

Электронный спиновый резонанс $NV^{(-)}$ -центров в микрокристаллах синтетического флуоресцентного алмаза в условиях оптической спиновой поляризации

© В.Ю. Осипов¹, К.В. Богданов², А. Rampersaud³, К. Takai⁴, Y. Ishiguro⁵,
А.В. Баранов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Columbus Nanoworks Ltd., Columbus,
43212 Ohio, United States

⁴ Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, Koganei,
184-8584 Tokyo, Japan

⁵ Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University,
120-8551 Tokyo, Japan

e-mail: osipov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

В окончательной редакции 15.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) микрокристаллов синтетического алмаза с $NV^{(-)}$ -центрами. Показано, что в условиях облучения материала светом ксеноновой лампы при низких температурах ~ 100 К интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих „запрещенным“ ($\Delta m_s = 2$) и низкополевым разрешенным ($\Delta m_s = 1$) переходам, усиливаются в несколько раз, тогда как ЭПР сигналы от парамагнитного азота и примесного никеля в зарядовом состоянии -1 практически не изменяются. Это связано с изменением заселенности уровней основного триплетного состояния $NV^{(-)}$ -центра и оптической поляризацией спинов в состоянии $m_s = 0$ триплетного уровня.

Ключевые слова: азот-вакансионные центры, синтетический алмаз, электронный парамагнитный резонанс, спиновая поляризация, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54101.4248-22

Введение

Алмаз — широкозонный материал с шириной щели 5.45 эВ, который в настоящее время может быть без труда синтезирован разными методами, включая статический метод в условиях высоких давлений (5–7 GPa) и температур ($> 1350^\circ\text{C}$) и метод химического газофазного осаждения, из углеродных или углеродсодержащих прекурсоров. Дефекты в алмазах исследуются с середины 1950-х годов. К настоящему времени известно до 200–250 разнообразных сложных комплексов и точечных дефектов в алмазах. Их описание дано в монографии-справочнике по оптическим свойствам алмаза [1]. Все дефекты/центры можно условно разделить на две группы — оптические и парамагнитные. К оптическим обычно относят центры, которые характеризуются специфической люминесценцией в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра или поглощением, а к парамагнитным — демонстрирующих специфические сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). И лишь только малая часть центров, одновременно имеют оба набора идентификационных оптических и парамагнитных сигнатур. Среди таких цен-

тров — азот-вакансионная пара $NV^{(-)}$ в отрицательно-заряженном состоянии [2,3].

Отметим, что основные исследования по парамагнитным и оптическим центрам в алмазах, включая наведенные радиационными повреждениями от высокоэнергетических излучений, были выполнены до середины 1970-х годов, что изложено в обзоре Любсера и ван Выка [4]. Подавляющее же число „новых“ центров в алмазах было открыто, идентифицировано или заново переопределено в течение 1990-х годов международными консорциумами исследователей из разных стран [5–7]. При этом никель и его многочисленные комбинации с азотом, вакансиями и элементарным водородом, а также другие гетероэлементы, включая элементы подгруппы углерода, обусловили появление целой плеяды оптических и парамагнитных центров с начала 2000-х и вплоть до настоящего времени [7–12]. Вместе с тем следует отметить, что большая часть из известных центров в алмазе магнитно не активна и не может быть обнаружена методами ЭПР-спектроскопии. Среди таких магнитно-неактивных („скрытых“) центров — нейтральные азотные пары NN (А-центры), NVN (НЗ-центры), 4NV (В-центры) и

т.д. [13]. Парамагнитно-неактивными зачастую являются сложные центры, получаемые группировкой элементарных дефектов в кристаллах при обработке при высоких температурах свыше 1400°C . Связанный с такой перегруппировкой и коалесценцией дефектов процесс обуславливает и обесцвечивание кристаллов алмаза, что используется при изготовлении синтетических кристаллов алмаза ювелирного качества. Взрывной интерес к исследованию NV -центров возник в середине 2000-х и был связан вначале с большими потенциальными возможностями, связанными с разработкой однофотонных источников света и модуляцией эмиссионного излучения этих центров для задач телекоммуникации и обработки информации [14,15]. Привлекательность этих центров для практики была обусловлена и тем, что электронные термы этих центров были хорошо определены и подтверждены результатами теоретического анализа в рамках шести-электронной модели [3]. Этим, однако, не исчерпывается основная привлекательность систем на основе оптических $NV^{(-)}$ -центров.

Кристаллы алмаза с азот-вакансионными центрами в зарядовых состояниях 0 и -1 , дающими интенсивную флуоресценцию в зеленой и красной областях спектра, являются перспективными сенсорами ряда физических полей и воздействий, таких как магнитное поле, микроволновое излучение определенной частоты, температура и механическое напряжение в силу особенностей электронной структуры энергетических уровней $NV^{(0)}$ и $NV^{(-)}$ -центров, обеспечивающих оптическую эмиссию [16–22]. Так, в частности, параметры электронных уровней основного (3A_2) состояния $NV^{(-)}$ -центра существенным образом зависят от внутрикристаллических механических напряжений [22]. Наночастицы алмаза с $NV^{(-)}$ успешно используются для оконтуривания и визуализации внутриклеточных органелл и трекинга движения единичных органелл и нейронов с пространственным разрешением не хуже полутора десятков нанометров [23]. Микрокристаллы синтетического алмаза с $NV^{(-)}$ -центрами размером менее $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ являются наиболее интересными для использования в качестве сенсоров и датчиков при совмещении с элементами волоконной оптики, поскольку легко могут быть размещены в качестве чувствительных или активных элементов на торцах одно- и многомодовых оптических волокон и/или в сердцевине этих волокон [24].

