

Обнаружение и идентификация азотных центров в наноалмазах методами электронного парамагнитного резонанса

П. Г. Баранов¹⁾, И. В. Ильин, А. А. Солтамова, А. Я. Вуль, С. В. Кидалов, Ф. М. Шахов, Г. В. Мамин*, С. Б. Орлинский*, М. Х. Салахов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

* Казанский государственный университет, Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2009 г.

Методами высокочастотного электронного парамагнитного резонанса обнаружены и идентифицированы одиночные центры азота N^0 и азотные пары N_2^+ в нанокристаллах природного алмаза. Центры азота N^0 наблюдались в синтетических алмазных нанокристаллитах размером менее 10 нм, полученных путем высокотемпературного спекания при высоких давлениях детонационных наноалмазов. Таким образом, доказана возможность стабильного состояния примесных атомов азота внутри алмазных наночастиц.

PACS: 76.30.Fc, 77.84.Dy

Исследование свойств углеродных наноструктур является в настоящее время одним из фундаментальных направлений в физике наноматериалов. До настоящего времени не решена проблема легирования наноструктур и создания собственных и примесных дефектов в таких структурах в результате различных физических воздействий (термообработка, ионизирующее облучение, химические воздействия и др.). В последние годы особое внимание уделяется решению проблемы легирования наноалмазов, в связи с перспективами их разнообразных применений [1]. В ряде теоретических работ было показано, что условия легирования наноструктур существенно отличаются от легирования объемных материалов, и проявление этих отличий особенно заметно в наноразмерных частицах [2, 3]. В частности, результаты расчетов предсказывают, что примесные атомы (азот, бор) находятся в метастабильном состоянии внутри наноалмазов, и делается вывод, что эти примеси, вероятно, не могут быть в стабильном состоянии в наночастицах алмаза [3].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов диагностики дефектов в полупроводниках на молекулярном уровне [4]. С помощью ЭПР установлена структура многих собственных и примесных дефектов в объемных кристаллах алмаза [5]. Важным достоинством ЭПР является возможность контролировать примеси, занимающие определенное положение

в решетке кристалла, что непосредственно переносится и на наноструктуры.

Азот занимает особое место в исследованиях ЭПР алмазных материалов, поскольку азот является основной примесью в алмазе, более того, форма, в которой азот содержится в алмазах, определяет во многом свойства последних и служит основным фактором для классификации алмазов. Азот создает различные парамагнитные центры в алмазе и существует в форме одиночных атомов азота, а также в виде кластеров азота [5–11]. Большой интерес в последнее время вызывают исследования азотно-вакансионных центров (NV-дефект) в алмазе, для которых удалось наблюдать магнитный резонанс на единичных дефектах (single defect) при комнатной температуре [12], что позволило даже говорить об “алмазной эре спинтроники”. Предполагается, что комбинированная система из NV-дефекта и расположенного поблизости одиночного атома азота является перспективной двухкубитной системой [13]. Однако главной нерешенной проблемой остается получение NV-дефектов (и других типов дефектов) в нанокристаллах малых размеров (менее 10 нм), поскольку пока не удавалось методом ЭПР регистрировать азот и другие примеси в таких наноалмазах, более того, предполагалось, что азот вытесняется из наноалмаза [3].

Переход к наноалмазам с размерами в несколько постоянных решетки позволит создавать изолированные квантовые структуры с одним NV-дефектом на наноструктуру, интегрировать их в системы определенной архитектуры. Особый интерес представляют частицы наноалмаза, получаемые при детонации

¹⁾e-mail: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

сильных взрывчатых веществ, так называемые детонационные наноалмазы (ДНА) [14]. Нанокристаллы ДНА характеризуются узким распределением по размерам с резким максимумом при 4–5 нм, при этом каждый кристаллит состоит из ядра с упорядоченной алмазной решеткой (sp^3 -гибридизованными атомами углерода) и оболочки, состоящей из атомов углерода, имеющих с sp^2 -гибридизацию [15–17]. Новые возможности предоставляет обнаруженный эффект увеличения размеров кристаллического алмазного ядра ДНА до 12 нм при спекании при высоких давлениях и температурах [18].

