

УДК 549.211 + 535.34

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНО-ВАКАНСИОННЫХ ЦЕНТРОВ NV⁻ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ АНАБАРА ПО ДАННЫМ ОДМР- И ФЛ-ТОМОГРАФИИ

© 2021 г. С. В. Титков^{1,*}, В. В. Яковлева², И. Д. Бреев², А. Н. Анисимов², П. Г. Баранов², А. И. Дорофеева¹, академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 19.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принято к публикации 26.10.2020 г.

Азотно-вакансионные центры NV⁻, представляющие значительный интерес для квантовой электроники, получают в структуре алмаза искусственно путем радиационного облучения и последующего отжига. В настоящей работе эти центры зарегистрированы в природных алмазах кубического габитуса типа IaA + Ib по физической классификации из промышленных россыпей р. Анабар (северо-восток Сибирской платформы) с использованием метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Путем сканирования сигналов ОДМР и фотолюминесценции (ФЛ) с субмикронным разрешением установлена локализация центров NV⁻ в плоскостях скольжения дислокаций {111}, разделенных расстояниями около 5 мкм. В разных кристаллах выявлены одна или две пересекающиеся системы таких плоскостей скольжения. В наибольших количествах эти дефекты образуются в периферических зонах кристаллов, содержащих повышенные количества одиночных изоморфных атомов азота в структуре. Полученные данные свидетельствуют об образовании центров NV⁻ в природных алмазах в процессе посткристаллизационной пластической деформации, т.е. по механизму, отличающемуся от широко используемого способа их искусственного получения.

Ключевые слова: природные алмазы, кубический габитус, тип IaA + Ib, центр NV⁻, ОДМР, ФЛ, пластическая деформация, спинтроника

DOI: 10.31857/S2686739721010242

Центр NV⁻ является одним из самых изученных дефектов в структуре алмаза с использованием современных спектроскопических методов [1–3]. Большой интерес к этому центру связан с возможностью управления его спиновыми состояниями, что позволяет использовать его в спинтронике для создания квантовых сенсоров магнитного, электрического и температурных полей, а также в качестве кубитов для квантового компьютера [3]. Центр NV⁻ в структуре алмаза образован атомом азота, замещающим углерод, и вакансии, расположенной в ближайшей структурной позиции (центр W15 согласно системе обозначений, принятых в ЭПР-спектроскопии алмазов). Он имеет отрицательный заряд. Центр проявляется в спектрах фотолюминесценции

(ФЛ) (бесфононная линия 637 нм, фононная полоса 690 нм) и в спектрах поглощения в видимой области [1]. При облучении светом с длиной волны 530–570 нм происходит оптически индуцированное выстраивание спиновых уровней с $S = 1$ с преимущественным заселением подуровня с $M_S = 0$, что позволяет изучать его с использованием метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [2, 3]. Практически все исследования центра NV⁻ были проведены в кристаллах алмаза, которые были подвергнуты искусственному радиационному облучению для генерации вакансий и последующему отжигу при температурах более 600°C, приводящему к присоединению вакансий к одиночным атомам азота в структуре (С-центры). Позднее этот центр был установлен в спектрах ФЛ относительно редких природных кристаллов алмаза, содержащих повышенные количества С-центров (тип IaA + Ib по физической классификации алмазов) [4–6].

В настоящей работе зарегистрированы спектры ОДМР центров NV⁻ в природных алмазах и проведено исследование их распределения в кристаллах с использованием ФЛ- и ОДМР-томогра-

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: titkov.sergey1965@gmail.com

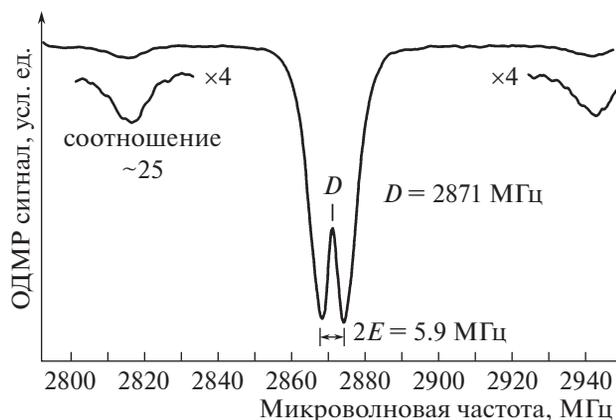


Рис. 1. Спектр ОДМР центров NV^- (W15) в природном пластически деформированном алмазе кубического габитуса при комнатной температуре.

