

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: 10.21883/0000000000

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]:

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

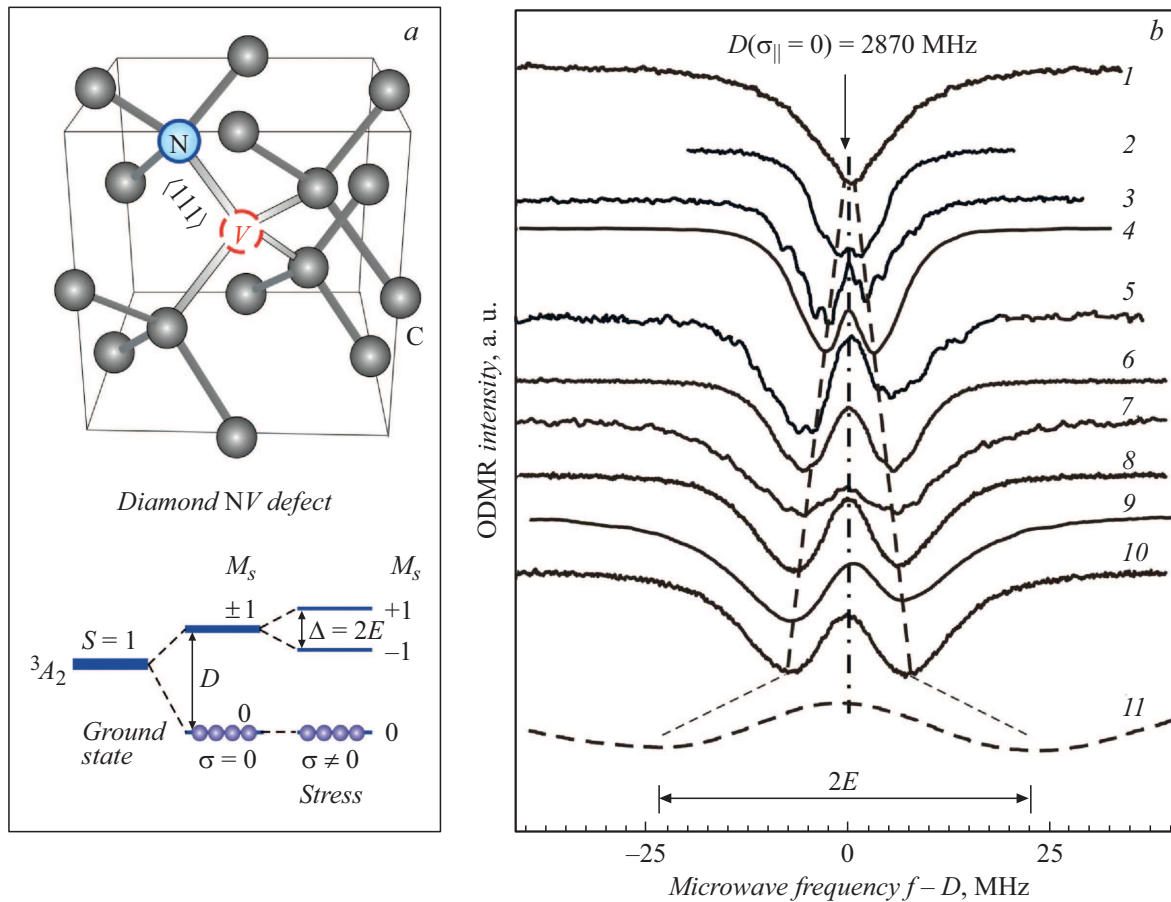
В условиях отсутствия напряжений/деформаций в алмазе параметр  $D = 2870$  МГц при комнатной температуре; параметр  $E = 0$  (рис. 1, *a*). Наличие напряжений в кристалле алмаза или алмазной структуре приводит к изменению величин параметров  $D$  и  $E$ , при этом напряжения вносят значительную относительную 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