Одиночный атом азота, замещающий углерод и находящийся в нейтральном зарядовом состоянии N^0 (P1-центр), является наиболее изученным центром в алмазе. N^0 -центр характеризуется глубоким донорным уровнем с энергией 1.7 эВ относительно зоны проводимости [10], что обусловлено сильной релаксацией решетки.

Среди кластеров азота простейшим центром является пара, состоящая из двух эквивалентных атомов азота, занимающих соседние углеродные позиции и имеющих один общий неспаренный электрон, то есть N_2^+ -центр (W24-центр [19, 20]).

Задачей данной работы является исследование структуры центров, создаваемых азотом в объеме наноразмерных кристаллов алмаза методом ЭПР спектроскопии. Исследовались два вида образцов наноразмерных кристаллов алмаза. Образцы I – порошки природного алмаза с размером менее 250 нм. Образцы были получены дроблением микроразмерных кристаллов алмаза с последующим разделением на фракции на центрифуге. Методом динамического светового рассеяния (прибор фирмы Malvern) определен максимум распределения частиц образцов I по размерам, который оказался равен 150 нм. Часть образцов I была подвергнута отжигу в течение 20 мин в атмосфере водорода при температуре 700 °С. Образцы II были получены спеканием порошков ДНА при высокой температуре 1500–1700 °С и давлениях 6–7 ГПа. Исследование рентгеновской дифракции показало, что область когерентного рассеяния, определяющая размер области совершенной кристаллической алмазной решетки в образцах II, составляет ~ 8.5 нм.

Эксперименты проводились на спектрометрах ЭПР с частотами 9.3 ГГц (X-диапазон) и 94 ГГц (W-диапазон). Эксперименты в W-диапазоне проводились в непрерывном (cw) и импульсном (электронное спиновое эхо – ЭСЭ) режимах. В экспериментах в X-диапазоне использовался проточный гелиевый криостат, изготовленный в лаборатории и позволяющий изменять температуру в области

4–300 К. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления сигнала в результате одного сканирования.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне в образцах I. Спектр 1 наблюдался при температуре 30 К в образцах до отжи-

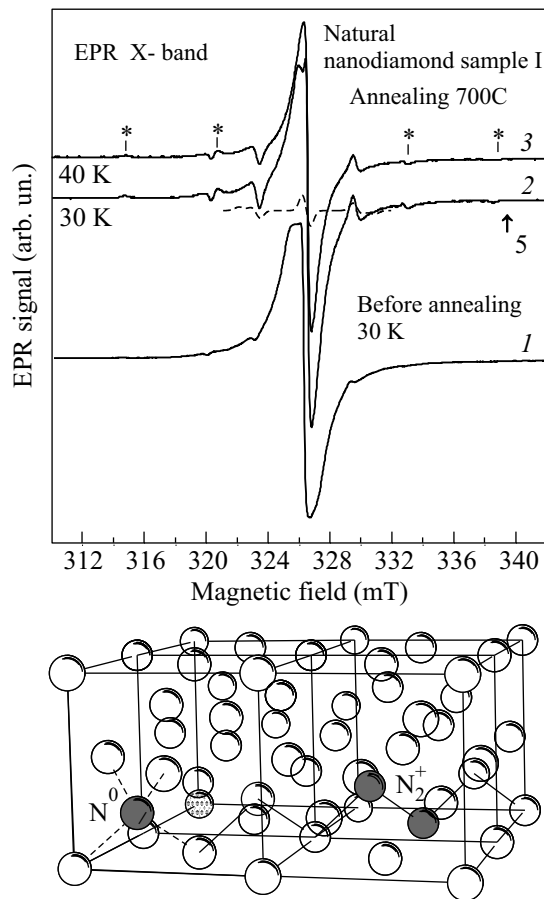


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне в порошке природного наноалмаза с размером менее 250 нм (образец I) до отжига (1) и после отжига (2,3). Пунктиром показан спектр ЭПР, симулированный для N^0 центров. Внизу представлена структура двух типов центров азота в кристалле алмаза в виде одиночных атомов азота в замещающей позиции N^0 и пар атомов азота N_2^+

га, спектры 2, 3, были зарегистрированы при температурах 30 и 40 К, соответственно, в образцах, подвергнутых отжигу.