фии, что позволило установить механизм образования данных центров. Изученные образцы ранее были детально охарактеризованы с использованием методов фотолюминесценции, оптической спектроскопии в УФ-видимой области, ЭПР-спектроскопии, ИК-микроспектроскопии и ионного микрозонда [4, 7–9]. Эти алмазы образованы кубическими секторами роста, имеют характерную желто-зеленую, желтую и оранжевую окраски и относятся к разновидности II по классификации Ю.Л. Орлова [10]. Они были добыты из богатейших активно разрабатываемых россыпей реки Анабар на северо-востоке Сибирской платформы, в которые они поступают из вулканогенно-осадочных пород [11].

Исследования были выполнены с использованием сконструированного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе ОДМР-спектрометра, оснащенного конфокальной оптической схемой (НТМДТ СИ) и пьезосканером [12]. Данный спектрометр позволяет регистрировать сигналы ОДМР и ФЛ в области $\sim 1 \text{ мкм}^3$ при комнатной температуре и проводить исследования распределения в объеме образца центров ФЛ и ОДМР с субмикронным пространственным разрешением. При проведении настоящих исследований ФЛ возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм. ОДМР регистрировался в области нуль-фононной линии 637 нм и полос фононных повторений центров NV^- . Были исследованы плоскопараллельные пластины, изготовленные из кристаллов алмаза массой 0.92–1.38 кар. Спектры ОДМР и ФЛ регистрировались вдоль профиля, проходящего через центр кристалла. Вдоль данного профиля в центральных и периферических участках кристалла было проведено сканирование сигналов ОДМР и ФЛ с записью карт распределения центров NV^- . Продольное сканирование было проведено на участках

площадью $50 \times 50 \text{ мкм}$, поперечное – на глубину 10 мкм.

В спектрах ОДМР природных алмазов центр NV^- (W15) проявляется в виде линии в области 2870 МГц (рис. 1), так же, как и в спектрах облученных и отожженных алмазов [2, 3].

Эта линия расщеплена на две компоненты, что обусловлено отклонением симметрии центра от аксиальной и воздействием локальных напряжений в кристалле. Спиновый гамильтониан, описывающий спектры ЭПР (ОДМР), имеет вид:

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{S} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2],$$

где μ_B – это магнетон Бора, $S = 1$, D и E – константы, описывающие расщепление в нулевом поле, g – изотропный g -фактор [3]. Наличие параметра E , не равного нулю, приводит к разной степени удаленности боковых полос от центра спектра. Параметр E напрямую связан с напряжениями в кристалле, что позволяет получать карту распределения напряжений в образце.

Кроме того, в изученных кристаллах наряду с центральной линией наблюдаются дополнительные боковые линии, которые связаны с наличием взаимодействия между центром NV^- (W15) и центром P1 (парамагнитный аналог центра C). Положение этих линий обусловлено сравнительно сильным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{14}N в центре P1. Отношения относительных интенсивностей центральных линий к боковым значительно отличаются в разных образцах.

Анализ распределения интенсивности сигналов ОДМР- и ФЛ-центров NV^- вдоль профиля, проходящего через центр пластины, показал, что они исключительно неравномерно распределены по объему кристалла. Их интенсивность значительно снижается в центре образца – примерно в 5 раз. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее с использованием метода ИК-микроспектроскопии данными о распределении азотных центров А (два атома азота в соседних позициях структуры) и центров С (одиночные атомы азота) [8]. В центре кристалла наблюдается высокое содержание только А-центров (465 ppm), которое затем существенно снижается к периферии кристалла. При этом в периферической зоне появляются С-центры. Поэтому образование центров NV^- происходило преимущественно в периферической зоне кристалла с повышенным содержанием центров С.

