

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений

Е.А. Екимов, М.В. Кондрин

Яркая люминесценция примесно-вакансионных комплексов в алмазе в сочетании с его высокой химической и радиационной стойкостью делают алмаз привлекательным объектом для создания однофотонных эмиттеров и биомаркеров для применения в нанoeлектронике и биомедицине. В обзоре обсуждаются два представителя дефектов подобного рода в алмазе: кремний–вакансия (SiV) и германий–вакансия (GeV). Показаны как их сходство с более изученными азотно-вакансионными (NV) комплексами, так и их отличие от последних. Недавнее открытие GeV-центра люминесценции в алмазе создаёт уникальные возможности контролируемого получения источников одиночных фотонов в нанoалмазах. Показаны перспективы использования высоких давлений для создания однофотонных эмиттеров не только в сочетании с методами газофазного осаждения и ионной имплантации, но и в качестве самостоятельного метода получения центров люминесценции в нанoалмазах. Сравнительное изучение характеристик однофотонных эмиттеров, принадлежащих одному классу примесно-вакансионных комплексов, имеет помимо практического применения фундаментальное значение, поскольку позволяет глубже понять их структуру, электронно-оптические свойства и природу "тёмных" состояний в этих кристаллических дефектах. В заключение перечислено несколько открытых, требующих решения, проблем, касающихся структуры, зарядового состояния и практического использования этих центров.

Ключевые слова: высокие давления, алмаз, примесно-вакансионные центры, центры окраски, люминесценция

PACS numbers: 33.15.Pw, 33.50.Dq, 42.50.Ex, **61.46. – w**, 61.71.U – ,
63.20.kp, 63.20.Pw, **78.55. – m**, **81.10. – h**

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.11.037959>

Содержание

1. Введение (577).
2. Новые центры люминесценции в алмазе (578).
3. Методы создания примесных центров и источников одиночных фотонов (580).
 - 3.1. Ионная имплантация.
 - 3.2. Газофазное осаждение.
 - 3.3. Методика синтеза при высоких давлениях и высоких температурах.
 - 3.4. Синтез нанoалмазов с SiV-, NV- и GeV-центрами при высоких давлениях и температурах.
 - 3.5. Синтез алмазов с примесями германия и редкоземельных элементов.
4. Оптические свойства, электронная структура и зарядовое состояние межвакансионных комплексов (587).
5. Взаимодействие электроной и фононной подсистем: модель Хуанга – Риса (589).
6. Первопринципные методы расчёта вакансионных комплексов (590).
7. Изотопические эффекты (592).

8. Открытые проблемы: зарядовое состояние и электронный парамагнитный резонанс (593).
 9. Перспективы применения (594).
 10. Заключение (596).
- Список литературы (596).

1. Введение

Люминесценция является хорошо известным физическим эффектом, изучение которого восходит к классическим работам Стокса середины XIX в. Согласно общему определению люминесценция — это любое электромагнитное излучение вещества с энергией выше термического фона. При этом не уточняются ни агрегатное состояние вещества (эффект люминесценции наблюдается на отдельных молекулах, в жидкостях и твёрдых телах), ни процессы, приводящие к люминесценции. Напомним, что в двух хорошо известных "школьных" примерах: свечение белого фосфора и свечение обычного сахара при растирании — причиной люминесценции являются тепловое и механическое воздействия (термо- и триболюминесценция). В то же время наиболее простым способом возбуждения люминесценции (наиболее удобным для изучения этого эффекта) является другое электромагнитное излучение (фотолюминесценция), частота которого может существенно отличаться от характерной частоты излучаемого света.

Е.А. Екимов, М.В. Кондрин. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru, mkondrin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 20 июля 2016 г.,
после доработки 31 октября 2016 г.

С микроскопической точки зрения люминесценция обусловлена переходами электронов из основного состояния на какой-либо возбуждённый уровень и последующей релаксацией этого возбуждённого состояния (связанные с этим процессом эффекты рассмотрены в разделе 5). Важным условием является сравнительно длительное время жизни этого возбуждённого состояния (по крайней мере, большее периода колебаний излучаемого света, что позволяет отличать люминесценцию от процессов рассеяния света). Из определения люминесценции следует вывод о том, что возбуждённый уровень должен быть дискретным, отделённым от уровня основного состояния запрещённой зоной. В случае кристаллов такому требованию отвечают примесные уровни в запрещённой зоне полупроводников и диэлектриков.

Благодаря широкой запрещённой зоне, "прозрачной" как в видимом, так и в ближнем ультрафиолетовом диапазонах излучения, алмаз является привлекательной "платформой" для исследования центров люминесценции. Систематические исследования в этой области начались в 1960-х годах [1, 2]. В настоящее время известно около 500 оптически активных центров в алмазе [3, 4]. Несмотря на внушительность этого числа, оно сравнительно невелико (надо иметь в виду, что это число включает в себя *все* оптически активные дефекты)¹. В кристаллической решётке алмаза вследствие её жёсткости и сравнительно малого межатомного расстояния возможно образование лишь небольшого числа типов простых дефектов (таких, как вакансии, примеси замещения и внедрения, состоящие из атомов с малым атомным радиусом). По тем же причинам в алмазной матрице могут возникать немногочисленные более сложные дефектные комплексы, состоящие из одного или нескольких примесных атомов (даже с довольно большим атомным радиусом) и соседних с ним вакансий, позволяющих включить этот ион в алмазную матрицу. Примечательно, что именно принципиально малая возможная концентрация этих комплексов позволяет создавать в наноразмерном материале "штучные" оптически активные центры, привлекающие с практической точки зрения (хотя технология их создания оказывается достаточно сложной, о чём пойдёт речь в разделе 3).

Интерес к дефектам в алмазе до недавнего времени был связан в основном с исследованиями в фундаментальных или довольно специфических прикладных областях (производство ювелирных камней необычной окраски [5] или изучение геологических условий вблизи месторождений природных алмазов [6]). Однако недавний бурный прогресс в микроскопии сверхвысокого разрешения, биомедицине, биосенсорике, квантовой информа-

тике и метрологии, а также успехи в области химического синтеза нанодисперсных алмазов вновь привлекли внимание к объектам такого рода. В настоящем обзоре рассматриваются два сравнительно "молодых" представителя примесно-вакансионных центров, принадлежащих, несмотря на различие по составу, одному классу комплексов, а также обсуждаются перспективы их получения и практического применения.

2. Новые центры люминесценции в алмазе

В течение последнего десятилетия оптически активные центры в алмазе стали объектом пристального изучения с точки зрения перспектив их использования в качестве люминесцентных маркеров в биологии, для измерения слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением и, самое главное, в качестве так называемых Λ -систем (трёхуровневых квантовых систем с двумя почти равновероятными каналами релаксации возбуждённого состояния, подробнее рассмотренных в разделе 9) и эмиттеров одиночных фотонов для квантовой обработки информации и связи [7–16].

Из 500 оптически активных центров в алмазе к настоящему времени только около десяти нашли применение в качестве однофотонных эмиттеров [8]. В частности, была показана возможность использования центров типа азот–вакансия (NV) [9] и кремний–вакансия (SiV) [14], а также центров, связанных с Cr [15] и Ni (NE8) [16]. Выбор сам по себе невелик, даже если учесть создание новых однофотонных источников, о которых пойдёт речь ниже.

Отметим, что "экзотическая" структура NE8-дефекта (атом никеля в окружении четырёх атомов азота) обуславливает сложности создания источников одиночных фотонов с воспроизводимыми свойствами, а структура Cr-содержащего центра пока достоверно не установлена, хотя предполагается, что в его образовании принимает участие кислород. Что касается применения в биомедицине, то наличие примесей таких металлов, как Ni, Cr, Co и т.п., в люминесцирующих биомаркерах нежелательно, поскольку канцерогенные элементы могут находиться на поверхности алмазной частицы и оказывать неблагоприятное воздействие на объект исследования.

Наиболее изученными в качестве эмиттеров одиночных фотонов являются NV- и SiV-центры, а традиционными методами их создания — химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition — CVD) и ионная имплантация [7, 8]. В то же время разработка технологий создания эмиттеров одиночных фотонов на основе NV- и SiV-центров сталкивается с серьёзными трудностями. Дело в том, что азот и кремний — наиболее распространённые элементы примесей в природных и синтетических алмазах. Из-за высокой растворимости в алмазе кремния и азота возникают проблемы с контролируемым введением SiV- и NV-центров в процессе роста кристаллов. Дозированное легирование становится трудно осуществимым ввиду поступления примесей из ближайшего окружения синтезируемых алмазов. В CVD-процессах источником примесей азота и кремния являются в первую очередь остаточные газы и кварцевые детали реакторов [17–19]. Низкие давления синтеза (типичные значения 30–100 торр [20]) способствуют быстрому накоплению неконтролируемых примесей в зоне осаждения алмаза вследствие высокой

¹ Число 500 отвечает общему количеству примесных оптических линий в алмазе, описанных в справочнике А.М. Зайцева [3], многие из которых, по всей видимости, соответствуют разным зарядовым состояниям одного и того же дефекта, получаемым, кроме того, иногда достаточно "экзотическими" способами. В качестве примера можно привести линию 1,979 эВ, наблюдаемую в имплантированных азот-содержащих алмазах после их оптической обработки при температурах жидкого азота. В этом случае линия 2,367 эВ угасает и появляется линия 1,979 эВ, что, по-видимому, обусловлено изменением зарядового состояния какого-то дефекта. При повышении температуры до комнатной зарядовое состояние восстанавливается. Однако если рассматривать только центры, способ получения которых является технологически оправданным, то их число оказывается сравнительно небольшим, в лучшем случае не более нескольких десятков.

диффузионной подвижности атомов и ионов в газовой фазе.

В случае применения люминесцирующих алмазов в биомедицине введение легирующей примеси не требует деликатного контроля. Однако методом CVD не удаётся осуществить массовый воспроизводимый синтез мелко-размерных кристаллов, необходимых для применения в медицине: отдельные неоднородные по размеру наночастицы алмаза образуются на подложках при условии очень низкой плотности нуклеации [21]. Характерный размер, требуемый для этой цели, 5–100 нм [22, 23]. В то же время получение наноалмазов размером менее длины волны люминесценции является весьма важным для снижения потерь, возникающих при отражении и преломлении света на границах кристаллов, и повышения эффективности сбора излучения однофотонных эмиттеров [24].

За исключением неконтролируемого вхождения азота в алмаз [25], "взрывные" технологии пока не дают положительного решения проблемы получения легированных наноалмазов, а методы дробления неэффективны из-за широкого диапазона размеров синтезируемых частиц. Возникают также проблемы по сохранению структурного качества исходного алмаза, с очисткой от продуктов размола, а получаемые наночастицы имеют преимущественно осколочную форму [26], что затрудняет их использование в медицине.

Таким образом, с одной стороны, продолжается поиск технических решений с целью осуществления контроля за легированием и улучшения характеристик NV- и SiV-центров с использованием методов имплантации, CVD, взрывных технологий, а с другой — синтезируются новые оптически активные центры, а также тестируется технология синтеза при высоких давлениях для решения проблем повышения качества структуры алмазной "платформы" и массового синтеза легированных наноалмазов.

Недавние сообщения о получении методами химического осаждения новых центров люминесценции в алмазе на основе примеси Ge [27–30] и Eu [31] открывают уникальные перспективы прямого синтеза мелко-размерных кристаллов алмаза с единичными центрами люминесценции благодаря низкой равновесной концентрации примеси. Примечательно, что, в отличие от примесей азота и кремния, структурные примеси германия и атомов редкоземельных элементов в природных алмазах не обнаружены, хотя оксиды редкоземельных элементов — частые "гости" как в поликристаллических алмазах типа карбонадо, так и в монокристаллах некоторых типов [32, 33]. Случайным образом примеси германия и редкоземельных элементов в реакционный объём при синтезе алмаза не попадают. Интерес к этому свойству неоспоримо велик, так как возникает возможность контролируемого легирования, которую весьма сложно реализовать при легировании азотом и кремнием.

Применение высоких давлений и температур (High-Pressure High-Temperature — HPHT) как инструмента для синтеза алмаза с центрами люминесценции до недавнего времени не рассматривалось в качестве ключевого подхода для удовлетворения нужд квантовой электроники, хотя вполне успешно использовалось для восстановления структуры и активации примеси после ионной имплантации [34, 35], улучшения физическо-механических свойств CVD-алмазов [36, 37], а также для модификации цветовой гаммы природных алмазов [38–40].