На всех спектрах имеется интенсивная линия ЭПР в центре, соответствующая электронному g -фактору 2.0027, и слабые спутники, симметрично расположенные относительно центральной линии. На рис. 1 они отмечены звездочками. Видно, что отжиг приводит к значительному изменению соотно-

шения интенсивностей центральной линии и спутников, вклад центральной линии значительно уменьшается после отжига.

Похожие спектры ЭПР ранее наблюдались в порошках из микрокристаллов природного алмаза (с размерами более 1 мкм) [21]. Ближние к центральной линии два спутника были приписаны одиночным атомам азота N^0 . Пунктиром показан симулированный нами спектр с использованием параметров для N^0 -центров, известных для объемных кристаллов алмаза, при этом предполагалось, что в порошке анизотропные спектры ЭПР усреднены по всем ориентациям. Две пары дальних спутников, обозначенные на рис.1 звездочками, были приписаны в работе [21] анизотропной сверхтонкой структуре от взаимодействия неспаренного электрона поверхностных центров с углеродом ^{13}C , так как отношение интенсивностей этих спутниковых линий к центральной линии было близким к естественному содержанию углерода ^{13}C в природных алмазах (1.1%). Как будет показано дальше, последняя интерпретация была ошибочной, поскольку исследования ЭПР в X-диапазоне на сравнительно низкой частоте не позволяют разделить центры с близкими g -факторами, более того, на низкой частоте не может быть обнаружена слабая анизотропия g -факторов. В дальнейшем интерпретация спутниковых линий (подобных обозначенным на рис.1 звездочками) в порошках микрокристаллов алмаза несколько раз менялась, и, наконец, было высказано предположение [20], что эти линии в микрокристаллах природного алмаза 50 мкм, полученных путем измельчения объемного кристалла, принадлежат азотным парам.

Таким образом, нет однозначно установленной интерпретации этих спутниковых линий, поскольку полный спектр ЭПР в порошках микрокристаллов алмаза наблюдать до настоящего времени не удавалось из-за наложения сигналов одиночных атомов азота и интенсивного сигнала поверхностных центров. Тем более этот вопрос оставался нерешенным для нанокристаллического алмаза.

В нижней части рис.1 представлена структура двух типов центров азота в виде одиночных атомов азота в замещающей позиции N^0 и пар атомов азота N_2^+ в кристалле алмаза.

Для идентификации спектров ЭПР, наблюдавшихся в X-диапазоне на рис.1, были проведены исследования нанокристаллических образцов I методом высокочастотного ЭПР на частоте 94 ГГц (W-диапазон). На рис.2а представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в W-диапазоне в непрерывном режиме в образце I (без отжига). Как и в X-диапазоне, наблю-