$NV^{(-)}$ -центры с зарядовым статусом -1 хорошо идентифицируются в микрокристаллах алмазов методами электронного парамагнитного резонанса и люминесценции. В спектрах ЭПР они демонстрируют линии, соответствующие так называемым разрешенным и запрещенным переходам, причем интенсивность и ширина линий разрешенных переходов оказываются наиболее чувствительными к размеру алмазных кристаллитов и качеству решетки алмаза в размерном диапазоне $5\text{--}100\ \text{nm}$ [25]. Для алмазных частиц размером менее $20\ \text{nm}$ линии разрешенных переходов практически полностью исчезают, а линии ЭПР от запрещенных переходов остаются [26].

Некоторые особенности спектров ЭПР $NV^{(-)}$ -центров уже обсуждались ранее в литературе для синтетических микро- и нано- кристаллов алмаза типа Ib [25,26]. В частности, нами исследовался характер насыщения интенсивности линий разрешенных и запрещенных переходов в $NV^{(-)}$ -центрах от микроволновой мощности [27].

Актуальной задачей в настоящее время является разработка и совершенствование комплексных методов диагностики микро- и нанокристаллов алмаза с $NV^{(-)}$ -центрами и оценки их кристаллического качества, позволяющих осуществить отбор синтезированного материала с премиальными характеристиками для создания сенсоров, датчиков и активных элементов [28,29]. Среди таких методов диагностики исследование спектров ЭПР микрокристаллов алмаза в условиях оптической спиновой поляризации.

Образцы и методы исследований

В данной работе исследованы микрокристаллы синтетического Ib HPHT алмаза, изготовленные компанией Columbus Nanoworks Ltd. (США). Микрокристаллы выращивались в условиях высоких давлений ($> 5\ \text{GPa}$) и температур ($> 1300^{\circ}\text{C}$) с использованием никельсодержащего металл-катализатора. Размер первичных кристаллов с хорошей огранкой варьировался в диапазоне $200\text{--}350\ \mu\text{m}$. $NV^{(-)}$ -центры создавались путем облучения синтезированных микрокристаллов пучком высокоэнергетических ($> 2\ \text{MeV}$) электронов (поглощенная доза $\sim 6 \times 10^{18}\ \text{e}^{-}/\text{cm}^2$) с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре 800°C в течение 6 часов. Микрокристаллы далее обрабатывались в кипящих кислотах. Изготовленному материалу было присвоено уникальное имя #7381. Полученные флуоресцентные микрокристаллы с $NV^{(-)}$ -центрами затем размальзывались в планетарной мельнице в инертной атмосфере (с использованием стальных шариков) до среднего размера $\sim 13\ \mu\text{m}$ и очищались в кипящих кислотах от металлических включений и сопутствующих загрязнений. Размер частиц в ансамбле варьировался от ~ 4 до $35\ \mu\text{m}$. Далее с целью удаления с поверхности дефектных областей в sp^2 -гибридизованном состоянии, т.е. неалмазных форм углерода, полученные порошки подвергались газофазовому травлению путем окисления на воздухе в течение 1 часа при температуре 450°C . Детали процедур облучения и размола микрокристаллов алмаза для ряда случаев также могут быть найдены в работах [30–32]. Концентрация $NV^{(-)}$ -центров в изготовленных микрокристаллах составляла $\sim 3.8\ \text{ppm}$, а азота замещения, т.е. основной легирующей примеси синтетического алмаза — $140 \pm 10\ \text{ppm}$. Содержание примесного никеля в материале составляло не более $5\ \text{ppm}$. При температуре ниже $140\ \text{K}$ присутствующие в кристалле атомы никеля в замещающих углерод позициях находились

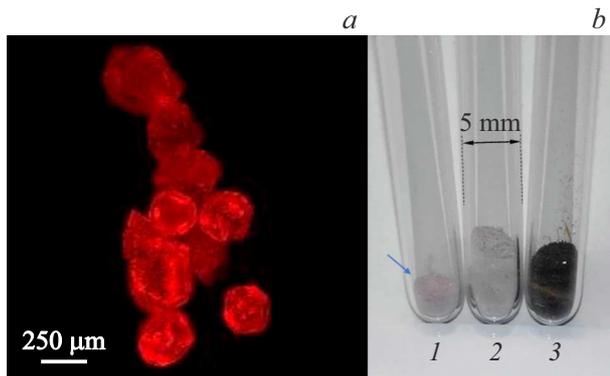


Рис. 1. Флуоресцентное изображение десятка микрокристаллов синтетического алмаза #7381 с $NV^{(-)}$ -центрами (а), полученное с использованием эпифлуоресцентного микроскопа, фильтра с полосой пропускания 590–650 нм и подсвечивающего лазера с длиной волны 532 нм, а также оптическое изображение порошка размолотых микрокристаллов #7381-*b* в кварцевой трубке (слева) в сравнении с другими алмазными микро- и наноматериалами (б). Панель (а): интенсивное красное свечение свидетельствует о присутствии $NV^{(-)}$ -центров; размер частиц — 250–300 мкм. Панель (б), ампулы с материалами: 1 — порошок алмаза #7381-*b*, 2 — референтный порошок 10-μм флуоресцентного алмаза с $NV^{(-)}$, 3 — порошок 5-нм детонационного алмаза с $NV^{(-)}$ -центрами в концентрации менее 1 ppm.

в отрицательном заряженном состоянии. Обработанные и очищенные размолотые микрокристаллы представляли собой порошок белого цвета. Фотографии первичных микрокристаллов с $NV^{(-)}$ -центрами, снятые в режиме регистрации флуоресценции, возбуждаемой излучением с длиной волны 532 нм, представлены на рис. 1, а, а порошок размолотых микрокристаллов — на рис. 1, б (трубка 1). Изготовленному образцу, полученному размолом, было дано уникальное обозначение #7381-*b*.