Высокие требования к качеству структуры при создании источников одиночных фотонов заставляют обращаться к синтезу алмаза в области его термодинамической стабильности. Совершенство структуры алмаза может быть оценено по ширине линии комбинационного рассеяния (КР) света 1332 см^{-1} , поскольку наличие дефектов приводит к её асимметричному уширению. Сравнительное изучение структуры природных, CVD- и HPHT-алмазов показало, что для алмазов, полученных в CVD-процессе, характерная ширина линии КР лежит в диапазоне $2,3\text{--}7,8\text{ см}^{-1}$ [41], тогда как в алмазах, синтезированных при высоких давлениях, она обычно составляет около $1,7\text{--}2,2\text{ см}^{-1}$. Именно HPHT-алмазы используются в качестве подложек для выращивания высококачественных монокристаллов в CVD-процессе [42]. При этом структурное качество получаемых методом CVD плёнок уступает совершенству HPHT-подложки [43]. Необходимо подчеркнуть принципиальные различия между HPHT- и CVD-методами выращивания алмазов. Если в HPHT-методе алмаз образуется в термодинамически равновесных условиях, то в CVD-методе он растёт в метастабильных условиях, причём наличие атомарного водорода в ростовой плазме является принципиальным условием, обеспечивающим удаление sp^2 -гидридизированного углерода, образующегося в процессе роста.

Что касается синтеза наноалмазов при высоких статических давлениях, то первое сообщение о их синтезе из органических соединений было сделано Р. Венторфом более чем полвека назад [44]. Тогда это открытие не нашло должного применения. Получение легированных наноалмазов — это новое направление в синтезе наноалмазов из органических соединений, которое приобрело дополнительный импульс развития в связи с решением проблемы создания люминесцирующих алмазов с высокосовершенной структурой.

Основное внимание в настоящем обзоре уделяется примесно-вакансионным комплексам, под которыми мы понимаем сложные дефекты кристаллической структуры, состоящие из одиночного примесного атома и одной или нескольких непосредственно соседствующих с ним вакансий. Исторически первым примером комплексов такого типа стал азотный комплекс (NV), встречающийся в природных алмазах. Искусственные комплексы с кремнием впервые были получены в 1980 г. В.С. Вавиловым с сотрудниками [45] в первых экспериментах по выращиванию CVD-алмазов. Хотя участие кремния в образовании этих дефектов было установлено практически сразу, выяснение их структуры продолжалось почти 15 лет, пока в 1996 г. Госс [46] не предложил структурную модель, которая положила начало целому классу вакансионных комплексов, получивших название межвакансионных (split-vacancy) комплексов.

В качестве исходной Госс взял модель NV-комплекса, в котором один из атомов углерода замещён атомом кремния, а в соседнем с ним узле находится вакансия (симметрия такого центра C_{3v} или $3m$, центр инверсии отсутствует). Оптимизация химических связей такой структуры методом функционала плотности приводит к тому, что примесный атом кремния "выталкивается" почти в центр связи, соединяющей его исходное положение с соседним вакантным узлом. При этом оказывается, что инверсионная симметрия (симметрия центра D_{3d} или $3m$) восстанавливается с хорошей точностью, а атом

кремния оказывается расположенным как бы между двумя вакансиями, что и привело к появлению общего названия комплексов такого типа. Впоследствии Госс [47, 48] подробно разобрал всевозможные комбинации элементов IV и V групп, которые могут образовывать как комплексы подобного вида, так и более сложные вакансионные комплексы, включающие в себя более двух вакансий, однако большинство из них пока синтезировать не удалось. Исключением является комплекс GeV, экспериментально полученный в 2015 г. в результате CVD-синтеза [27, 28] и HPHT-синтеза [29, 30].

Отметим также, что более сложные вакансионные комплексы рассматриваются в качестве возможных кандидатов для создания довольно значительных по объёму нанопор, в которые можно было бы встроить атомы с существенно большим атомным радиусом (например, атомы европия [31]), однако в настоящий момент это имеет скорее гипотетический характер, поэтому в данном обзоре подобные сложные комплексы рассматриваться не будут.

С практической точки зрения интерес к SiV- и GeV-центрам (так же, как и к NV-центру) обусловлен их оптическими свойствами, поскольку они образуют примесные уровни в запрещённой зоне алмаза, обладающие достаточно яркой и практически монохроматической люминесценцией. В перспективных разработках в квантовой коммуникации, метрологии и квантовой информатике центры такого рода рассматриваются в качестве возможных кандидатов на роль однофотонных источников, причём интерес к источникам такого рода значительно возрастает, если у них удаётся обнаружить необычное взаимодействие между электронами или электронными спинами, а также испускаемыми или поглощаемыми фотонами (как, например, в квантово-запутанных электрон-фотонных состояниях в NV-центрах, подробно рассматриваемых в разделе 9).

Пока что изучение межвакансионных примесных центров, в отличие от изучения NV-центров, находится только в начале пути, что отчасти объясняется их сравнительной "молодостью". Это в некоторой степени отражается и количеством обзоров по примесным центрам в алмазе: если NV-центрам посвящено несколько фундаментальных обзоров (например, [49, 50]), то для SiV-центров на роль такого обзора претендует только диссертация 2014 г. К. Хеппа (Christian Hepp) [51]. В какой-то мере мы своим обзором намереваемся восполнить некоторые пробелы в литературе по межвакансионным центрам.

Мы рассмотрим более детально современное состояние дел в контексте обозначенных направлений исследований. При обсуждении методов создания оптически активных центров в алмазах с использованием CVD и ионной имплантации основное внимание будет уделяться перспективам использования отжига при высоких давлениях для модификации структуры и свойств алмаза.

3. Методы создания примесных центров и источников одиночных фотонов

3.1. Ионная имплантация

Метод ионной имплантации широко используется для получения полупроводниковых структур, например, на кремниевых подложках [52–54]. Метод включает в себя

ионизацию примесных атомов и ионную бомбардировку подложки-мишени в ускоряющем электрическом поле. Характерная глубина внедрения ионов примеси в подложку составляет от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. Ионная бомбардировка сопровождается образованием дефектов структуры, главным образом вакансий, атомов и ионов в междоузлиях. В целом, степень нарушения структуры определяется природой, кинетической энергией имплантируемых ионов и дозой облучения. Последующий высокотемпературный отжиг (при температурах порядка 800–1100 °С) используется не только для восстановления нарушенной структуры, но и для "активации" примеси. Например, в случае электрически активной примеси под "активацией" подразумевается рекомбинация внедрённых атомов и вакансий с образованием примеси замещения. В отличие от кремния, алмаз имеет существенно более высокую дебаевскую температуру и является метастабильной фазой при нормальных давлениях. При пороговых концентрациях вакансий (10^{22} см^{-3}), созданных при имплантации, структуру алмаза не удаётся восстановить; появление фазы графита наблюдается при отжиге при температурах выше 800 °С [55–57]. И в случае меньших доз имплантированных ионов нельзя полностью исключить вероятность локального образования при отжиге неалмазного углерода.

"Активирование" примеси, т.е. размещение примеси в узле решётки или образование комплексов с участием вакансий, также сильно зависит от температуры отжига при условии, что вакансии (вакансии) и примесный атом (ион) находятся в пределах единичного диффузионного перескока. В целом, диффузионная подвижность примеси в алмазе при температурах, соответствующих восстановительному отжигу, практически отсутствует. Представление о диффузии атомов в алмазе можно почерпнуть из работ [35, 58, 59]. В результате изучения концентрационного профиля ^{13}C на границе алмазного "сэндвича", полученного осаждением слоя алмаза из ^{13}C на поверхность кристалла природного алмаза (^{12}C -основа), показано, что глубина проникновения изотопа углерода ^{13}C в алмаз после отжига в течение 20 ч при температуре 1800 °С под давлением 7,7 ГПа не превышает 32 нм [58]. Коэффициент диффузии ^{13}C в алмазе при температуре 1800 °С оценивается максимальным значением около $6 \times 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (см. таблицу).

В случае использования методики предварительного введения бора в алмаз методом имплантации [35, 59] отжиг образцов при температурах 1300–1650 °С в течение 1 ч не приводит к заметной миграции бора в алмазе, степень активации при этом составляет менее 1 % (рис. 1). Такого же порядка степень активации экспериментально наблюдается для NV-центров при имплантации азота [60], и можно ожидать подобной степени активации для SiV- и GeV-центров. Предполагается, что конкурирующая рекомбинация вакансий и "выбитых" атомов углерода, а также образование сложных комплексов, блоки-

Таблица. Расчёт коэффициента самодиффузии D углерода в алмазе по экспериментальным данным при давлении 7,7 ГПа [58]

$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$
2300	$2,8 \times 10^{-17}$
2000	$8,5 \times 10^{-18}$
1800	$5,9 \times 10^{-19}$

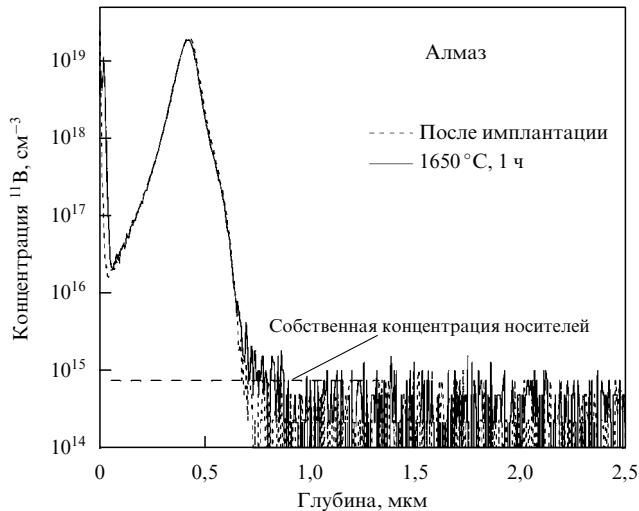


Рис. 1. Распределение концентрации бора, установленное методом масс-спектропии вторичных ионов (Secondary Ion Mass Spectroscopy — SIMS), вдоль направления имплантации до отжига (штриховая кривая) и после отжига при температуре 1650 °С в течение 1 ч (сплошная кривая) [59].

рующих вакансий, являются причиной неэффективной активации примеси. Использование высоких давлений может затормозить графитизацию алмаза, но даже после отжига при давлении ≈ 7 ГПа и температурах 1400 °С эффективность активации имплантированной примеси, например бора, оказывается весьма ограниченной, на уровне 7 % [35]. Механизм влияния давления на активацию примеси остаётся неясным. В случае имплантированного азота НРНТ-отжиг алмазных подложек не даёт особого преимущества при активации NV-центров и требует весьма деликатных условий, что связано с диссоциацией NV-центров и образованием азотных пар при высоких температурах (≈ 2000 °С [61]) (рис. 2).

Приведённые данные дают представление о сложности и неоднозначности результатов экспериментов по созданию дефектов в алмазе методом ионной имплантации. Существенно, что "неактивированная" примесь, присутствующая, вероятно, в виде сложных комплексов, становится источником практически неустраняемых структурных искажений. Ковалентный радиус атома азота не превышает такового для углерода, что подразумевает образование азота в замещающем положении при диссоциации NV-центров. Что касается вакансионных комплексов Si и Ge, (а также Eu и Er, если такие комплексы действительно существуют), то вакансии "приклеены" к примеси с большим, чем у углерода, атомным радиусом; устойчивое существование примесей Si, Ge (Eu и Er) в замещающем или внедрённом состояниях энергетически невыгодно [31, 47]. НРНТ-отжиг алмазов при температурах выше 2000 °С может быть, следовательно, осуществлён без опасения диссоциации SiV- и GeV-комплексов, однако соответствующих опубликованных экспериментальных результатов пока нет.