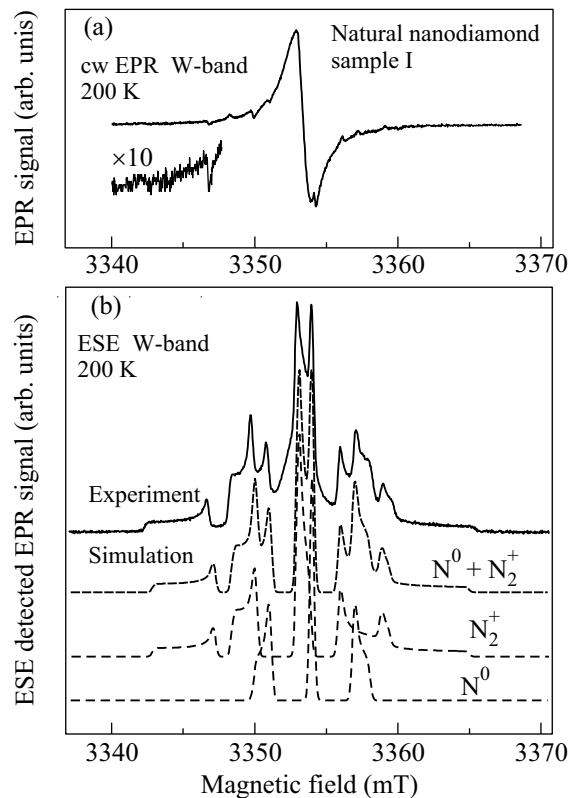


Рис.2. Спектры ЭПР, зарегистрированные в W-диапазоне в порошке природного нанодиамаза (образец I) до отжига с регистрацией: (а) в непрерывном cw режиме и (б) импульсном с помощью ЭСЭ. Внизу показаны симулированные спектры ЭПР для N^0 -, N_2^+ -центров и их сумма

даются интенсивная центральная линия и слабые спутники в высоких и низких полях, при этом число спутников больше, чем наблюдалось в X-диапазоне.

Общепринято, что центральная интенсивная линия принадлежит оборванным связям на поверхности микро- и нанокристаллов алмаза [21, 22], количество поверхностных центров значительно уменьшается при отжиге нанокристаллов, как это видно на рис.1. Исследование этих центров не входило в задачу настоящей работы. Нас, в первую очередь, интересовало выяснение природы спутниковых линий и исследование центров, связанных с примесью азота, непосредственно внутри нанодиамаза, поэтому необходимо было подавить сигнал оборванных связей, чтобы более детально изучить остальные линии. Все сигналы наблюдались в широком температурном интервале вплоть до комнатных температур, поэтому путем изменения температуры не удавалось разделить эти центры. Исследования ЭСЭ позволили практически полностью подавить сигнал ЭПР оборванных связей вследствие короткого времени релаксации, обнаруженного нами для этих центров. На рис.2б показан

спектр ЭПР, зарегистрированный по сигналу ЭСЭ в том же образце I (без отжига), что и спектр ЭПР, показанный на рис.2а. Для удобства сравнения спектры приведены в одинаковых масштабах. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся на рис.2б, являются чрезвычайно информативными и могут быть объяснены наличием двух типов азотных центров в нанокристаллах: одиночных атомов азота N^0 и пар N_2^+ . Спектры ЭПР N^0 - и N_2^+ -центров описываются спиновыми гамильтонианами в виде

$$H = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{I}(N^0),$$

$$H = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_2 \cdot (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)(N_2^+),$$

где первое слагаемое в каждом выражении отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле B для центра со спином $S=1/2$ и электронным g -фактором в виде тензоров \mathbf{g}_1 и \mathbf{g}_2 для N^0 - и N_2^+ -центров, соответственно; второе слагаемое отражает сверхтонкое (СТ) взаимодействие в виде тензоров \mathbf{A}_1 или \mathbf{A}_2 между неспаренным электроном и одним или двумя эквивалентными ядрами азота ^{14}N (ядерный момент $I=1$) для N^0 - и N_2^+ -центров, соответственно.

В нижней части рис.2б представлены спектры ЭПР, смоделированные для одиночных атомов азота N^0 и для азотных пар N_2^+ , а также суммарный спектр ЭПР. Смоделированные спектры ЭПР получены с использованием следующих параметров для одиночных центров азота N^0 : $g_{\parallel 1}=g_{\perp 1}=2.0024$, $A_{\parallel 1}=40.7$ Гс и $A_{\perp 1}=29$ Гс и для парных центров азота N_2^+ : $g_{\parallel 2}=2.00245$, $g_{\perp 2}=2.0030$, $A_{\parallel 2}=55.38$ Гс и $A_{\perp 2}=29$ Гс. При симуляции использовалась ширина линии равная 3 Гс. Видно хорошее совпадение экспериментального и смоделированного спектров, что однозначно подтверждает предложенную интерпретацию спектров ЭПР и может служить репером для контроля как за концентрацией парамагнитного азота в наноразмерных кристаллах алмаза, так и с высокой точностью позволяет определить процентное содержание одиночных и парных азотных центров в этих кристаллах.