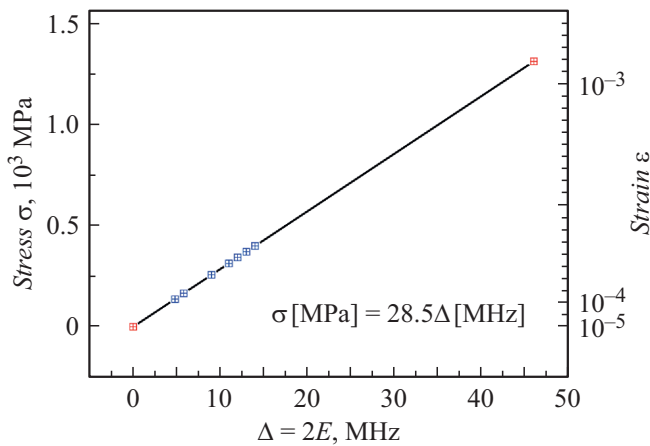


**Рис. 1.** *a* — структура NV-дефекта. NV-дефект находится в отрицательно заряженном состоянии  $NV^-$  и характеризуется электронным спином  $S = 1$ . Внизу показана тонкая структура спиновых уровней NV-центра в основном состоянии  $^3A_2$  в нулевом магнитном поле с расщеплением  $D = 2870$  МГц в 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  $\sim 1$ –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,  $\sim 200$  ppm N, NV-дефекты созданы путем имплантации азота с последующим отжигом; 6 — образцу, выращенному методом НРНТ,  $\sim 100$  ppm N, NV-дефекты созданы путем облучения нейтронами с последующим отжигом;

7 — поликристаллическому наноалмазу (не облучался и не отжигался); 8 — Element-6, НРНТ,  $\sim 100$  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 ( $\sim 50$  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  $\sigma$  и относительной деформации  $\epsilon$  от величины расщепления  $\Delta = 2E$  между уровнями  $M_s = +1$  и  $-1$ . Линией показана формула для этой зависимости  $\sigma$  [MPa]=28.5 $\Delta$  [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.

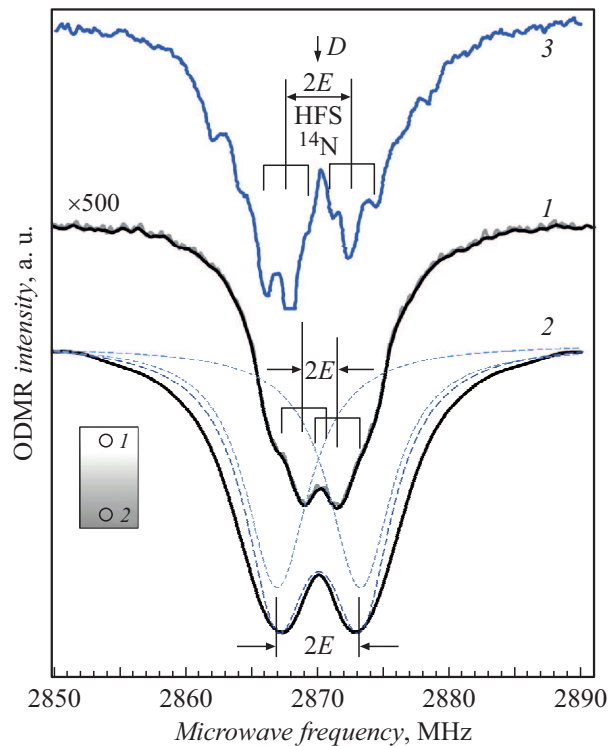
2. За максимальную предельную точку берется расщепление между уровнями  $M_s = -1$  и  $+1$ , равное  $\Delta = 2E = 46$  MHz в детонационном наноалмазе диаметром  $\sim 5$  nm и являющееся, насколько нам известно, максимальным расщеплением, зарегистрированным для внутренних локальных напряжений/деформаций 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  $\sigma$  [MPa] и пропорциональная напряжению относительная деформация  $\epsilon$  в соответствии с формулой  $E_{diam} = \sigma/\epsilon$ , где Модуль Юнга для алмаза  $E_{diam} = 1200$  GPa.

Градуировочная кривая зависимости напряжения  $\sigma$  и относительной деформации  $\epsilon$  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  $\sim 10-100$  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  $^{14}\text{N}$ , входящего в состав NV-дефекта, в виде трех линий с расщеплением  $\sim 2$  MHz, служащих естественным масштабом. СТС с

тем же расщеплением  $\sim 2$  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  $\Delta = 2E = 5.85 \pm 0.45$  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  $^{14}\text{N}$  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  $^{14}\text{N}$ , входящего в состав NV-дефекта, в виде трех линий с расщеплением  $\sim 2$  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>