3.2. Газофазное осаждение

Получению источников одиночных фотонов в алмазе методом CVD посвящено несколько достаточно подробных обзоров (см., например, [8, 49]). В CVD-процессе рост плёнок в присутствии примесей N, B, Si, Ge и др. сопровождается встраиванием атомов в решётку алмаза

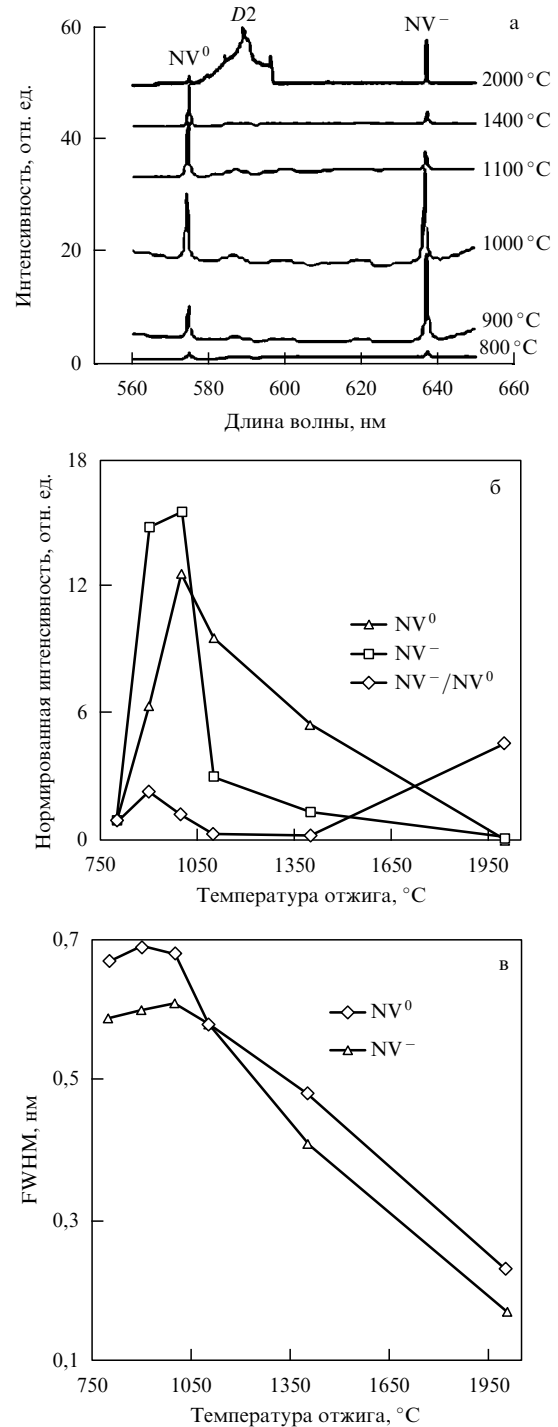


Рис. 2. Влияние температуры отжига на интенсивность люминесценции NV⁰- и NV⁻-дефектов в алмазе, полученных ионной имплантацией CVD-монокристалла [61]. (а) Спектры люминесценции, полученные после отжига при температурах 800–1400 °С в вакууме и при 2000 °С и давлении 8 ГПа (масштаб спектра увеличен в 10 раз, D2 — группа линий КР второго порядка в алмазе). (б) Нормированные интенсивности линий люминесценции NV⁰- и NV⁻-дефектов и отношение этих интенсивностей (NV⁻/NV⁰) в зависимости от температуры обработки. (в) Температурная зависимость полуширины (Full Width at Half Maximum — FWHM) линий люминесценции NV⁰- и NV⁻-дефектов.

в виде примеси замещения и различных комплексов, в том числе с участием вакансий. Что касается создания оптически активных NV- и SiV-центров в наноалмазе методом CVD, то однородность легирования, воспро-

изводимость результатов, а также выход легированных наноалмазов находятся на невысоком уровне [47]. Последнее является естественным ограничением метода выращивания на подложке. Если бы удалось осуществить синтез наноалмазов в газовой фазе на левитирующих центрах кристаллизации, то такой процесс мог бы стать решением проблемы массового получения CVD-наноалмазов. Спектральная ширина линий одиночных эмиттеров в CVD-наноалмазах заметно больше, чем в макроскопических кристаллах; причины такого уширения пока остаются неясными. Можно предположить, что при встраивании атомов примеси в алмазную решётку в метастабильных условиях могут образовываться дефекты структуры с sp^2 -гибридизованным углеродом, ответственные за возникновение механических напряже-

ний. Наноалмазы обычно получают при пониженных температурах [62], что способствует повышению содержания дефектов из-за низкой подвижности атомов в растущем слое. На возможное присутствие sp^2 -углерода указывает появление тёмно-коричневой окраски алмаза, преднамеренно легированного азотом в процессе его осаждения [37] (рис. 3). При последующем отжиге при давлениях 7 ГПа и температурах до 2200 °С кристаллы становились более прозрачными, их цвет менялся на серо-голубой, а затем они становились бесцветными. Общее содержание азота, так же как и его концентрация, в алмазе не изменилось. Отжиг при температурах порядка 1900 °С приводил к трансформации NV-центров в другие дефекты, предположительно в NVN или NNNV (т.е. состоящие из одной вакансии и двух или трёх соседних примесных атомов). При температуре 1900 °С происходила диссоциация NV-центров, сопровождавшаяся миграцией вакансий; образование азотных пар было зафиксировано при более высоких температурах, порядка 2200 °С. Интересно, что при этом структура и содержание водородсодержащих дефектов в решётке алмаза остаются без изменений, что позволяет считать наличие "водородных" дефектов характерным признаком CVD-алмазов.

3.3. Методика синтеза при высоких давлениях и высоких температурах

Известно, что синтез при высоких давлениях в области стабильности алмаза позволяет получать алмазы с высоким совершенством кристаллической структуры. Например, выращивание кристаллов алмаза на заправку в металлическом расплаве, содержащем кремний, сделало возможным изучение тонкой структуры линий в спектрах люминесценции SiV-центра на длинах волн около 737 нм [63, 64]. Наблюдение изотопического разделения линий люминесценции позволило надёжно связать природу ответственного за люминесценцию центра с примесью кремния [64].

В этом разделе мы коснёмся синтеза алмаза с оптическими центрами в неметаллических ростовых средах. В отличие от выращивания кристаллов алмаза в традиционных растворителях углерода на основе переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Cr, Mn [65], синтез в нетрадиционных ростовых средах, таких как C–H (углеводороды) [44], C–P [66], C–S [67], C–B₄C [68], C–H₂O [69] и др., позволяет легировать алмаз без опасения образования магнитных металлических включений и примесей, наличие которых не только ухудшает структуру алмаза, но и оказывает негативное влияние на стабильность спиновых состояний оптических центров. В случае применения люминесцирующих алмазов в качестве биомаркеров в медицине присутствие металлов также нежелательно.

Синтез в нетрадиционных средах происходит, как правило, при более высоких температурах и нередко приводит к получению новых примесных состояний. При этом синтез в двойных системах особенно привлекателен с точки зрения объяснения получаемых результатов. Например, в случае синтеза алмаза в системе B–C [68] удаётся получить сильно легированные бором состояния (концентрация бора в алмазе на уровне 10^{21} см⁻³) за счёт увеличения растворимости бора в алмазе при температурах, близких к температуре плавления эвтектики карбид бора–графит (2500 К). Синтез алмаза в

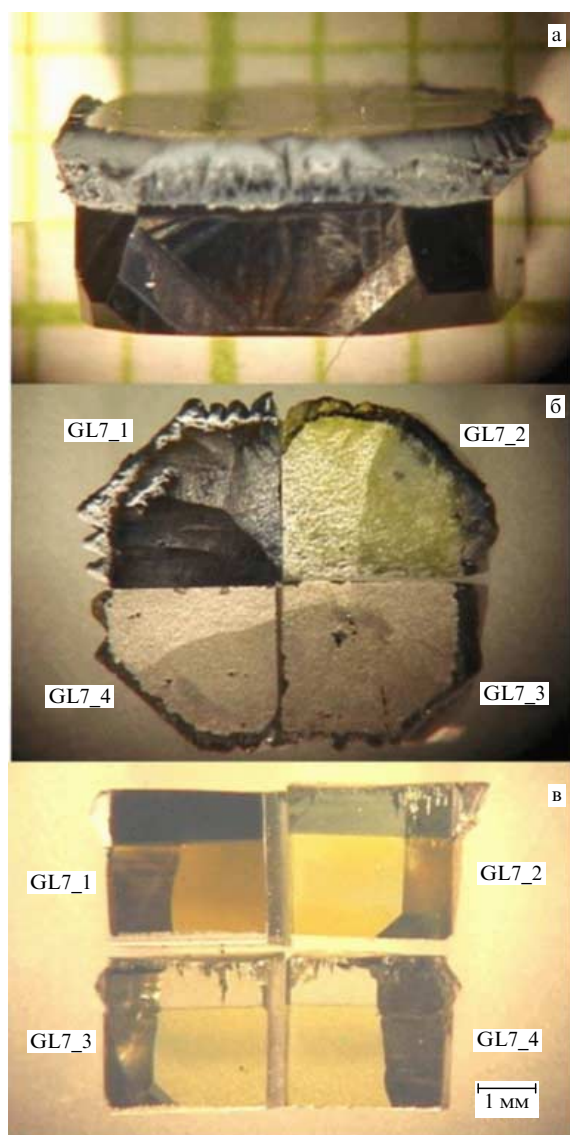


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Изменение окраски и прозрачности кристалла алмаза, выращенного методом CVD на подложке из HPNT-монокристалла алмаза, в зависимости от условий отжига под давлением 6,5–7 ГПа [37]. (а) Исходный CVD-кристалл на подложке. "Четверти" исходного кристалла на подложке до (б) и после (в) отжига: GL7_1 — исходный кристалл на подложке, GL7_2 — кристалл после отжига при температуре 1900 °С (1 ч), GL7_3 и GL7_4 — кристаллы после отжига при температуре 2200 °С в течение 1 ч и 10 ч соответственно.

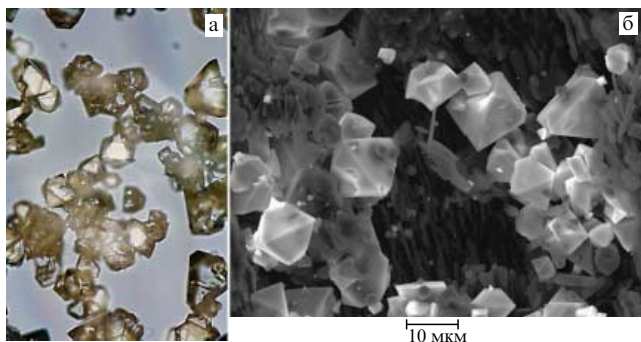


Рис. 4. Алмазы, синтезированные в системе С–Н–Ge при давлении 8–9 ГПа и температуре 1600 °С из смеси нафталина и германия: (а) оптическое и (б) электронно-микроскопическое изображения [30].

системах С–N [70], Ge–C [71] был успешно осуществлён, тогда как в системе Si–C образуется только карбид кремния SiC, который стабилен при температурах до порядка 3100 К при давлениях до 8–9 ГПа [72]. Синтез хорошо огранённых алмазов в системе С–N был осуществлён при разложении графитоподобного C_3N_4 при давлениях 22 ГПа и температурах выше 1000 °С [70]. Из графита при столь высоких давлениях, соответствующих прямому переходу графита в алмаз, образуется поликристаллический наноалмаз [73]. Хотя азот не проявляет каталитических свойств в отношении синтеза алмаза [44], его присутствие в качестве "балласта" в исходном "графите" препятствует спеканию частиц алмаза и способствует появлению огранки. В работах [44, 70] люминесценция кристаллов не изучалась, хотя температуры синтеза были благоприятными для образования NV-центров.

Каталитические свойства германия при превращении графита в алмаз (при выращивании кристаллов алмаза на затравку в расплаве германия) были продемонстрированы достаточно давно [71], но в работе [71] изучение оптических свойств не являлось приоритетом. Образование GeV-центров в алмазах, выращенных в двойной системе Ge–C под давлением, было зафиксировано позднее [29], уже после обнаружения GeV-центров в CVD-алмазах и алмазах, имплантированных германием [27]. С прикладной точки зрения синтез алмаза из расплава германия под давлением, по-видимому, интереса не представляет. Присутствие включений германия в алмазе вызывает появление значительных механических напряжений, которые могут привести к разрушению кристаллов [30] (рис. 4). Дело в том, что объём германия при затвердевании увеличивается, что становится критичным при получении кристаллов с высоким оптическим качеством.

Более перспективными с практической точки зрения стали тройные ростовые системы вида легирующий элемент–С–Н. Варьируя исходный состав, можно управлять уровнем легирования, избегая при этом образования включений легирующего элемента. Микрокристаллы алмаза, легированные Si, N, Ge, были получены при давлениях 8–9 ГПа из смесей на основе нафталина ($C_{10}H_8$) [30, 74].