Спектры ЭПР в температурном диапазоне 90–100 К при микроволновой частоте ~ 9.04 GHz исследовались с помощью ЭПР спектрометра JEOL-JES-FA300 (Япония), оборудованного криостатом проточного типа Oxford Instruments (Великобритания) и оптическим окном для подсветки УФ видимым светом. Для охлаждения до температуры 90 К в качестве хладагента использовались пары жидкого азота. Температурная стабилизация в диапазоне температур 90–100 К осуществлялась с точностью до 0.03 К. Освещение образца осуществлялось 500 W ксеноновой газоразрядной лампой (Ushio Lighting Inc.) через стеклянный оптический фильтр HA30 (полоса пропускания 300–900 нм) компании Noya Candee Optronics Corporation (Saitama, Япония). Освещение через этот фильтр не вызывало сколько-нибудь существенного нагрева образца при температуре криостата 100 К. Для изменения спектрального состава излучения дополнительно использовались отсекающие оптические фильтры Noya L42 и R64 с длинами волн

отсечки около 420 нм и 640 нм. Спектры ЭПР регистрировались в условиях без освещения и с освещением. Параметры освещения не менялись во время регистрации ЭПР спектров. При регистрации спектров использовались следующие параметры: модуляция магнитного поля 0.07 мТ, частота модуляции — 100 kHz, усиление — 500, постоянная времени — 30 ms, число накоплений спектров для усреднения и уменьшения шумов в сигналах — 8. Микроволновая мощность выбиралась равной 0.003 mW или из интервала значений 0.001–0.01 mW.

Спектры люминесценции, снимались с помощью микрорамановской установки „inVia“ (Renishaw, Великобритания) с использованием возбуждающего лазерного излучения на длине волны 488 нм и $50\times$ микрообъектива, фокусирующего излучение в пятно диаметром ~ 2 μм на поверхности одиночного микрокристалла или его фрагмента. Люминесцентное излучение собиралось в геометрии обратного рассеяния с поверхности образца. В связи с высокой интенсивностью флуоресценции исследуемых частиц интенсивность возбуждающего излучения выбиралась равной 0.0001% от максимально достижимой на поверхности образца в используемой установке (~ 5 –8 mW). Характеристический спектр строился путем статистического усреднения данных, собранных с десятка микрокристаллов. Рамановские спектры микрокристаллов снимались при 0.5% (от максимально достижимой) интенсивности возбуждающего излучения.

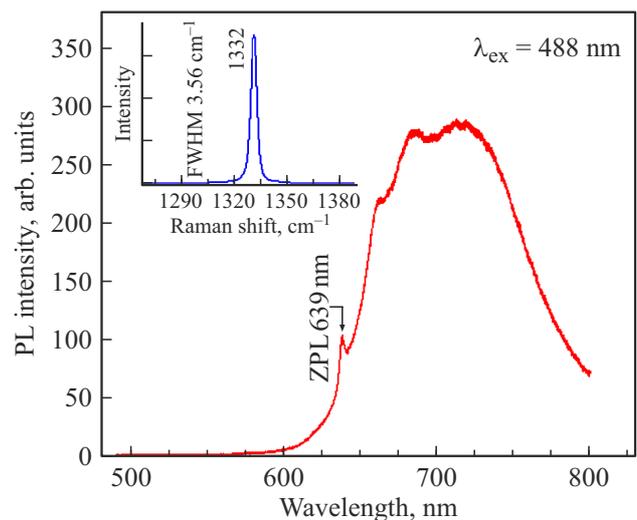


Рис. 2. Спектр люминесценции микрокристаллов синтетического алмаза #7381 с $NV^{(-)}$ -центрами. Возбуждение осуществлялось лазерным излучением 488 нм. Интенсивность возбуждающего излучения на образце составляла 0.0001% от максимальной, соответствующей мощности 5–8 mW. Температура $T = 293$ К. На вставке: рамановский спектр, снятый при 0.5% интенсивности возбуждающего излучения.

