = 2,003$ и сверхтонким расщеплением $A = 31$ Гс в синтетическом алмазе и наноалмазе (тип Ib), что согласуется с литературными данными. Дополнительно к азотным возбуждениям в алмазе типа Ib мы обнаружили новую линию поглощения, которая появляется в ЭПР спектрах только после облучения

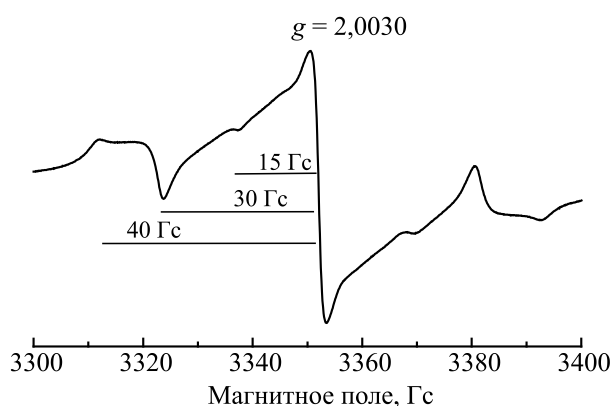


Рис. 4. Спектр ЭПР облученного протонами наноалмаза типа Ib на частоте $\nu = 9,40$ ГГц при $T = 300$ К.

образца протонами и, по нашему мнению, обусловлена возбуждением на NV-дефектах.

Работа частично поддержана украинско-литовскими проектами № М/344-2012 и № М/245-2013.

1. М.И. Самойлович, В.П. Бутузов, Г.Н. Безруков, *Сб. Синтетические алмазы* **2**(8), 34 (1970).
2. C.F.O. Graeff, C.E. Nebel, M. Stutzmann, A. Flöter, and R. Zachai, *J. Appl. Phys.* **81**, 234 (1997).
3. W.P. Messmer and G.D. Watkins, *Phys. Rev. B* **7**, 2568 (1973) and references therein.
4. J.H.N. Loubser and J.A. van Wyk, *Reports on Progress in Physics* **41**, 1201 (1978); D. Redman, S. Brown, R. Sands, and S. Rand, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3420 (1991).
5. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, *Science* **276**, 2012 (1997).

6. W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, and G.J. Lasher, *Phys. Rev.* **115**, 1546 (1959).
7. N.D. Samsonenko and E.V. Sobolev, *Pisma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **5**, 304 (1967) [*JETP Lett.* **5**, 250 (1967)].
8. A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, and A.Ya. Vul', *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1993 (2002).

The low-frequency EPR spectra of synthetic diamond and nanodiamond of type Ib

R. Vaisnoras, A. Kulbickas, M. Kobets, K. Dergachev, and E. Khatsko

The low-frequency resonance studies of unirradiated and proton irradiated single crystals of diamond and nanodiamond (powder) of type Ib have been carried out at two temperatures: 300 and 150 K. The EPR spectra characteristic of paramagnetic centers of nitrogen are observed. It is shown that on proton irradiation of the synthetic diamond crystals the EPR spectra display additional lines which is supposed to be due to the radiation formation of nitrogen-vacancy centers (NV defects).

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
33.35.+r Electron resonance and relaxation;
78.67.Bf Nanocrystals, nanoparticles, and nanoclusters;

Keywords: EPR spectra, diamond, impurities, nanocrystals and nanoparticles.