3.4. Синтез наноалмазов с SiV-, NV- и GeV-центрами при высоких давлениях и температурах

Методы массового синтеза наноалмазов, такие как детонационный (или взрывной), лазерный, являются методами динамического синтеза, протекающего в тече-

ние малого времени (несколько миллисекунд) в сильно-неравновесных и плохо контролируемых по температуре и давлению условиях. Из опыта синтеза легированного алмаза в статических условиях следует, что структурное состояние примеси и её концентрация в алмазе зависят не только от состава ростовой среды, но и от параметров синтеза. Так, например, увеличение температуры синтеза приводит к агрегированию примеси азота и снижению его общей концентрации в алмазе [75]. До сих пор проблема получения легированного наноалмаза решалась с использованием подхода "сверху–вниз" ("top–down"), который заключается в механическом измельчении легированного объёмного алмаза, полученного такими методами статического синтеза, как CVD и НРНТ [26, 76]. Такой подход является многоступенчатым и исключительно затратным. Процесс измельчения сопровождается загрязнением алмаза металлами, а также его графитизацией. Кроме того, известно, что механическое измельчение всегда приводит к появлению структурных дефектов в приповерхностных слоях частиц, что становится критичным при создании однофотонных эмиттеров. Результирующий продукт измельчения — алмазные наночастицы с полидисперсным распределением по размеру — имеют осколочную форму в результате раскалывания по плоскостям спайности (111) (рис. 5), что крайне нежелательно при использова-

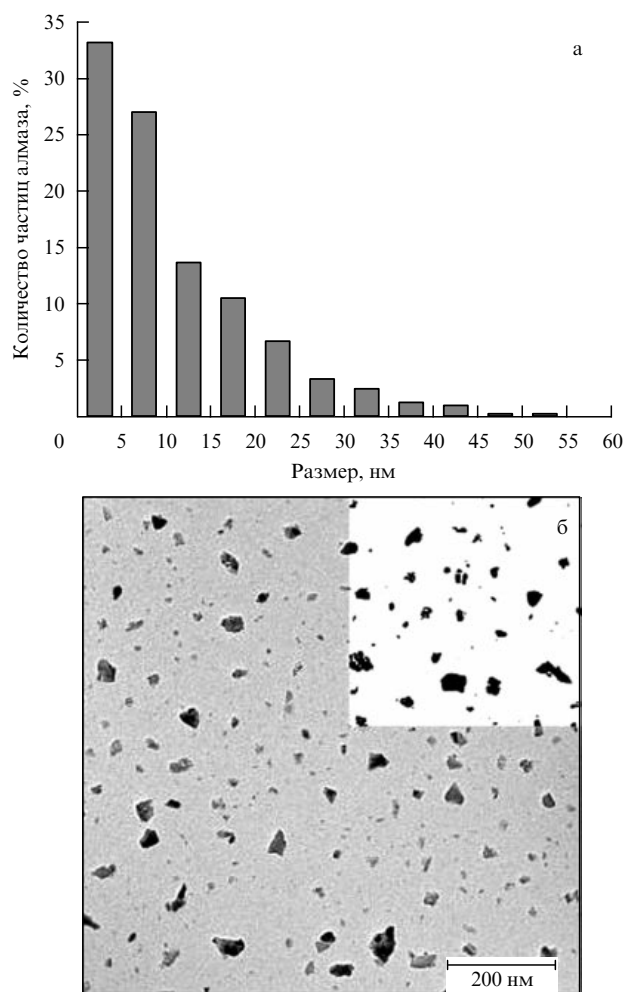


Рис. 5. Распределение частиц алмаза, полученных в результате дробления НРНТ-алмаза, по размеру (а) и их форма (б) [26].

нии в медицинских целях. При этом выход наночастиц малого размера крайне невелик.

Синтез наноалмазов из органических соединений, осуществлённый при высоких давлениях Р. Венторфом более чем полвека назад [44], в настоящее время становится чрезвычайно востребованным для получения нанокристаллов алмаза с оптически [7–16] и электрически [77, 78] активными примесями для использования в биомедицине и наноэлектронике. В работе [44] сообщалось о получении при давлениях порядка 14 ГПа и температурах около 1300 °С необычайно "мягкого" алмаза (не царапающего стекло, что, возможно, означало отсутствие видимых глазом царапин), отмечалось также уширение его рентгеновских дифракционных линий, что указывало на образование алмаза в нанокристаллической форме. Позднее Онодера с соавторами [79] показали, что наноалмаз можно получить при меньших давлениях и температурах, чем те, которые использовал Венторф. Нелегированные наноалмазы были получены при давлении 8 ГПа и температурах 800–1300 °С из камфена (C₁₀H₁₆). По данным просвечивающей электронной микроскопии размеры элементарных кристаллитов не превышали 10 нм. Отметим также недавнюю работу по получению нанокристаллов алмаза размером в несколько нанометров в системе С–N (разложением C₃N₄) [70]. Очень

высокие давления синтеза (15–25 ГПа) и малые размеры платиновой капсулы для получения образцов исключают практическую значимость данного метода синтеза наноалмазов.

Первые сообщения о синтезе наноалмазов с SiV-, NV- и GeV-центрами при высоких давлениях были сделаны в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН. Наноалмазы были получены из смесей на основе нафталина при давлении 8–9 ГПа. Хотя доля наноалмазов в смеси с микрокристаллами была незначительной (5%), их структура, в отличие от таковой CVD-наноалмазов, практически не уступала по качеству структуре объёмных кристаллов [30, 74, 80]. Как следствие, самые узкие спектральные линии SiV⁻-центров были получены в НРНТ-наноалмазах [80] (рис. 6). Задача массового синтеза наноалмазов с SiV-, NV- и GeV-центрами до сих пор не решена. Литературные данные по синтезу наноалмазов, в том числе легированных, при высоких давлениях весьма ограничены. В отличие от синтеза микро- и наноалмаза из смесей реагентов на основе нафталина с планарной структурой молекулы, синтез алмазов при разложении индивидуального соединения 9BBN (9-borabicyclononane) с мостиковой структурой и атомами бора в углеродном цикле протекает с образованием только наноалмазного компонента с примесью бора в алмазной решётке [78, 81] (рис. 7). Получение наноалмазов, легированных бором, при давлении 8–9 ГПа и температурах 1000–1400 °С является первым обнадеживающим результатом массового синтеза легированных наноалмазов при высоких давлениях.

В то же время вопросы о механизме образования наноалмаза из органических соединений при давлениях ниже давления прямого перехода графита в алмаз (10–11 ГПа [82, 83]) и легирования наноалмаза примесью пока остаются нерешёнными, что не позволяет предсказывать необходимые условия его синтеза. В немногочисленных работах по синтезу нелегированных наноалмазов [44, 79, 84] из органических соединений были выдвинуты предположения о ключевой роли структуры исходных соединений в образовании алмазных зародышей: структуры насыщенных углеводородов (парафин, полиэтилен) и циклических соединений с углеродными мостиками (адамantan, камфен) с sp³-гибридизованными атомами углерода способствуют образованию алмаза, тогда как планарная структура ароматических соединений (нафталин, антрацен) стимулирует формирование совершенного графита, затрудняющее дальнейшее образование алмаза. В работе [84] предложено в качестве условий образования наноалмаза благоприятное атомное соотношение Н:С (1,6–0,03) в исходных углеводородах. Помимо влияния водорода на образование алмаза из органических соединений, отмечается, что заметное присутствие азота в структуре органических соединений благоприятно для образования графита и неблагоприятно для синтеза алмаза; роль кислорода не выяснена, но его присутствие не блокирует процесс образования алмаза [44].

Недавнее получение нано- и микрокристаллов алмаза в образцах, состоящих из смеси нафталина и фторированного графита, было объяснено образованием на промежуточной стадии превращения нанолуковичного и микроразмерного пластинчатого графита, размеры которого наследуются алмазом [85]. Надо отметить, что

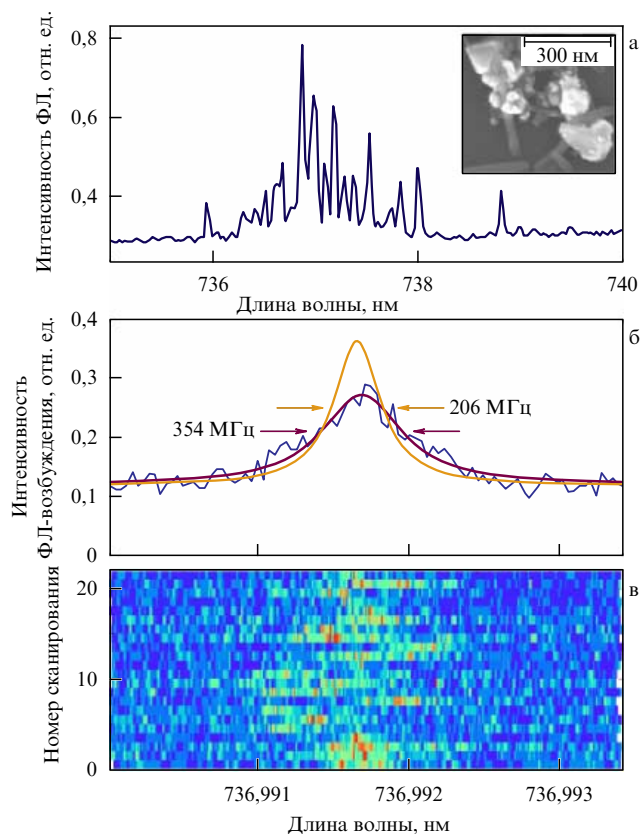


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Резонансное возбуждение индивидуальных SiV-центров в алмазе. (а) Спектр фотолуминесценции (ФЛ) наноалмазов размером менее 200 нм. На вставке — полученное с помощью растрового электронного микроскопа (scanning electron microscope) изображение, демонстрирующее несколько центров. (б) Спектр центра, полученный методом спектроскопии возбуждения фотолуминесценции (photoluminescence excitation — PLE), с шириной линии 354 МГц. (в) С учётом поправок на сдвиги отдельных сканов ширина линии составила 206 МГц (кривая с наибольшим пиком на рис. б), что соответствует времени жизни возбуждённого состояния [80].

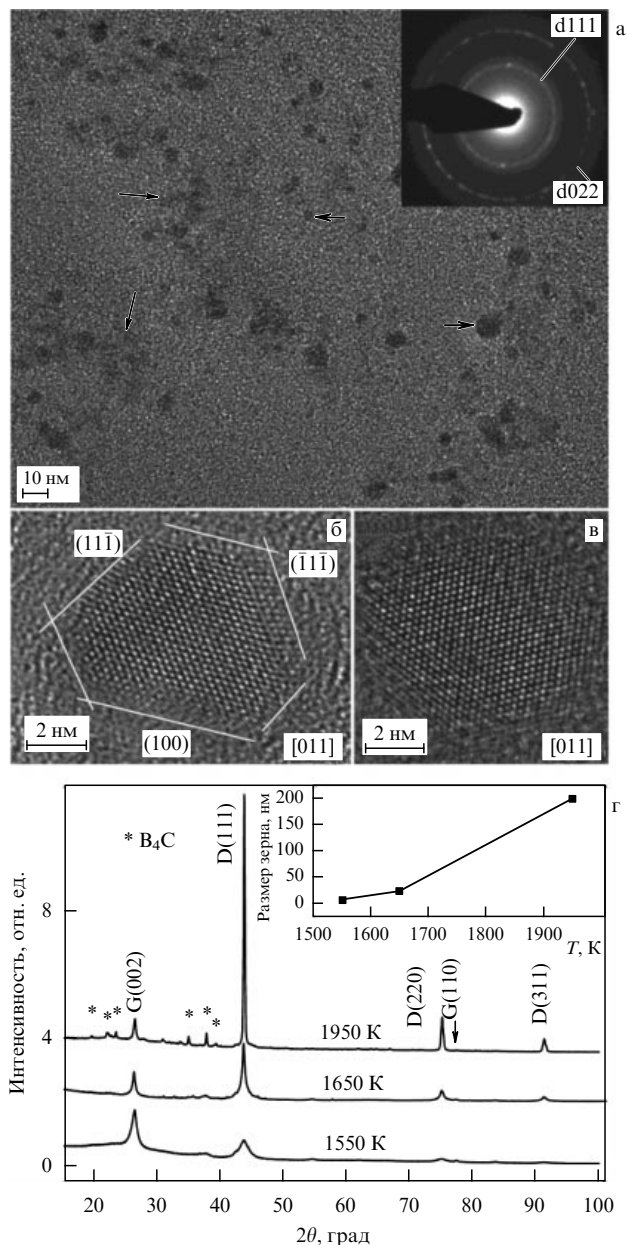


Рис. 7. Синтез легированных бором наноалмазов из борорганического соединения 9-BBN ($C_{16}H_{30}B_2$) при давлениях 8–9 ГПа и температурах 1550–1950 К [78]. (а–в) Изображения нанокристаллов, полученные методом просвечивающей микроскопии. На вставке рис. а приведена картина электронной дифракции; d111 и d022 — дифракционные отражения алмаза. (г) Дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах. На вставке рис. г показано влияние температуры синтеза на размер получаемых нанокристаллов. G — графит, D — алмаз.