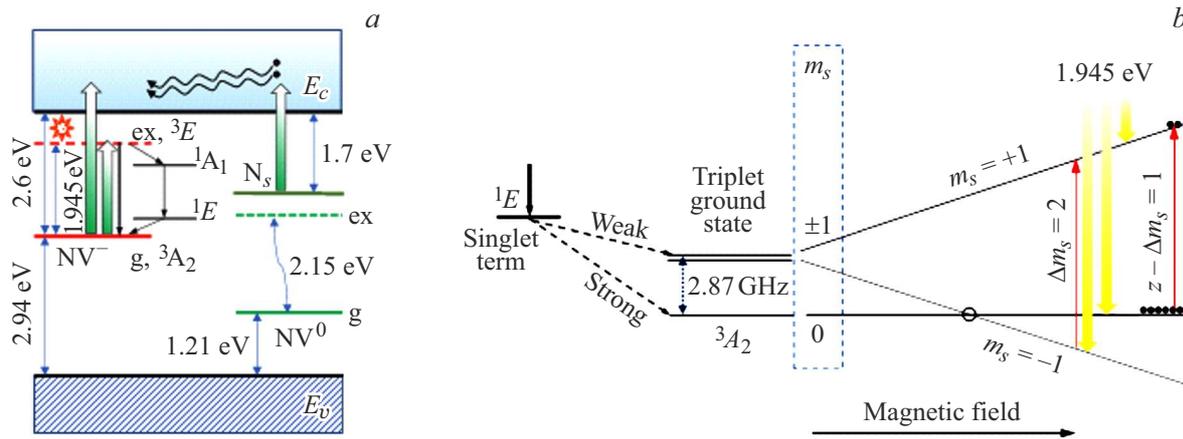


Рис. 3. Схема энергетических уровней центров $NV^{(-)}/NV^{(0)}$ и примесей азота замещения в запрещенной зоне алмаза (a) и зеемановское расщепление уровней основного состояния 3A_2 $NV^{(-)}$ -центра в магнитном поле (b). Обозначения: g-, ex-основное (3A_2) и возбужденное (3E) триплетные состояния, E_v , E_c — края валентной зоны и зоны проводимости, 1A_1 и 1E -синглетные электронные уровни $NV^{(-)}$ -центра, отстоящие от уровня 3A_2 на 0.44 и 1.63 eV [1]. m_s — магнитное квантовое число подуровня основного состояния в триплетном центре. Ширина щели между подуровнями $m_s = 0$ и $m_s = \pm 1$ в нулевом поле дана в единицах GHz. Широкими и узкими вертикальными стрелочками показаны оптические переходы, связанные с поглощением и испусканием излучения.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр флуоресценции образца #7381 при комнатной температуре показан на рис. 2. Он имеет все характерные черты, связанные с эмиссией $NV^{(-)}$ -центров, а именно — бесфононную линию при 638 nm и широкую длинноволновую полосу, связанную с фононными повторениями и простирающуюся до ~ 800 nm и даже далее. Узкая рамановская линия, центрированная при 1332 cm^{-1} и шириной 3.4 cm^{-1} (ширина аппаратной функции спектрометра 1.6 cm^{-1}), свидетельствует о достаточно высоком качестве решетки алмаза и отсутствию механических напряжений в решетке от примесей внедрения (см. вставку на рис. 2). Флуоресцентные полосы и линии, связанные с NV -центрами в нейтральном состоянии, на спектре с рис. 2 отсутствуют, что говорит о преимущественном (до 98%) нахождении NV -центров в образце #7381 в отрицательно-заряженном состоянии.

Энергетическая диаграмма электронных термов основных оптических центров ($NV^{(-)}$ и $NV^{(0)}$) и донорных примесей (изолированные азоты азота) облученного и отожженного алмаза показана на рис. 3, a, а на рис. 3, b представлена схема расщепления подуровней триплетного состояния 3A_2 в магнитном поле в ситуации, когда магнитное поле направлено параллельно оси NV центра. Дополнительные детали энергетической диаграммы могут быть найдены в работе Сабеди с сотрудниками [33]. Состояние 3A_2 является основным невозбужденным состоянием $NV^{(-)}$ -центра и, следовательно, конечным состоянием для всех каналов излучательной и безызлучательной рекомбинаций, вызванных оптическим возбуждением этого центра, однако подуровни триплетного

3A_2 по-разному влияют на каналы излучательной рекомбинации и люминесценцию в случае приложения магнитного поля величиной более 50 mT. Интенсивность люминесценции максимальна в случае нулевого внешнего магнитного поля и существенно падает (на 15–17%) в случае самопересечения уровней в поле ~ 100 mT [24]. *Спектры ЭПР в темновых условиях*

Порошковый ЭПР спектр облученных и отожженных микрокристаллов алмаза #7381-b состоит из набора сигналов (сигнатур), соответствующих примесным дефектам и триплетным оптическим центрам. ЭПР спектр образца #7381-b, фрагментарно снятый при $T = 100$ K в темновых условиях, приведен на рис. 4, a, b (кривая 1) для различных диапазонов магнитного поля. Он состоит из линий разрешенных ($\Delta m_s = 1$) и „запрещенных“ ($\Delta m_s = 2$) переходов в $NV^{(-)}$ -центрах, триплетного сигнала от примесей азота замещения с электронным спином $1/2$ и ядерным магнитным моментом $I = 1$ и синглетного сигнала от замещающих примесей никеля со спином $3/2$ в зарядовом состоянии -1 [5,34,35]. Триплетный сигнал от азота (со сверхтонкой структурой, обусловленной магнитным моментом ядра ^{14}N) расположен в диапазоне магнитных полей 313–334 mT (g -фактор центральной компоненты $g = 2.0024$, ширина линии $\Delta H_{pp} = 0.099$ mT). Синглетный сигнал от отрицательно заряженной примеси никеля в замещающем положении ($S = 3/2$, $g = 2.0319$) расположен вблизи низкополювого компонента азотного триплетного сигнала и хорошо разрешается [5]. Параметры триплетного ($g = 2.0024$) и синглетного ($g = 2.0319$) сигналов, проанализированные по изложенной ранее методике двойного интегрирования ЭПР спектра [36], соответствуют концентрациям азота в нейтральном состоянии и никеля в ~ 140 ppm и 4.3 ppm. Разрешенные переходы от $NV^{(-)}$ -центров

представлены в порошковом спектре двумя парами симметрично расположенных линий с индексами z и x , y для различных ориентаций оси NV-центра относительно направления магнитного поля для диапазонов магнитных полей $H < 313$ мТ и $H > 334$ мТ. Высоко-полевые компоненты сигнала NV⁽⁻⁾-центров, расположенные в диапазоне $H > 334$ мТ, на рис. 4, *a*, специально не представлены. Схема зеемановского расщепления энергетических уровней триплетного состояния 3A_2 вместе с разрешенными и „запрещенными“ микроволновыми переходами $\Delta m_s = 1$ и $\Delta m_s = 2$ показана на рис. 5 для различных ориентаций оси $^1 NV^{(-)}$ -центра относительно направления магнитного поля. Для такой схемы выбраны центры с осями, составляющими углы 0° , 54.7° и 109.5° с вектором магнитного поля [37]. Из этой схемы ясна картина расположения линий в порошковом спектре ЭПР ансамбля случайно-ориентированных в пространстве NV⁽⁻⁾-центров. В диапазоне магнитных полей 210–290 мТ основной вклад в порошковые спектры происходит от NV⁽⁻⁾-центров, ориентированных преимущественно ортогонально направлению магнитного поля (с точностью $\pm 20^\circ$). Регистрируемый порошковый спектр получается путем углового усреднения индивидуальных спектров ЭПР NV⁽⁻⁾-центров с разной ориентацией кристаллографических осей в целом по ансамблю.