Сканирование участков образцов площадью $50 \times 50 \text{ мкм}$ выявило в периферических областях кристалла систему параллельных ярких полос, на которых интенсивность спектров ОДМР- и ФЛ-центров NV^- была особенно сильной. Расстояние между этими полосами составляет менее

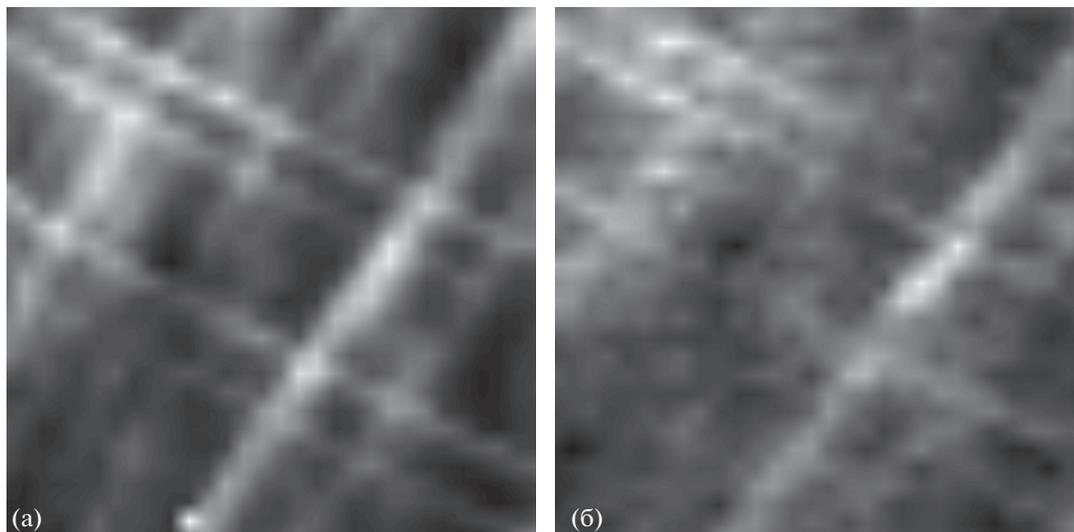


Рис. 2. Карты распределения интенсивности сигналов ФЛ (а) и ОДМР (б) центров NV⁻ в периферической зоне пластины, изготовленной из природного кубического алмаза. Размер изображений – 50 × 50 мкм.

5 мкм. В двух образцах наблюдались две пересекающиеся системы таких полос (рис. 2а, 2б), в одном – одна система. В центральных областях кристаллов такие полосы полностью отсутствуют. Эти полосы представляют собой плоскости скольжения дислокаций {111}, которые характерны для природных пластически деформированных алмазов [13]. В картинах аномального двупреломления изученных алмазов с этими полосами связаны размытые узоры типа татами (разрешение оптического микроскопа не позволяет выявить отдельные полосы).

Это отличает изученные алмазы от кристалла алмаза типа Ib-IaA из россыпей Зимими (Западно-Африканский кратон), в котором на основании анализа картин гиперспектральной ФЛ центры NV⁻ были выявлены в деформационных ламелях, наоборот, преимущественно в центральной области кристалла [6].

Как известно, при пластической деформации в структуре алмазов образуются самые различные точечные, линейные и объемные дефекты, в том числе вакансии, формирующиеся за счет неконсервативного движения деформационных дислокаций [14]. В результате присоединения вакансий к одиночным атомам азота, замещающим углерод, происходит образование центров NV⁻ в структуре природных алмазов.

Совсем другой тип пространственного распределения центров NV⁻ наблюдался ранее в кристаллах синтетических обработанных алмазов [15]. В них распределение этих центров отражает ростовую зональность в октаэдрических секторах роста.