идея о ключевой роли нанографита в синтезе наноалмаза ранее была высказана при изучении поведения индивидуальных органических соединений [84], а также углеродных материалов [86]. В последнем случае речь идёт о синтезе наноалмаза при давлениях, превышающих давление прямого перехода графита в алмаз. В целом, предложенные закономерности синтеза наноалмаза не носят универсального характера, а в литературных данных имеется множество противоречий относительно поведения одних и тех же органических веществ при высоких давлениях и температурах. В связи с этим систематические исследования закономерностей разложения при

высоких давлениях индивидуальных органических соединений, содержащих атомы легирующих элементов, а также изучение структуры и состава образующихся углеродных материалов остаются важными для выяснения механизма синтеза и легирования наноалмаза.

3.5. Синтез алмазов с примесями германия и редкоземельных элементов

Сообщение, сделанное в работе [27], об обнаружении люминесценции на длине волны около 602 нм в спектрах алмаза, легированного германием, вызвало огромный интерес, как упоминалось в разделе 2, в связи с возможностью решить проблему контролируемого легирования и получения нанокристаллов с единичными центрами непосредственно в процессе синтеза. Было показано, что центр "602 нм" образуется в алмазных плёнках, выращенных в присутствии германия, а также в алмазе, имплантированном германием, после его отжига [27] (рис. 8). Было установлено, что центр люминесценции "602 нм" обладает всеми свойствами источника одиночных фотонов, хотя природа центра осталась под вопросом из-за низкого качества спектров люминесценции и наличия неконтролируемых примесей в алмазе, в частности азота и кремния. В появившихся вскоре работах [28, 29] по легированию алмаза германием, в том числе при высоких давлениях [29], не удалось решить принципиально важный вопрос о природе центра люминесценции "602 нм". Изотопного разделения бесфононной линии (БФЛ) в спектрах GeV-центров в алмазе при низких температурах не произошло, в то время как в спектрах SiV-центров при низких температурах БФЛ разделяется. Для выяснения природы и структуры "германиевых" центров был осуществлён синтез алмазов с использованием изотопно-обогащённого германия (^{72}Ge , ^{76}Ge) и углерода (^{12}C , ^{13}C) в тройной, Ge–C–H, и четверной, Ge–C–H–O, системах в условиях, когда германий являлся добавкой, но не растворителем углерода [30]. По наблюдению сдвигов в тонкой структуре БФЛ была однозначно установлена "германиевая" природа люминесценции на длине волны 602 нм [30]. В целом, ширина линии люминесценции не зависела от размера синтезированных кристаллов, что указывает на высокое структурное совершенство получаемых наноалмазов. Кристаллы алмаза в зависимости от условий их синтеза могли содержать примесь кремния и азота. При этом азотные центры обнаруживались только при охлаждении. Добавление в систему бора приводило к связыванию примесного азота и исчезновению линий люминесценции азотных центров. Источником кремния и SiV-центров в алмазе оказалась агатовая ступка, используемая для приготовления смесей реагентов. Замена агатовой ступки пластиковой, а элементами высокого давления кремния, решающая проблему неконтролируемого попадания кремния в алмаз.

Таким образом, техника высоких давлений позволяет достаточно легко и надёжно контролировать условия легирования. Что касается концентрации GeV-центров в алмазе, то её определение является весьма сложной задачей в отсутствие подходящих эталонов. Концентрация германия в CVD-плёнке методом вторичной ионной масс-спектропии (Secondary Ion Mass Spectroscopy) была определена на уровне 10^{16} см^{-3} . Концентрация германия в реакционной смеси создавалась при взаимо-

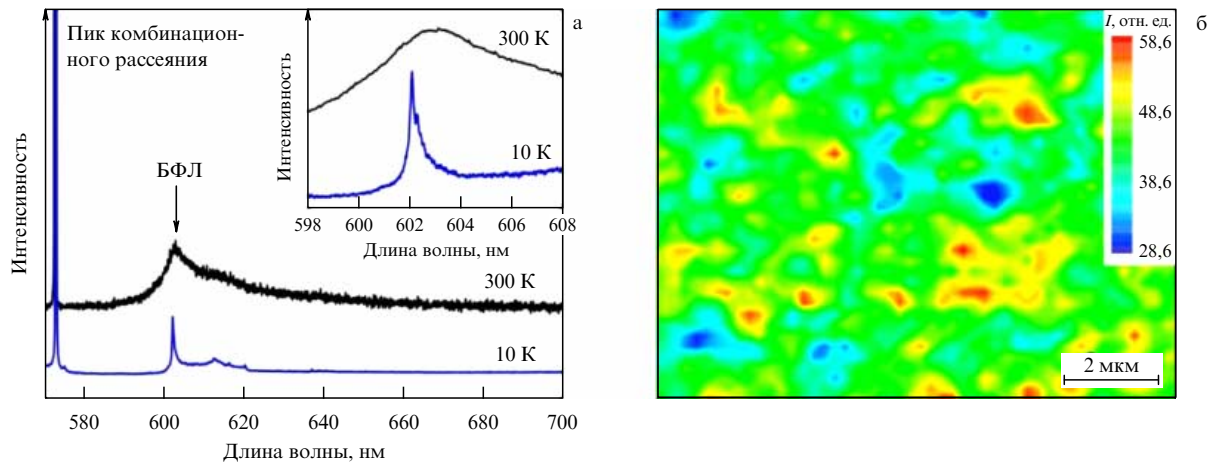


Рис. 8. (В цвете онлайн.) (а) Спектры люминесценции алмаза с GeV-центром, полученного методом имплантации. Вставка показывает бесфононную линию. (б) Интенсивность бесфононной линии, сканированная по имплантированной поверхности [27].

действии микроволновой плазмы с германием в твёрдом состоянии. Для сравнения, концентрация примеси кремния, которая не вводилась специально в реактор, была на уровне 10^{18} см^{-3} . В работе [29] общая концентрация германия в НРНТ-алмазе, определённая методом масс-спектрокопии, находилась в интервале от 1 ppm (parts per million) до нескольких сотен ppm ($10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Полученные данные в действительности не дают представления о концентрации GeV-центров в алмазе и являются, по-видимому, сильно завышенными из-за присутствия включений и кластеров на основе германия. Оценка концентрации GeV-центров с использованием данных по поглощению образцов и концентрационной зависимости поглощения алмаза с SiV-центрами даёт значение, не превышающее $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [30]. Если это так, то при синтезе алмазов размером менее 100 нм могут быть получены кристаллы с единичными центрами люминесценции — идеальный по конфигурации источник одиночных фотонов.

В работе [30] люминесценция была изучена на микрокристаллах и агрегированных нанокристаллах; в настоящее время исследуется люминесценция на индивидуальных нанокристаллах.

Получение центров люминесценции в алмазе на основе редкоземельных элементов уже давно привлекает вни-

мание исследователей. Прорыв в данном направлении позволил бы соединить высокую химическую стойкость алмаза с очень продолжительным временем когерентности ядерного спина редкоземельного иона (квантовая память, магнитные сенсоры), а также с их яркой и узкой люминесценцией практически во всех востребованных областях спектра. Например, имеется патент по получению центров люминесценции эрбия с длиной волны излучения 1,5 мкм методом имплантации в алмазе, что было бы идеальным для передачи сигнала по кварцевому волокну [87]. Однако публикации, подтверждающие данные патента о создании центров люминесценции на основе эрбия в алмазных плёнках методом имплантации, отсутствуют. В целом, в литературе признаётся, что методы имплантации примесей редкоземельных элементов в алмаз не приводят к образованию центров люминесценции из-за графитизации алмаза на этапе последующего отжига для восстановления алмазной структуры [31]. Имеется сообщение о получении яркой люминесценции ионов Eu^{3+} , "закреплённых" Eu-O-C связями на поверхности частиц в порошках ультрадисперсного алмаза [88]. Центры люминесценции с такой структурой могут иметь очень ограниченное применение.

Наиболее интересный результат по получению центров люминесценции на основе редкоземельного эле-

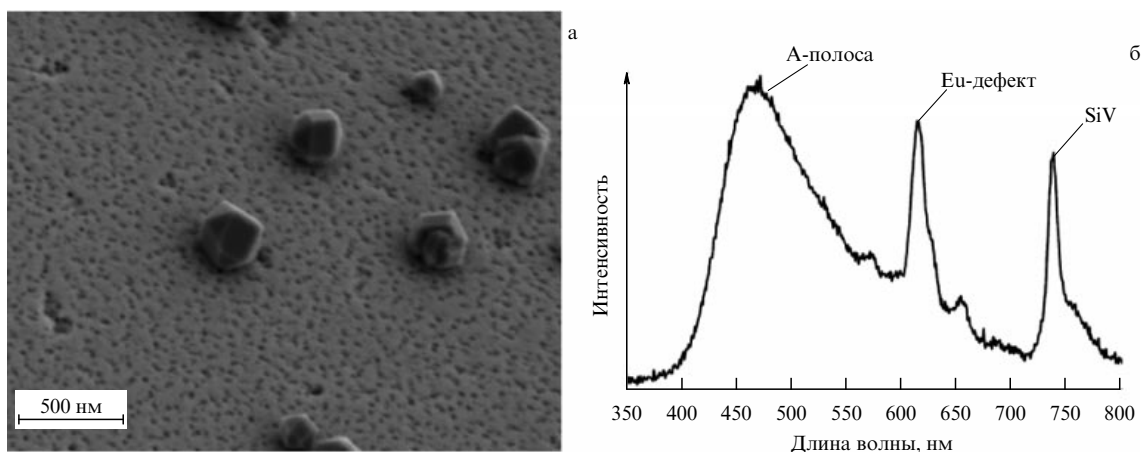


Рис. 9. Микроструктура алмаза (а) и катодная люминесценция Eu-дефекта в наноалмазе (б) [31].

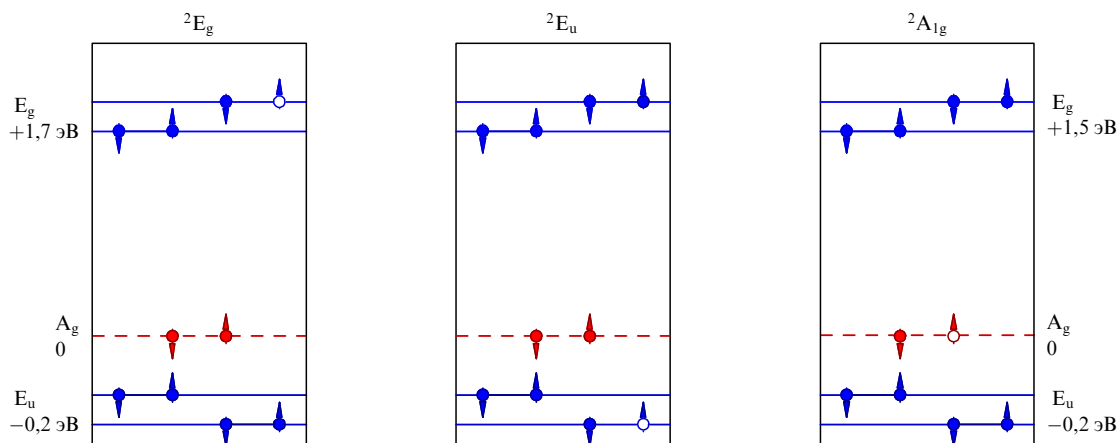


Рис. 10. Схематическая структура примесных электронных орбиталей (сплошные линии) Кона – Шэма вблизи потолка валентной зоны алмаза (показанной штриховой линией) отрицательно заряженного межвакансионного комплекса, соответствующих основному, 2E_g , возбужденному, 2E_u , и одному из возможных "тёмных" состояний, ${}^2A_{1g}$ [51, 89]. Значения вдоль вертикальных осей указывают симметрию одноэлектронной волновой функции и соответствующие значения энергии для GeV⁻-центров (левая ось) и SiV⁻-центров (правая ось). Заполнение уровней показано кружками — светлый кружок отвечает незаполненному состоянию.