Сигналы от триплетных NV⁽⁻⁾-центров имеют очень малую интенсивность по сравнению с сигналом для парамагнитного азота и соответствуют концентрации NV⁽⁻⁾ в ~ 3.8 ppm. Отметим, что по литературным данным концентрации NV⁽⁻⁾-центров в кристаллах алмаза с величинами свыше 15–17 ppm практически не реализуются. Это связано с трудностью создания большого числа вакансий (более 80–100 ppm) в микрокристаллах алмаза без ухудшения их общих кристаллических свойств за счет облучения быстрыми электронами. Хотя существенная деградация кристаллов, связанная с агрегированием вакансий в кластеры, начинается при больших дозах облучения, кристаллическое качество ковалентной решетки с ростом времени экспозиции микрокристаллов высокоэнергетическими электронами начинает падать, начиная с доз порядка $3 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$, а дефектность, связанная с комплексами дефектов, возрастает, что сказывается на уменьшении выхода люминесценции [29]. Дефектность на микроскопическом уровне легко контролируется методом ЭПР путем измерения насыщения „узких“ сигналов от парамагнитных примесей или NV⁽⁻⁾-центров.

Зависимости амплитуд сигналов разрешенных переходов (для x , y -компонент) в NV⁽⁻⁾ от микроволновой мощности были исследованы в работе [27]. При этом обнаружилось, что кристаллическое качество ~ 15 -нм алмазных частиц оказывается выше, чем для 100-нм

¹ Ось NV-центра коллинеарна направлению [111] в кристалле кубического алмаза. В кристалле, следовательно, существуют центры с 4 различными ориентациями: [111], [1-1-1], [1-1-1], [-1-1-1].

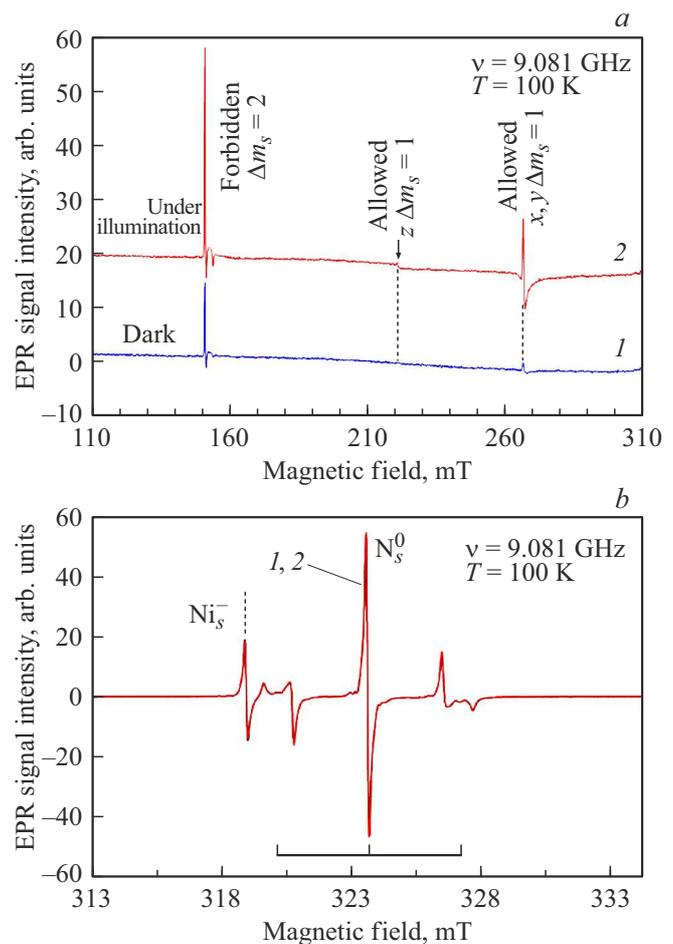


Рис. 4. Спектры ЭПР микрокристаллов синтетического HPNT Ib алмаза (#7381-b) с NV⁽⁻⁾-центрами в темновых условиях (кривая 1) и при освещении (кривая 2) в диапазонах магнитных полей 110–310 мТ (*a*) и 313–334 мТ (*b*). Температура $T = 100$ К. Микроволновая частота ≈ 9.081 GHz. $P_{\text{MW}} = 0.003$ мВт. Облучение осуществлялось светом ксеноновой лампы, пропущенным через фильтры Ноуа HA30 и L42. В целях сопоставления спектры на панели (*a*) разнесены по вертикали.

частиц, специально полученных из первых методом механического размолла.

Спектры ЭПР при освещении

При освещении образца широкополосным светом ксеноновой лампы спектр ЭПР видоизменяется: он практически не меняется (с точностью до 2%) в центральном диапазоне 313–334 мТ, т.е. в области, где расположены триплетный сигнал от парамагнитного азота со спином $1/2$ (так называемые P1-центры) и синглетный сигнал от примесей никеля Ni_s^- (рис. 4, *b*, кривая 2), и существенно усиливается для линий „запрещенных“ и разрешенных переходов NV⁽⁻⁾-центров в низкополевом диапазоне 110–310 мТ (рис. 4, *a*, кривая 2). При используемом режиме освещения образца пиковые интенсивности линий переходов $\Delta m_s = 2$ усиливаются в 2.5–3 раза, а интенсивности линий x, y — $\Delta m_s = 1$

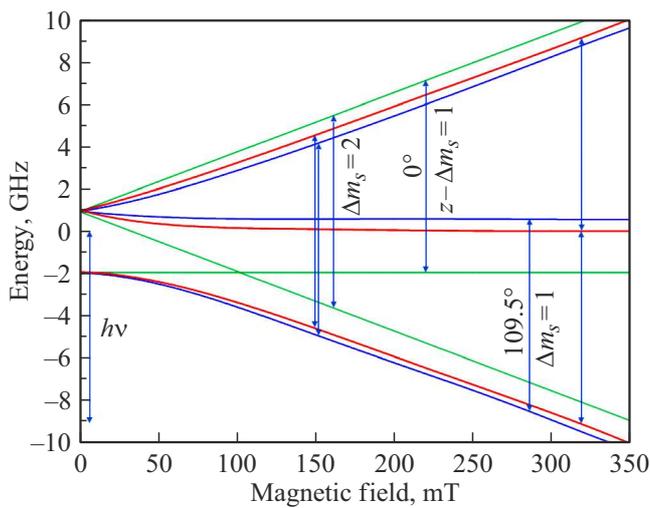


Рис. 5. Схема зеемановского расщепления уровней основного триплетного состояния 3A_2 с возможными разрешенными и запрещенными микроволновыми переходами $\Delta m_s = 1$ и $\Delta m_s = 2$ для различных ориентаций оси $NV^{(-)}$ -центра относительно направления магнитного поля (0° , 54.7° и 109.5°). Переходы указаны для микроволновой частоты 9.05 GHz. Зеленые, красные и синие линии соответствуют углам между осью NV и направлением поля в 0° , 54.7° и 109.5° .