Параметры СТ структуры практически совпадают с соответствующими параметрами, полученными для объемных кристаллов алмаза. Центры с уровнями типа N^0 и N_2^+ характеризуются локализованными волновыми функциями, и эффекты конфинмента в наноструктуре не проявляются, как это характерно для центров с мелкими уровнями, имеющих сильно делокализованные волновые функции. Важным результатом является обнаружение существенной анизотропии g -фактора для пар азота, и, в то же время, отсутствие анизотропии для одиночных

центров азота, при этом константы СТ взаимодействия для обоих центров имеют сильную анизотропию. Благодаря использованию высокой частоты, удалось разделить сигналы ЭПР N^0 - и N_2^+ -центров, а также определить различие в g -факторах.

Фактически N^0 - и N_2^+ -центры имеют похожие электронные структуры, так как значительная часть спиновой плотности для N^0 -центра находится на соседнем атоме углерода, подобно тому, как половина спиновой плотности в N_2^+ -центре находится на соседнем атоме азота (электронные конфигурации C^0 и N^+ являются идентичными), поэтому структура одиночного центра азота N^0 может быть представлена в виде молекулы $(\text{NC})^0$.

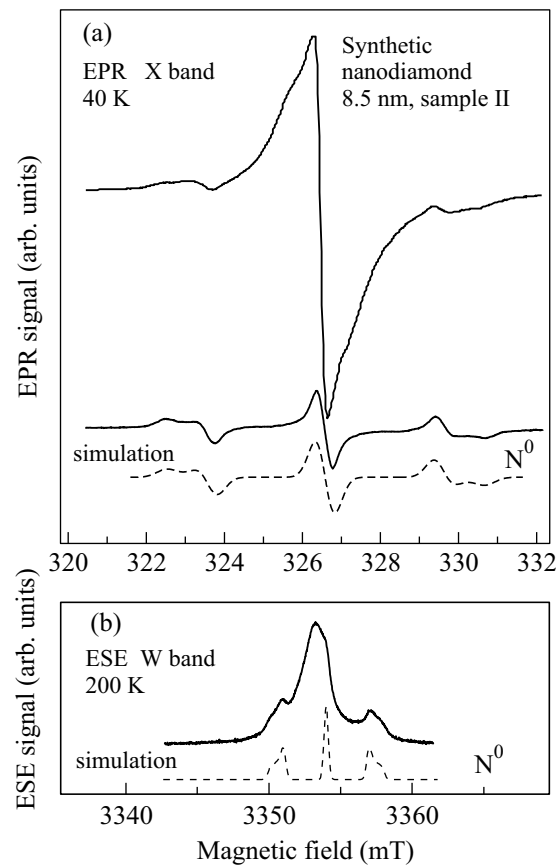


Рис.3. (а) Спектр ЭПР, зарегистрированный в X-диапазоне в порошке наноалмаза (образец II), полученного путем спекания ДНА при высокой температуре и высоком давлении. Внизу для сравнения приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в порошке синтетического алмаза с размерами кристаллитов 100 мкм, а пунктиром показан смоделированный спектр ЭПР для N^0 -центров. (б) Спектр ЭПР в том же образце II, зарегистрированный в W-диапазоне по сигналу ЭСЭ, внизу пунктиром показан смоделированный спектр ЭСЭ для N^0 -центров