мента в алмазе опубликован в [31]: Eu³⁺ был интегрирован в алмазную решётку плёнок и нанокристаллов в несколько стадий в сложном процессе, включающем в себя окисление поверхности алмазной плёнки, химическое осаждение европия и последующее заравнивание примеси алмазным слоем. Люминесценция наблюдалась в области длины волны 600 нм (рис. 9). Данный результат даже в отсутствие практического применения имеет принципиальную важность: центры люминесценции редкоземельного центра могут быть созданы в процессе наращивания алмаза. Однако сообщений о синтезе алмаза с примесью редкоземельных элементов пока нет.

4. Оптические свойства, электронная структура и зарядовое состояние межвакансионных комплексов

Суммируя экспериментальные данные, подкреплённые в некоторой степени теоретическими расчётами (проблемы, связанные с вычислениями *ab initio*, подробнее рассмотрены в разделе 6), можно предложить структуру примесных уровней межвакансионных примесных центров, схематически изображённую на рис. 10. Применительно к SiV-центрам она примерно соответствует схеме, предложенной А. Гали [89]. Существенную роль в ней играют частично заполненный примесный дублет E_g (здесь и далее рассматриваются представления группы $\bar{3}m$), находящийся немного выше (на 1–1,5 эВ) потолка валентной зоны, и целиком заполненный примесный дублет E_u , находящийся примерно вровень с потолком валентной зоны. Наличие этого второго примесного уровня приводит к расщеплению триплета T_d , являющегося в чистом алмазе потолком валентной группы и преобразующегося, согласно представлению группы $m\bar{3}m$, в синглет A_g и дублет E_g с характерной энергией расщепления $\approx 0,5$ эВ. Кроме того, немного ниже по энергии находится примесный синглет A_g . Наблюдаемая люминесценция в инфракрасном диапазоне обусловлена главным образом переходом электронов с целиком заполненного примесного уровня E_u на частично заполненный уровень E_g , причём расчётная разница по энергии

между ними как раз соответствует экспериментально наблюдаемой частоте люминесценции. Поскольку оба уровня являются дублетами, экспериментально наблюдаемое тонкое расщепление полосы люминесценции даёт квадруплет (без учёта сверхтонкого расщепления, обусловленного взаимодействием с ядерными спинами), а экспериментальное значение частоты расщепления вместе с температурной зависимостью интенсивностей каждой из четырёх оптических компонент позволяют однозначно определить расщепление для каждого из электронных дублетов (≈ 1 мэВ).

Следует заметить, что оптические переходы $E_u \rightarrow E_g$ разрешены правилами отбора, в то время как переходы с других близлежащих уровней (как примесных, так и чисто алмазных A_g и E_g) запрещены. Тем не менее было показано [89], что такие уровни могут образовывать "тёмное" состояние (shelving level), с помощью которого можно объяснить достаточно тонкие моменты люминесценции одиночных примесных центров (например, двойную релаксацию пучкование–антипучкование (bunching–antibunching)² в автокорреляционной функции $g^2(t)$ SiV-центров [14]) (рис. 11). Изучение тёмных состояний имеет помимо фундаментального значения практическое применение, поскольку для приложений важна малая вероятность перехода с оптически активного возбуждённого состояния на этот тёмный уровень, что означает высокий квантовый выход (quantum efficiency) однофотонного эмиттера [8]. В идеале желательно было бы, конечно, чтобы каждый поглощённый фотон впоследствии переизлучался путём люминесценции (квантовый выход равен единице). Сравнительный анализ квантового выхода, относительной эффективности БФЛ (фактора Дебая–Валлера), времени жизни в возбуждённом состоянии, скорости счёта и других очень важных

² Пучкование (bunching) — радиотехнический термин, означающий группирование отдельных дискретных сигналов по временной оси. Противоположную тенденцию (равномерное распределение по времени отдельных импульсов, которая отвечает антикорреляции в их следовании, тогда можно назвать антипучкованием (antibunching). В квантовой оптике оба этих термина применяются к отдельным частицам, в данном случае — к фотонам.

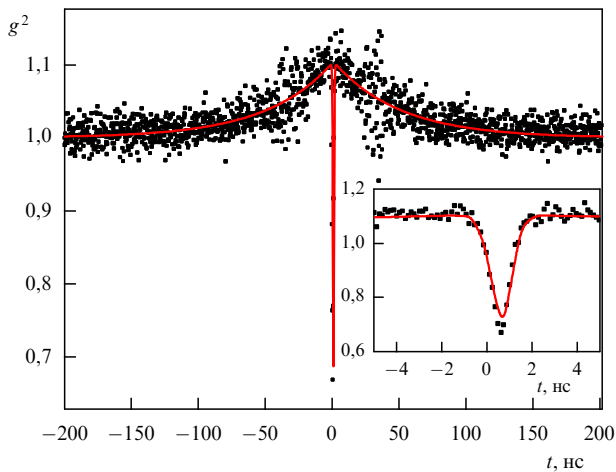


Рис. 11. Автокорреляционная функция одиночного SiV^- -центра из работы [90], демонстрирующая bunching–antibunching-поведение, описываемое формулой $g^2(t) = 1 - (1 + a) \exp(-|t|/\tau_1) + a \exp(-|t|/\tau_2)$, где a — амплитуда релаксационного процесса, τ_1, τ_2 — времена релаксации bunching–antibunching-процессов. На вставке в укрупнённом масштабе показан фрагмент зависимости $g^2(t)$ вблизи $t = 0$. Значение $g^2(t = 0) < 1$ (антипучкование) показывает, что этот центр является однофотонным эмиттером. Наличие диапазона времён, при котором $g^2(t) > 1$, и последующее асимптотическое уменьшение $g^2(t)$ до единицы (пучкование) свидетельствуют о наличии у этого центра оптически неактивного "тёмного" состояния.

характеристик однофотонных эмиттеров на основе SiV^- , NV^- и других центров люминесценции подробно проводится, например, в обзорах [7, 8]. Что касается GeV^- -центра, то предварительная оценка квантового выхода [30] даёт значения не хуже, чем для SiV^- -центра (0,05), но меньше, чем для NV^- -центра (0,7).

При исследовании оптических свойств примесных центров оптические переходы удобно представлять как переходы между разными уровнями, описываемыми многоэлектронной функцией плотности — молекулярным термом. Для нейтрального и отрицательно заряженного межвакансионных примесных комплексов такая функция включает в себя шесть и семь одноэлектронных состояний соответственно. При этом основное состояние имеет симметрию $[89]^2E_g$ для отрицательно заряженного и $^3A_{1u}$ для нейтрального центров, а возбуждённое — 2E_u и $^3A_{2g}$ соответственно. В этих обозначениях левый верхний индекс отвечает числу проекций спина, а всё остальное — кристаллографической симметрии волновой функции. Важно отметить, что основное состояние отрицательно заряженных комплексов имеет спин 1/2 (и соответственно две проекции, + и –), а для нейтральных примесей, согласно правилу Хунда, два электрона на двукратно вырожденном верхнем уровне E_g обладают коллинеарными спинами, а следовательно, суммарный спин $S = 1$.

Согласно теореме Яна–Теллера, имея двукратно вырожденный и частично заполненный уровень, межвакансионный комплекс является принципиально неустойчивым, что приводит к снятию вырождения. Для отрицательно заряженных центров экспериментально получены следующие энергии расщепления: 0,21 мэВ (50 ГГц) и 1,08 мэВ (260 ГГц) для SiV^- [91, 92]; 0,75 мэВ (181 ГГц) и 4,63 мэВ (1,12 ТГц) для GeV^- [30] — для основного и возбуждённого состояний соответственно.

Применительно к SiV^- -центру было высказано предположение, что вырождение снимается благодаря смещению примесного атома относительно оси, соединяющей две вакансии, что приводит к исчезновению тригональной оси и понижению симметрии комплекса до моноклинной (в сущности, это и есть статический эффект Яна–Теллера) [89]. Последующие экспериментальные исследования по зеемановскому расщеплению [51, 91] позволили сделать вывод о том, что расщепление электронных уровней, по всей видимости, обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Расчёт методом функционала плотности для GeV^- -центра [30] показал, однако, что рассчитанные энергии спин-орбитального взаимодействия существенно превышают экспериментальные значения.

Полезно сравнить эти данные с результатами для более исследованного случая отрицательно заряженного NV^- -центра. Для него люминесценция обусловлена переходами с целиком заполненного одноэлектронного синглетного уровня A_1 , который находится примерно на 1 эВ выше верхней границы запрещённой зоны, на частично заполненный (двумя электронами) дублет E , находящийся на 1,95 эВ выше по энергии (представления точечной группы $3m$) [93], так что эти уровни находятся глубоко внутри запрещённой зоны. Многоэлектронная функция, построенная для четырёх электронов, имеет симметрии 3A_2 для основного и 3E для возбуждённого состояний. То есть в данном случае оба этих состояния являются спиновым триплетом, что тоже следует из правила Хунда.

Таким образом, линия люминесценции NV^- представляет собой секстет [50, 94], но энергия расщепления оказывается существенно меньшей, чем для межвакансионных примесей, — тонкое расщепление (которое связывают как со спин-орбитальным, так и со спин-спиновым взаимодействиями) приводит к разнице между энергиями уровней с нулевой и ненулевой проекциями спина $\approx 2,88$ ГГц и ≈ 10 ГГц для основного и возбуждённого состояний [50, 94]. Следовательно, рассматривая переходы из основных состояний с нулевой или ненулевой проекциями спина в какое-либо из возбуждённых состояний с определённой проекцией орбитального момента, в NV^- -центрах можно реализовать классическую Λ -систему, имеющую вполне ощутимые перспективы использования в квантовой коммуникации и вычислениях [13, 95, 96].

Для выяснения, какое именно зарядовое состояние реализуется в этих примесных центрах, следует иметь в виду, что межвакансионные центры по своей природе обладают достаточно малой концентрацией. Поскольку более простые примесные центры (замещения, внедрения, вакансионные) имеют более высокую концентрацию, в реальных условиях изменение концентрации этих "простых" дефектов значительно влияет на положение уровня Ферми алмазной матрицы, а вариации уровня Ферми могут в свою очередь изменять зарядовое состояние вакансионных комплексов. Такие вариации в значительных пределах ($\approx 0,3$ эВ) сказываются на оптических переходах этих центров. Как отмечалось выше, частично заполненный примесный уровень SiV^- -центра расположен ненамного выше потолка валентной зоны. Наличие другой донорной примеси, вызывающей повышение уровня Ферми примерно на 1 эВ над потолком валентной зоны, уже должно приводить к отрицательной зарядке этой примеси, а такое перераспределение заряда — в свою

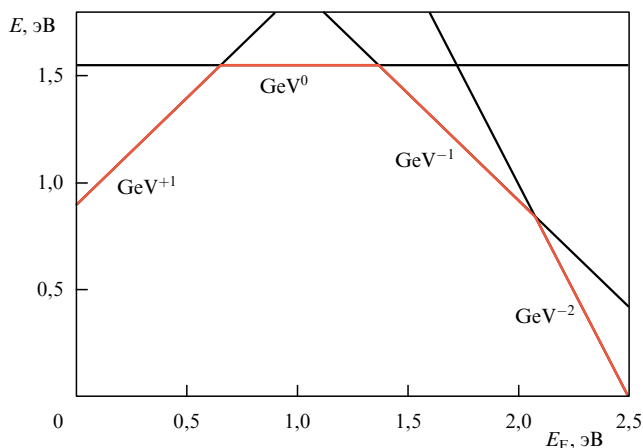


Рис. 12. Диаграмма зарядового состояния GeV-комплекса.

очередь к изменению энергетической структуры примесных уровней.

В частности, экспериментальные данные указывают на то, что энергия люминесценции для нейтрального SiV-центра (SiV^0) имеет характерную величину 1,32 эВ, тогда как энергия люминесценции более распространённого (и тем самым приводящего к более сильной интенсивности люминесценции) отрицательно заряженного центра SiV^{-1} составляет 1,68 эВ. Именно линия SiV^{-1} и была впервые обнаружена экспериментально.

В алмазе, допированном германием, линия 2,06 эВ предположительно отвечает отрицательно заряженному GeV-центру, поскольку первопринципные расчёты для нейтральной примеси дают значительно более низкую величину перехода (1,75 эВ) [30]. Пока нет экспериментальных сообщений об обнаружении спектральных линий, которые можно было бы связать с люминесценцией нейтрального комплекса GeV. Хотя зарядовое состояние достаточно просто моделировать методом функционала плотности, однако практическое сопоставление определённого зарядового состояния конкретного примесного центра с наблюдаемыми линиями люминесценции может оказаться весьма нетривиальной экспериментальной задачей.