переходов — более чем в 5–6 раз, т.е. в большее число раз (рис. 6, *a, b*). Обращает на себя внимание, что интенсивности переходов, связанных с разными уровнями энергии в энергетической структуре триплета основного состояния 3A_2 , усиливаются в разное число раз, что не позволяет считать возможной причиной наблюдаемого эффекта увеличение числа $NV^{(-)}$ -центров за счет ионизации небольшой части нейтральных азотных центров, имеющих в кристалле, с переходом электронов в зону проводимости алмаза и последующего их захвата на нейтральные $NV^{(0)}$ -центры с изменением зарядового статуса. Кроме того, возникновение „новых“ $NV^{(-)}$ из $NV^{(0)}$ в результате захвата электронного заряда от доноров невозможно в связи с почти полным отсутствием нейтральных $NV^{(0)}$ -центров в кристаллитах по данным фотолюминесцентных измерений при комнатной температуре, а также неизменностью концентрации Ni_x^- -центров и N_s -центров (с точностью до 2%) при освещении светом ксеноновой лампы. Перенос электронного заряда от $\sim 2\%$ азотных изолированных примесей в количестве ~ 140 ppm на центры захвата заряда мог бы дать гипотетический прирост $S = 1 NV^{(-)}$ -центров в материале на ~ 3 ppm, если бы $NV^{(0)}$ были в материале в количестве, превышающем эту величину. Однако эти сценарии не реализуются на практике.

Селективное усиление линий ЭПР от $NV^{(-)}$ -центров, по-видимому, связано с особенностями их электронной структуры и изменением заселенности подуровней основного триплетного состояния 3A_2 центров при подсветке коротковолновым светом ксеноновой лампы.

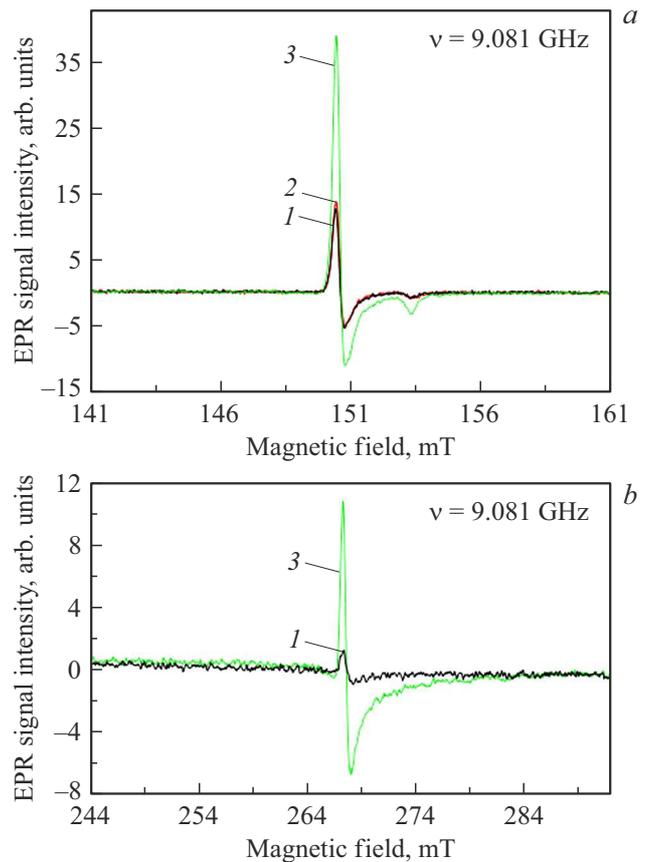


Рис. 6. Спектры ЭПР микрокристаллов #7381-*b* в диапазонах магнитных полей 141–161 мТ (*a*) и 244–292 мТ (*b*), демонстрирующие запрещенный ($\Delta m_s = 2$) и низкополевой разрешенный ($x, y \Delta m_s = 1$) микроволновые переходы в темновых условиях (кривая 1) и при освещении светом ксеноновой лампы, пропущенном через фильтры (кривые 2 и 3). Кривые 2 и 3 соответствуют излучению, прошедшему через фильтры Ноуа HA30, R64 и HA30, L42. Температура $T = 100$ К. Микроволновая частота ≈ 9.08 GHz. $P_{MW} = 0.003$ mW.

Изменение заселенностей подуровней триплетного состояния $NV^{(-)}$ -центра при подсветке в магнитном поле, приводящее к усилению сигнала ЭПР от низкополевого компонента z - $\Delta m_s = 1$, хорошо известно [38]. Оно объясняется преимущественным заселением состояния $m_s = 0$ при подсветке (по сравнению с состояниями $m_s = +1$ и $m_s = -1$) [39,40]. Поскольку интенсивность сигнала ЭПР (и соответственно амплитуда сигнала первой производной) пропорциональна разности заселенностей уровней, между которыми происходит спиновый переход с изменением величины магнитного квантового числа на 1, то дополнительное превышение заселенности уровня $m_s = 0$ над заселенностью уровня $m_s = +1$ при квазистационарной подсветке приводит к усилению микроволнового поглощения и интегральной интенсивности линии ЭПР в условиях, соответствующих резонансу. Здесь имеется в виду равенство энергии

кванта микроволнового излучения расщеплению между соответствующими уровнями в магнитном поле.