На рис.3 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в X -диапазоне (а), и регистрации ЭСЭ в W -диапазоне (b) в алмазных кристаллитах с размерами ~ 8.5 нм, полученного путем спекания ДНА при высокой температуре и давлении (образец II). Внизу на рис.3а для сравнения представлен спектр ЭПР, зарегистрированный в X -диапазоне в микропорошке алмаза размером 100 мкм, синтезированного из графита при высоких давлениях и температурах в присутствии металлов катализаторов [23]; пунктиром показаны симулированные спектры ЭПР для N^0 -центров в X - и W -диапазонах. Видно, что в спектрах ЭПР, обнаруженных в образце II, присутствуют сигналы от одиночных центров азота N^0 , что дает основание утверждать, что эти центры присутствуют в стабильном состоянии внутри нанокристалла алмаза с размером 8.5 нм.

Таким образом, в работе обнаружены и идентифицированы одиночные центры азота N^0 и азотные пары N_2^+ в нанокристаллах природного алмаза размером менее 250 нм и однозначно установлена их структура путем исследования методами высокочастотного ЭПР. Открыты возможности неразрушающего контроля за содержанием основных типов азотных центров в наноалмазах. Наблюдались азотные центры внутри синтетического наноалмаза с размером меньше 10 нм, полученного путем спекания ДНА при высоких температурах и давлениях.

Выражаем благодарность Н.И. Силкину за обсуждение результатов. Работа поддержана Федеральным агентством по науке и инновациям, Государственный контракт 02.513.12.3031, и программами РАН “Спинзависимые эффекты в твердом теле и спинтроника”, “Поддержка инноваций и разработок”, “Квантовая физика конденсированных сред” и “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”.

1. *Ultra-Nanocrystalline Diamond: Syntheses, Properties and Applications*. Ed. O. Shenderova and D. Gruen. Publisher “William Andrew, Inc.”, 2006.
2. S. C. Erwin, Lijun Zu, M. I. Haftel et al., *Nature* **436**, 91 (2005).

3. A. S. Barnard and M. Sternberg, *Diamond and Related Materials* **16**, 2078 (2007).
4. G. D. Watkins, in *Deep Centers in Semiconductors*, Ed. S. T. Pantelides, Gordon and Breach, New York, 1986, pp. 147–183.
5. Special issue of *Phys. Status Solidi A* **154**, 1-466 (1996).
6. R. P. Messmer and G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **7**, 2568 (1973), and references therein.
7. W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, *Phys. Rev.* **115**, 1546 (1959).
8. L. A. Shulman, I. M. Zaritskii, and G. A. Podzyarei, *Fiz. Tverd. Tela* **8**, 2307 (1966) [*Soviet Phys. – Solid State* **8**, 1842 (1967)].
9. R. J. Cook and D. H. Whiffen, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **295**, 99 (1966).
10. C. F. O. Graeff, C. E. Nebel, M. Stutzmann et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 234 (1997).
11. J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, *Pep. Prog. Phys.* **41**, 1201 (1978).
12. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz et al., *Science* **276**, 2012 (1997).
13. P. Kok and B. W. Lovett, *Nature* **444**, 49 (2006).
14. N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, and F. Volk, *Nature* **333**, 440 (1988) .
15. V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz et al., *Carbon* **32**, 873 (1994).
16. M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 694 (1995).
17. M. Baidakova and A. Vul', *Journal Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6300 (2007).
18. Ф. М. Шахов, автореф. дис. канд. физ.-мат. наук, СПб., 2008.
19. J. A. van Wyk and J. H. N. Loubser, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 1501 (1983).
20. O. D. Tucker, M. E. Newton, and J. M. Baker, *Phys. Rev. B* **50**, 15586 (1994).
21. N. D. Samsonenko and E. V. Sobolev, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **5**, 304 (1967) [*JETP Lett.* **5**, 250 (1967)].
22. A. I. Shames, A. M. Panich, W. Kempinski et al., *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1993 (2002).
23. С. В. Кидалов, Ф. М. Шахов, В. М. Давиденко и др., *ФТТ* **50**, 940 (2008).