Типичные диаграммы расчёта зарядового состояния приведены на рис. 12. По вертикальной оси отложена энергия образования дефекта, при этом в качестве химического потенциала для атомов (C, Si, Ge) взяты экспериментальные значения для подходящего кристаллического состояния, а для электронов — рассчитанные методом функционала плотности значения энергии Ферми E_F . В таком случае считается, что при некотором определённом значении E_F (отложенной по оси абсцисс на рис. 12) в дефектном кристалле реализуется тот тип дефекта, который обладает наименьшей возможной энергией, т.е. на графике это выглядит как многоугольник, образующийся в результате пересечения построенных для разных зарядовых состояний прямых $E - E_F$. Абсциссы вершин этого многоугольника определяют значения энергии, при которых происходит перезарядка (смена зарядового состояния) дефекта. Как видно из рис. 12, для GeV-центров возможны четыре зарядовых состояния: (1, 0, -1, -2), но два крайних из них оказываются энергетически стабильными только при нереалистичных величинах энергии Ферми.

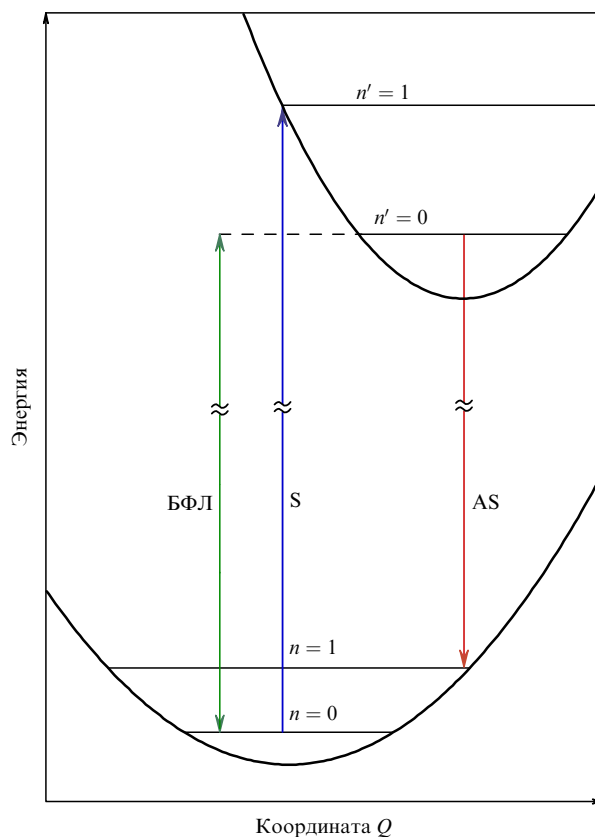


Рис. 13. Схематическая модель Хуанга – Риса. Показаны два первых колебательных уровня основного (n) и возбуждённого (n') электронных состояний.

5. Взаимодействие электронной и фоновой подсистем: модель Хуанга – Риса

Сложность электронной структуры примесных центров отнюдь не исчерпывает всей сложности описания примесных комплексов. Экспериментально наблюдаемая люминесценция в значительной мере обусловлена взаимодействием электронной и фоновой подсистем, в котором существенную роль играют примесные (локальные) фоновые моды. В принципе частоты колебаний такого рода могут быть получены и с помощью первопринципных расчётов, однако имеется тонкий момент, связанный с изучением колебаний возбуждённого состояния. Хотя возбуждённые состояния плохо описываются такими расчётами, они могут быть качественно объяснены в рамках достаточно простой модели Хуанга – Риса [97–99] (рис. 13).

Следует заметить, что идея о взаимодействии электронных оптических переходов и гармонических колебательных движений атомов была высказана гораздо ранее в работах Франка [100], Кондона [101] и Френкеля [102]. В работе Хуанга и Риса, которая впоследствии завершила эту тему, были рассчитаны боковые колебательные спектры примесных атомов (соответствующие линиям переходов S и AS на рис. 13). Хотя теоретическое исследование этой модели можно считать законченным ещё лет 50 назад, однако её применение для интерпретации экспериментальных данных всё ещё вызывает затруднения, о чём может свидетельствовать, например, недавний миниобзор [103] с практическими "рецептами" приложе-

ния этой теории. Поэтому мы считаем нелишним повторить здесь основные положения модели Хуанга – Риса.

Примесный атом (или комплекс) в основном состоянии можно описать как находящийся в гармонической яме. Тем самым квантовое описание такой системы в гармоническом приближении приводит к эквидистантному набору колебательных уровней. Вся эта серия тем не менее соответствует основному, т.е. невозбужденному, электронному состоянию примесного комплекса. Оптическое возбуждение такого примесного комплекса приводит к тому, что зарядовая плотность вблизи этого центра достаточно сильно изменяется, так что геометрическое положение центра оказывается уже энергетически невыгодным, что приводит к изменению обобщенной координаты Q этого центра (см. рис. 13). В качестве обобщенной координаты можно рассматривать, например, расстояние от примесного атома до ближайших углеродных атомов или смещение примесного атома относительно оси, соединяющей два соседних вакансионных узла (в зависимости от принятой исходной модели). Тем не менее предполагается, что электронное возбуждение оказывается достаточно долгоживущим, так что электронно-возбужденный центр за это время успевает отыскать энергетический минимум и релаксировать в него, прежде чем электрон успеет перейти с более высоколежащего электронного уровня на основной. Разумеется, даже в случае такого метастабильного состояния возбужденный центр можно считать находящимся в практически гармонической потенциальной яме с соответствующим эквидистантным спектром колебательных уровней.

Оптические переходы в такой модели обусловлены главным образом переходами между двумя (соответствующими основному и возбужденному электронным состояниям) уровнями нулевых колебаний. Поэтому в данном случае наиболее яркая линия люминесценции получила название бесфононной линии (zero-phonon line — ZPL). В то же время переходы между возбужденными колебательными уровнями приводят к появлению дискретного спектра, так называемой боковой/вибронной полосы (vibronic band), наблюдаемой в области выше или ниже БФЛ. Эти энергетические диапазоны соответствуют поглощению или люминесценции, что требует существенно разных экспериментальных методов исследования, с вытекающими отсюда проблемами сшивания экспериментальных данных, связанными например, с нормировкой интенсивностей [103]. Интересно в связи с этим отметить, что GeV^- -центр, хорошо видный на спектрах люминесценции, пока не удалось зарегистрировать в оптическом поглощении [30].

Столь подробное описание этих переходов впоследствии будет использовано при объяснении логики квантово-химических расчетов в разделе 6. Кроме того, есть достаточно тонкий момент, связанный с сопоставлением параметров потенциальной ямы в основном и возбужденном состояниях. Известной проблемой квантово-химических расчетов является тот факт (обусловленный самим методом функционала плотности), что они принципиально применимы только для вычисления энергии основного состояния некоторой конфигурации атомов. Даже расчет механических колебаний такой структуры или электронных переходов уже вызывает проблемы. В рассматриваемом случае приходится исследовать механические колебания возбужденной электронной струк-

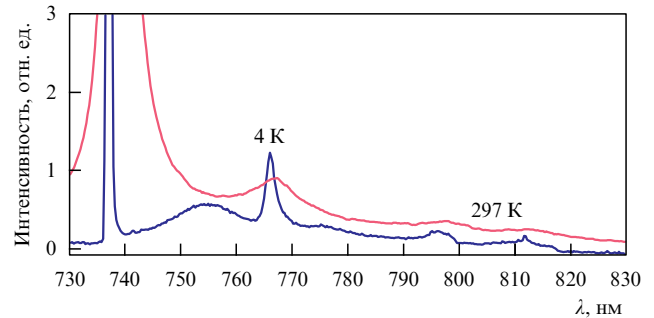


Рис. 14. Спектр люминесценции SiV^- -центра при комнатной температуре (297 К) и температуре жидкого гелия (4 К) [105]. На низкотемпературном спектре имеются три характерные особенности, обусловленные электронно-колебательной структурой дефектного центра: бесфононная линия (737 нм), максимум фона боковой вибронной полосы (755 нм) и первая вибронная линия (765 нм).

туры, и здесь возникает искушение считать равными кванты колебаний для возбужденного и основного электронных состояний. В сущности, такое предположение означает, что можно полагать равными значения константы связи примесного комплекса с окружающей алмазной матрицей в возбужденном и невозбужденном электронных состояниях, как, например, это было принято в недавнем препринте [104], где вычислялись энергии колебательных уровней SiV^- -комплекса. Если в случае NV-центров экспериментальные данные [2] свидетельствуют о том, что это предположение вполне оправданно, то для межвакансионных центров столь однозначного суждения вынести нельзя. Подробнее этот вопрос рассмотрен в разделе 7.

Классическим результатом теории люминесценции, восходящим к работам Стокса, является различие между длиной волны оптического возбуждения кристаллической структуры и длиной волны излучаемого света. В модели Хуанга – Риса двум предельным значениям энергии поглощаемого излучения соответствуют точки поворота [98] нулевого колебательного уровня (на рис. 13 показана "усредненная" стоксова линия перехода S, лежащая посередине между ними). Разницу энергий поглощаемого и излучаемого света называют стоксовыми потерями (либо стоксовым или франк-кондоновским сдвигом).

"Обратный" переход в меньшем диапазоне энергий ("антистоксов"), зеркальный относительно бесфононной линии, наблюдается в спектре поглощения. Схематически линия перехода AS, отвечающая этой энергии, изображена на рис. 13. Примечательно, что эта энергия проявляется в эксперименте в виде достаточно широкого максимума, наблюдаемого в спектре люминесценции вблизи БФЛ. Для SiV^- -центра этот максимум с $\Delta E \approx 40$ мэВ относительно бесфононной линии (рис. 14) оказывается достаточно узким, так что ранее его даже интерпретировали как локальную колебательную моду [4]. Причём такое значение энергии имело своё теоретическое объяснение в рамках модели двойного примесного центра, который ранее описывали этот дефект [4, 106].

6. Первопринципные методы расчёта вакансионных комплексов

В отсутствие прямых экспериментальных данных структуры и электронное состояние примесного центра можно

оценить, сопоставляя значения энергии бесфононной линии с теоретическими предсказаниями (таким образом в своё время и была установлена структура SiV-центра [46]).

Существует два подхода к вычислению электронных состояний дефектных центров в кристаллической решётке [107]: метод суперячейки и кластерный метод. В первом случае отдельный дефект моделируется с помощью умножения периода исходной ячейки вокруг примесного центра, а во втором — примесный центр моделируется как отдельный центр в кристаллическом кластере, находящемся внутри "пустой коробки". Хотя второй случай, по-видимому, более соответствует модели отдельного нанокристалла, но в нём, помимо необходимости учёта поверхностных эффектов, следует также учитывать и вычислительные трудности (увеличение энергии обрезания плоских волн), связанные с увеличением области вычислений. Применительно к межвакансионным примесным центрам именно углеродный 512-атомный "нанокристалл" с гидрированной поверхностью был использован в работе [46] для расчёта оптимальной структуры SiV-центра. В той же работе была высказана идея о том, что гидрирование поверхности компенсирует известную проблему заниженных энергий возбуждения электронов, получаемых при расчётах методом LDA/GGA (Local-Density Approximation — приближение локальной плотности, Generalized Gradient Approximation — приближение обобщённого градиента).

В настоящее время общепринятым способом борьбы с этой проблемой является "постобработка" результатов первопринципных вычислений методом HSE (Henderson–Scuseria–Ernzerhof) или GW -методом (G — функция Грина, W — кулоновское взаимодействие) [108–110], что подразумевает два способа добавления нелокальных квантовых поправок в функционал плотности. HSE-метод предполагает добавление "дозированного" (как правило, равного 0,2) фоковского вклада, а GW -метод — учёт однопетлевых диаграмм. Поскольку моделирование одиночных центров требует расчёта больших суперячеек (насколько позволяют доступные вычислительные ресурсы), HSE-метод оказывается с этой точки зрения более экономичным, хотя, по-видимому, он также приводит к несколько заниженным значениям энергий запрещённых зон (менее 0,1 эВ). Расчёты методом HSE для NV- и SiV-центров показали хорошее согласие с экспериментом [89, 93, 111].