Таким образом, можно заключить, что в природных алмазах образование центров NV⁻ происходит в результате естественной пластической деформации. Эти центры исключительно неравномерно распределены по объему кристаллов. С одной стороны, центры NV⁻ локализованы в деформационных плоскостях скольжения {111}, находящихся на расстоянии порядка 5 мкм друг от друга. С другой стороны, они сконцентрированы в зонах роста кристалла, для которых характерно повышенное содержание одиночных азотных дефектов С (N). Полученные данные могут быть использованы для разработки нового способа искусственной генерации центров NV⁻ в алмазах, представляющих практический интерес для создания квантового компьютера.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием по теме 0136-2018-0011 ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaitsev A.M.* Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer Verlag, 2001. 502 p.
2. *Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C., et al.* // Science. 1997. V. 276. P. 2012–2014.
3. *Baranov P.G., von Bargeleben H.J., Jelezko F., Wrachtrup J.* Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures. Wien: Springer-Verlag, 2017. 535 p.
4. *Зудина Н.Н., Тутков С.В., Сергеев А.М., Зудин Н.Г.* // Записки РМО. 2013. Ч. CXLII. № 4. С. 57–72.
5. *Hainschwang T., Fritsch E., Notari F., et al.* // Diamond Rel. Mat. 2013. V. 39. P. 27–40.

6. *Smit K.V., D'Haenens-Johansson U.F.S., Howell D., et al.* // *Mineral. Petrol.* 2018. V. 112. Iss. 1 Suppl. P. 243–257.
7. *Минеева Р.М., Зудина Н.Н., Титков С.В. и др.* // *ДАН.* 2013. Т. 448. № 6. С. 695–699.
8. *Титков С.В., Ширяев А.А., Зудина Н.Н. и др.* // *Геология и геофизика.* 2015. Т. 56. № 1–2. С. 455–466.
9. *Реутский В.Н., Ширяев А.А., Титков С.В. и др.* // *Геохимия.* 2017. № 11. С. 1–12.
10. *Орлов Ю.Л.* *Минералогия алмаза.* М.: Наука, 1984. 264 с.
11. *Граханов С.А., Шаталов В.И., Штыров В.А. и др.* *Россыпи алмазов России.* Новосибирск: “Гео”, 2007. 457 с.
12. *Бабунц Р.А., Музафарова М.В., Анисимов А.Н. и др.* // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. Вып. 12. С. 40–47.
13. *Wilks J., Wilks E.M.* *Properties and Applications of Diamond.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991. 525 p.
14. *Van Enckevort W.J.P., Visser E.P.* // *Philos. Mag.* B. 1990. V. 62. № 16. P. 597–614.
15. *Hull D., Bacon D.J.* *Introduction to Dislocations.* 5th Ed. Amsterdam et al.: Elsevier, 2011. 272 p.

DISTRIBUTION OF NITROGEN-VACANCY NV⁻ CENTERS IN CUBIC DIAMOND CRYSTALS FROM ANABAR PLACERS AS REVEALED BY ODMR- AND FL-TOMOGRAPHY

**S. V. Titkov^{a,#}, V. V. Yakovleva^b, I. D. Breev^b, A. N. Anisimov^b, P. G. Baranov^b,
A. I. Dorofeeva^b, and academician of the RAS N. S. Bortnikov^a**

^a *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Peterburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: titkov.sergey1965@gmail.com*

Nitrogen-vacancy NV⁻ centers, which are of considerable interest for quantum electronics, are artificially produced in the diamond structure by irradiation and subsequent annealing. In this work, these centers were registered in natural diamonds of cubic habit of type IaA + Ib according to physical classification from industrial placers of the Anabar river (northeast of the Siberian platform) using the method of optically detected magnetic resonance (ODMR). By scanning the ODMR and PL signals with a submicron resolution, it was established the localization of the NV⁻ centers in the dislocations {111} slip planes separated by distances of about 5 μm. In different crystals, one or two intersecting systems of such slip planes have been revealed. The largest amounts of these defects were found in the peripheral zones of crystals containing increased amounts of single isomorphic nitrogen atoms in the structure. The data obtained indicate the formation of NV⁻ centers in natural diamonds under postcrystallization plastic deformation, i.e. by a mechanism that differs from the widely used method of their artificial production.

Keywords: natural diamonds, cubic habit, type IaA + Ib, NV⁻ center, ODMR, PL, plastic deformation, spintronics