Использование для подсветки излучения ксеноновой лампы, прошедшей через фильтр R64, не приводит к изменению интенсивности линий ЭПР $NV^{(-)}$ -центров по сравнению с темновой ситуацией (рис. 6, а, кривая 2). Длинноволновое излучение с $\lambda \geq 640$ nm, следовательно, не вызывает эффекта оптической спиновой поляризации, хотя край отсечки фильтра R64 примерно совпадает с положением бесфонной линии $NV^{(-)}$ -центра при 638 nm (пропускание 30.5% при $\lambda = 638$ nm). Использование излучения, прошедшего через фильтр L42 ($\lambda \geq 420$ nm), наоборот, демонстрирует такой же эффект усиления линий ЭПР $NV^{(-)}$ -центра, как и в случае использования широкополосного фильтра HA30 (рис. 6, а, кривая 3 и рис. 6, б, кривая 3). Можно заключить, что основное воздействие в наблюдаемом эффекте оказывает свет с энергией квантов от 2 до 3 eV.

Наблюдаемый эффект усиления интенсивности линий ЭПР ранее уже отмечался в литературе для низкополевых линий разрешенных $\Delta m_s = 1$ переходов и связывался с изменением заселенностей подуровней триплетного состояния в магнитном поле в условиях оптической накачки [38], однако в данном исследовании такой же эффект отмечается и для переходов $\Delta m_s = 2$ в половинном магнитном поле. Кроме того, в проведенном эксперименте алмазный порошок размещался на дне кварцевой ЭПР трубки с внутренним диаметром ~ 4 mm, и можно предположить, что только внешние слои порошка (~ 25 –30% материала), прилегающие к стенкам трубки, участвуют в формировании дополнительного ЭПР сигнала, связанного с оптической спиновой поляризацией. Поскольку сигнал от $\Delta m_s = 2$ переходов в половинном поле подвержен меньшему размытию/уширению при флуктуации параметров спин-гамильтониана $NV^{(-)}$ -центра и изменении ориентации центров, чем сигналы от разрешенных $\Delta m_s = 1$ переходов, то наблюдаемый в порошках эффект возможно может быть использован и для идентификации возникновения оптической спиновой поляризации в частицах алмаза с $NV^{(-)}$ размером менее 30–35 nm, когда сигналы от $\Delta m_s = 1$ переходов не наблюдаются по фундаментальным причинам [26]. Последнее предположение, однако, еще требует дополнительного изучения и проверки.

Заключение

Микрокристаллы синтетического Ib НРНТ алмаза с $NV^{(-)}$ -центрами помимо характерных специфических черт, связанных с люминесценцией и сигналами ЭПР, демонстрируют эффект усиления низкополевых сигналов ЭПР, вызванный оптической спиновой поляризацией. Это усиление поглощения наблюдается как для x, y $\Delta m_s = 1$, так и для $\Delta m_s = 2$ микроволновых переходов. Указанный эффект может быть использован для отбора синтетических микрокристаллов алмаза с

$NV^{(-)}$ -центрами, обладающих превосходными техническими характеристиками, такими как яркость люминесценции, низкое содержание посторонних металлических примесей, малый уровень внутренних напряжений и высокое кристаллическое качество решетки.

Благодарности

В.Ю.О. благодарит исследовательский Центр микро- и нанотехнологий Университета Хосеи (г. Токио, Япония) за предоставление доступа к оборудованию и возможность проведения экспериментов по теме данной работы.

Финансирование работы

Эта работа была поддержана Российским научным фондом (соглашение 21-12-00264).

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов в рамках исследования, изложенного в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В.Ю. Осипов — постановка задачи и проведение ЭПР измерений при низких температурах, юстировка оптической системы, обработка и анализ спектров, написание статьи, К.В. Богданов — проведение люминесцентных и рамановских исследований, А. Rampersaud — синтез образцов и их технологическая обработка, включая облучение высокоэнергетическими электронами, К. Takai — калибровка ЭПР спектрометра и анализ данных ЭПР спектроскопии, Y. Ishiguro — эксплуатационный контроль низкотемпературной системы, вакуумных и вентиляционных линий, системы стабилизации температуры, А.В. Баранов — анализ данных оптических измерений и редактирование рукописи.

Список литературы

- [1] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: A data handbook* (Springer, Berlin–Heidelberg–New York, 2001). DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
- [2] H.C. Chang, W.W.W. Hsiao, M.C. Su. *Fluorescent nanodiamonds* (John Wiley & Sons, Hoboken–Chichester–Oxford, 2019). DOI: 10.1002/9781119477099
- [3] 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
- [4] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk. *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 1201 (1978). DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002
- [5] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman. *Phys. Rev. B*, **41**, 3905 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.41.3905
- [6] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida. *Phys. Rev. B*, **42**, 9843 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.42.9843

- [7] A.T. Collins, H. Kanda, J. Isoya, C.A.J. Ammerlaan, J.A. Van Wyk. *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 333 (1998). DOI: 10.1016/S0925-9635(97)00270-7
- [8] K. Iakoubovskii, A. Stesmans. *Phys. Status Solidi (a)*, **186**, 199 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.195207
- [9] K. Iakoubovskii, A. Stesmans. *Phys. Rev. B*, **66** (19), 195207 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.195207
- [10] A.T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **9**(3–6), 417 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00314-3
- [11] V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov. *Crystals*, **7** (8), 237 (2017). DOI: 10.3390/cryst7080237
- [12] V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov, I. Kupriyanov, Y. Borzdov, M. Rakhmanova, O. Yuryeva, S. Veber. *Phys. Status Solidi (a)*, **213** (10), 2623 (2016). DOI: 10.1002/pssa.201600211
- [13] I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev. *HPHT-treated diamonds: diamonds forever* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013). DOI: 10.1007/978-3-642-37490-6
- [14] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, P. Grangier. *Eur. Phys. J. D*, **18** (2), 191 (2002). DOI: 10.1140/epjd/e20020023
- [15] F. Jeletzko, J. Wrachtrup, *Phys. Status Solidi (a)*, **203**, 3207 (2006). DOI: 10.1002/pssa.200671403
- [16] L. Rondin, J.P. Tetienne, T. Hingant, J.F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques. *Rep. Prog. Phys.*, **77** (5), 056503 (2014). DOI: 10.1088/0034-4885/77/5/056503
- [17] T. Rosskopf, A. Dussaux, K. Ohashi, M. Loretz, R. Schirhagl, H. Watanabe, S. Shikata, K.M. Itoh, C.L. Degen. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 147602 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.147602
- [18] M. Fujiwara, Y. Shikano. *Nanotechnology*, **32**, 482002 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/ac1fb1
- [19] D.A. Broadway, B.C. Johnson, M.S.J. Barson, S.E. Lillie, N. Dontschuk, D.J. McCloskey, A. Tsai, T. Teraji, D.A. Simpson, A. Stacey, J.C. McCallum, J.E. Bradby, M.W. Doherty, L.C.L. Hollenberg, J.-P. Tetienne. *Nano Lett.*, **19** (7), 4543 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01402
- [20] 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** (4), 047601 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601
- [21] AF4. R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, C.L. Degen. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **65**, 83 (2014). DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659
- [22] A. Gali. *Nanophotonics*, **8** (11), 1907 (2019). DOI: 10.1515/nanoph-2019-0154
- [23] S. Haziza, N. Mohan, Y. Loe-Mie, A.M. Lepagnol-Bestel, S. Massou, M.P. Adam, X.L. Le, J. Viard, C. Plancon, R. Daudin, P. Koebel, E. Dorard, C. Rose, F.-J. Hsieh, C.-C. Wu, B. Potier, Y. Herault, C. Sala, A. Corvin, B. Allinquant, H.-C. Chang, F. Treussart, M. Simonneau. *Nat. Nanotechnol.*, **12** (4), 322 (2017). DOI: 10.1038/nnano.2016.260
- [24] A. Filipkowski, M. Mrózek, G. Stępniewski, J. Kierdaszuk, A. Drabińska, T. Karpate, M. Glowacki, M. Ficek, W. Gawlik, R. Buczyński, A. Wojciechowski, R. Bogdanowicz, M. Klimczak. *Carbon*, **196**, 10 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.04.024
- [25] A.I. Shames, V.Y. Osipov, H.J. von Bardeleben, J.P. Boudou, F. Treussart, A.Y. Vul'. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (6), 063107 (2014). DOI: 10.1063/1.4865205
- [26] A.I. Shames, V.Y. Osipov, J.P. Boudou, A.M. Panich, H.J. von Bardeleben, F. Treussart, A.Y. Vul'. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48** (15), 155302 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/15/155302
- [27] В.Ю. Осипов, К.В. Богданов, F. Treussart, A. Rampersaud, A.B. Баранов. *Опт. и спектр.*, **130** (2), 332 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.02.52004.2872-21
- [28] L. Dei Cas, S. Zeldin, N. Nunn, M. Torelli, A.I. Shames, A.M. Zaitsev, O. Shenderova. *Adv. Funct. Mater.*, **29** (19), 1808362 (2019). DOI: 10.1002/adfm.201808362
- [29] O.A. Shenderova, A.I. Shames, N.A. Nunn, M.D. Torelli, I. Vlasov, A. Zaitsev. *J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron.*, **37** (3), 030802 (2019). DOI: 10.1116/1.5089898
- [30] A.I. Shames, V.Y. Osipov, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, M.V. Zhukovskaya, A. Dalis, S.S. Vagarali, A.J. Rampersaud. *J. Phys. Chem. C*, **121** (9), 5232 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12827
- [31] K.V. Bogdanov, M.V. Zhukovskaya, V.Yu. Osipov, E.V. Ushakova, M.A. Baranov, K. Takai, A. Rampersaud, A.V. Baranov. *APL Materials*, **6** (8), 086104 (2018). DOI: 10.1063/1.5045535
- [32] V.Yu. Osipov, N.M. Romanov, K.V. Bogdanov, F. Treussart, C. Jentgens, A. Rampersaud. *J. Opt. Technol.*, **85** (2), 63 (2018). DOI: 10.1364/JOT.85.000063
- [33] S.D. Subedi, V.V. Fedorov, J. Peppers, D.V. Martyshkin, S.B. Mirov, L. Shao, M. Loncar. *Opt. Mater. Express*, **9** (5), 2076 (2019). DOI: 10.1364/OME.9.002076
- [34] V.Yu. Osipov, F. Treussart, S.A. Zargaleh, K. Takai, F.M. Shakhov, B.T. Hogan, A. Baldycheva. *Nanoscale Res. Lett.*, **14** (1), 279 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-3111-y
- [35] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.1546
- [36] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, N.M. Romanov, K. Takai. *Mendeleev Commun.*, **32** (5), 645 (2022). DOI: 10.1016/j.mencom.2022.09.026
- [37] K. Jeong, A.J. Parker, R.H. Page, A. Pines, C.C. Vassiliou, J.P. King. *J. Phys. Chem. C*, **121** (38), 21057 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07247
- [38] J. Harrison, M.J. Sellars, N.B. Manson. *J. Lumin.*, **107** (1–4), 245 (2004). DOI: 10.1016/j.jlumin.2003.12.020
- [39] J.D. Breeze, E. Salvadori, J. Sathian, N.M. Alford, C.W. Kay. *Nature*, **555** (7697), 493 (2018). DOI: 10.1038/nature25970
- [40] S. Felton, A.M. Edmonds, M.E. Newton, P.M. Martineau, D. Fisher, D.J. Twitchen, J.M. Baker. *Phys. Rev. B*, **79** (7), 075203 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.075203