Схема, использованная в работе [30] для расчёта примесных уровней GeV-центров, во многом следует схеме, предложенной А. Гали [93], с небольшими отличиями. Программный пакет Quantum ESPRESSO [112], использованный в работе [30], для расчётов методом HSE требует, чтобы все предварительные вычисления проводились с сохраняющими норму псевдопотенциалами (это приводит к дополнительному потреблению вычислительных ресурсов). Первый этап вычислений состоял в полной релаксации суперячейки (как координат атомов, так и её размеров) с включённым в неё примесным центром, находящимся в заданном зарядовом состоянии, с использованием решётки Монхорста–Пака размером $8 \times 8 \times 8$ для усреднения энергии по зоне Бриллюэна. Полученное таким образом значение энергии соответствует минимуму энергии невозбуждённого состояния, а варьирование зарядового состояния с ана-

лизом полученных результатов для разных значений заряда позволяет построить зарядовую диаграмму, подобную приведённой на рис. 12. Сопоставление рассчитанных электронных уровней для полученных координат атомов и размеров суперячейки с электронной структурой чистого алмаза позволяет идентифицировать примесные электронные уровни, откуда можно извлечь начальную грубую оценку энергий электронных возбуждений. Второй этап вычислений состоит в уточнении этого значения с помощью самосогласованного расчёта методом HSE с фиксированной геометрией ячейки. Ввиду значительной вычислительной сложности второго этапа усреднение энергии при этом производилось только в Γ -точке. Значение вычисленной энергии возбуждений в центре зоны Бриллюэна уже близко к экспериментальным, а используя разницу между начальным значением энергии возбуждения и уточнённым (которая составляет почти 0,6 эВ) и просто сдвигая свободные электронные уровни вверх на эту величину (scissors-операция, от англ. scissors — ножницы), можно уточнить и диаграмму электронных состояний во всей зоне Бриллюэна.

Следует заметить, что полученное значение является энергией вертикального электронного возбуждения. Чтобы привязать последнюю к энергии бесфононной линии, из неё требуется вычесть франк-кондоновский сдвиг. Хотя для межвакансионных примесных центров он оказывается небольшим (30 и 27 мэВ для SiV⁻-центра [89] и GeV⁻-центра [29] соответственно), однако это не является общим правилом — для NV⁻-центра такой сдвиг имеет вполне ощутимую величину: 150 мэВ. Поэтому следует указать способ последнего этапа вычислений. Расчёт этого сдвига заключается в создании инверсной заселённости уровней и повторной релаксации ячейки, т.е. поиск минимума энергии для возбуждённого электронного состояния. При использовании программного кода Quantum ESPRESSO такую операцию можно осуществить только для одного \mathbf{k} -вектора, в качестве которого берётся вектор, соответствующий Γ -точке. Разница между исходным и оптимизированным значениями энергии даёт величину стоковой компоненты франк-кондоновского сдвига. Вычитанием её из энергии вертикального электронного возбуждения получают энергию бесфононной линии. Аналогично величина антистокова сдвига находится просто подстановкой полученных оптимизированных координат в исходную схему (применявшуюся на первом этапе) и выполнением одного цикла самосогласованных вычислений (без варьирования геометрии ячейки). Полученное в этом цикле уменьшение энергии как раз и даёт величину антистокова сдвига.

Выше была допущена небольшая неточность: как можно заметить, разница между минимумами энергий электронов, находящихся в основном и возбуждённом состояниях, вообще говоря, не совпадает с энергией бесфононной линии (которая равна разнице между энергиями нулевых колебаний). Если энергетические поверхности основного и возбуждённого состояний примерно одинаковы (только сдвинуты по энергии), то, действительно, эта поправка пренебрежимо мала. Однако оказывается, что в межвакансионных комплексах это не так — поправка является хотя и малой, но вполне заметной (~ 10 мэВ). Как она проявляется в эксперименте, рассказано в разделе 7.

7. Изотопические эффекты

Как показано в разделе 6, люминесценция дефектного центра в алмазе, в частности его бесфононная линия, существенным образом связана с нулевыми квазилокальными колебаниями примесных атомов. Хотя нулевые колебания являются фундаментальным свойством квантовых осцилляторов, существует небольшое число экспериментальных методик, которые позволяют уловить эффекты, вызванные колебаниями такого рода [113, 114]. Наиболее простой (являющийся также исторически первым) способ, который позволил подтвердить их существование, — это изучение изотопических эффектов. "Изотопические сдвиги в кристалле ещё раз ярко иллюстрируют то обстоятельство, что каждая линия в спектре кристалла есть существенным образом электронно-колебательная линия" [98, с. 162]. Однако, как ни странно, при исследовании примесно-вакансионных комплексов в алмазах этот метод применялся сравнительно редко. Последнее во многом обусловлено тем, что примесные элементы попадают в алмазную матрицу слабо контролируемым образом — как, например, азот из атмосферы или кремний из технического оборудования в процессе CVD-роста, так что в основном примесь имела натуральный изотопный состав. Предпринимавшиеся ранее попытки изменения изотопного состава примеси кремния [115] в процессе CVD-роста из-за неконтролируемого загрязнения натуральным кремнием в лучшем случае приводили к 90%-ному обогащению изотопом ^{29}Si .

Следует подчеркнуть, что в данном случае под изотопическими эффектами мы подразумеваем именно эффекты, обусловленные изотопическим составом примеси. Эффекты, связанные с изотопическим составом углеродной матрицы в чистых и допированных алмазах, рассматривались довольно часто (см., например, [116, 117] и приведённые там ссылки), во многом благодаря сравнительной простоте синтеза таких образцов (что,

разумеется, не делает эффекты, обнаруживаемые в этих образцах, более простыми, скорее наоборот).

Несколько иной подход был применён в работе [118] 2014 года, где рассматривались одиночные SiV^- -центры в CVD-плёнках. Несмотря на то что в данном случае использовался природный кремний, для каждого из его изотопов было теоретически рассчитано сверхтонкое расщепление, создаваемое на спектре бесфононной линии. Поэтому, исследуя спектр люминесценции каждого одиночного комплекса, можно сделать вывод о том, какой именно из изотопов кремния участвует в образовании этого центра. При изучении достаточно большого количества одиночных центров можно получить данные сразу по нескольким изотопам. Разумеется, такие исследования требуют очень высокой чувствительности оборудования, и, следовательно, какие-то тонкие эффекты теряются, однако авторам [118] впервые удалось получить данные по изотопическому смещению бесфононной линии и первых двух люминесцентных вибронных пиков SiV^- -центра. Было показано, что в зависимости от массы изотопа кремния разница между энергиями бесфононной линии и первого или второго вибронного пиков изменяется как $\Delta E \sim 1/\sqrt{m}$ (рис. 15). С учётом того, что константа связи примеси с кристаллической матрицей очень слабо зависит от массы изотопа, этот результат находится в полном соответствии с формулой гармонического осциллятора. Следует, однако, заметить, что полученные таким образом два значения энергии, ≈ 61 и 128 мэВ [118], соответствующие разнице энергий первого и второго колебательных уровней относительно нулевого колебательного уровня невозбуждённого электронного состояния, не вполне эквидистантны. Это может указывать на небольшой ангармонизм потенциальной ямы, что, с другой стороны, может приводить к небольшому отклонению от корневой зависимости энергии второго колебательного уровня, которое также было отмечено в работе [118].

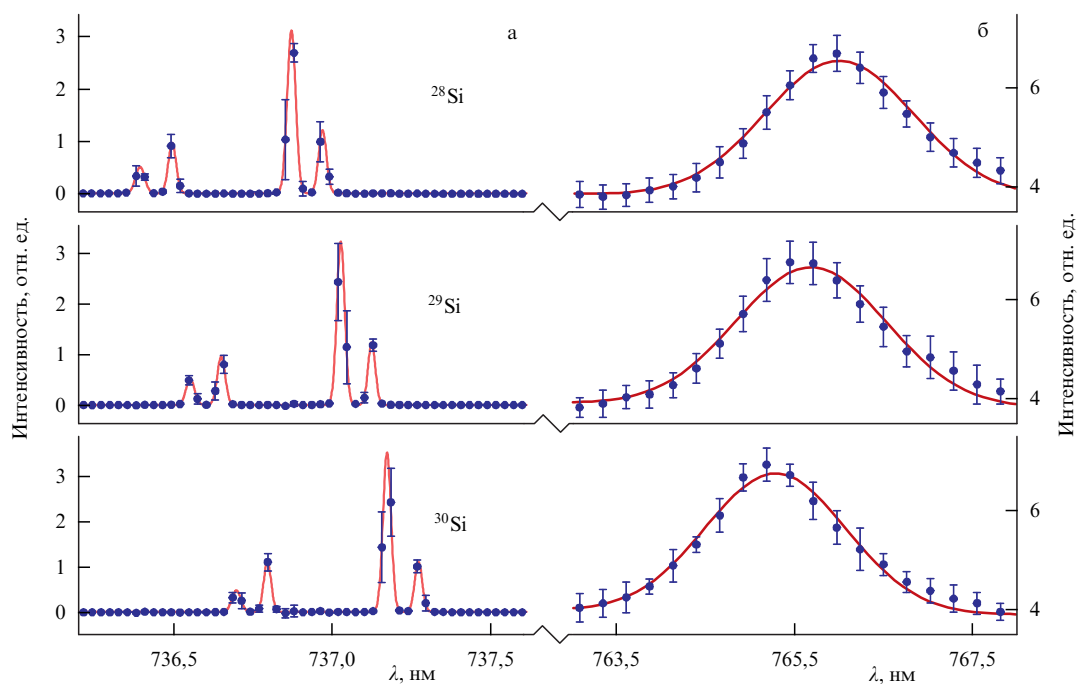


Рис. 15. Изотопическое смещение бесфононной линии (а) и первого вибронного пика (б) для SiV^- -комплекса, полученное в работе [105].

Сходные аргументы использовались в работе [30] для доказательства того, что линия люминесценции "602 нм", наблюдаемая в алмазе, выращенном при высоких давлениях в присутствии изотопически чистого германия, обусловлена именно германием (см. раздел 3.5). Хотя в [30] рассматривалась только первая вибронная линия (с относительной энергией ≈ 44 мэВ), для её энергии была убедительно продемонстрирована корневая зависимость от массы примеси для трёх изотопов германия.

Напомним, что плотность фононных колебаний алмаза в основном сосредоточена в диапазоне энергий 73–167 мэВ [4], что задаёт два верхних предела (так сказать, мягкий и жёсткий) энергии локальных колебаний в алмазной решётке. При этом пик плотности фононных колебаний на верхней границе диапазона многократно превосходит таковой на нижней, так что, как правило, спектральная плотность, связанная с объёмными фононными модами в алмазе, проявляется в виде характерной "трёхгорбой" структуры с пиками, отстоящими от бесфононной линии на 127, 157 и 167 мэВ [4]. Таким образом, в случае GeV^- и SiV^- -центров локальные колебательные моды вполне вписываются в "мягкое окно" ниже энергии 73 мэВ.

Интересно отметить, что из сравнения энергии колебаний (64 и 44 мэВ) SiV^- -центра и германиевого центра, используя аргументацию, предложенную в статье [4], можно показать, что оба этих центра также структурно идентичны. Действительно, считая, что константа связи с алмазной матрицей каждого из центров примерно одинакова и каждый из них содержит одинаковое число валентных электронов (равное семи, т.е. оба центра отрицательно заряжены), отношение этих энергий как раз должно совпадать с квадратным корнем из отношения масс, что выполняется с точностью до 10% ($\sqrt{74/29} - 64/44 \approx 0,15$). Такое совпадение можно считать неплохим результатом для столь грубой модели.

Ещё один параметр можно извлечь из анализа изотопического смещения абсолютной энергии бесфононной линии, обнаруженного в обеих работах [30, 118]. И в том и в другом случаях повышение массы изотопа приводило к небольшому понижению абсолютной энергии бесфононной линии: на 0,4 мэВ для пары $^{72}\text{Ge} - ^{76}\text{Ge}$ и на 0,75 мэВ для пары $^{28}\text{Si} - ^{30}\text{Si}$, причём относительная энергия первого колебательного уровня для тех же пар изотопов уменьшается на 1,1 и 2,2 мэВ соответственно. Если принять во внимание рис. 13 и считать, что разница между энергиями минимумов потенциальных ловушек для основного и возбуждённого электронных состояний не зависит от массы изотопов (что вполне оправданно, поскольку эта величина определяется исключительно электронной конфигурацией), то изотопический сдвиг бесфононной линии позволяет рассчитать энергию кванта колебаний возбуждённого электронного состояния. Для гармонического квантового осциллятора это значение должно быть в два раза больше относительной энергии нулевого колебания, отсчитываемой от дна потенциальной ямы. Таким образом, для германиевого центра аналогичные изотопические сдвиги нулевого колебательного уровня невозбуждённого и возбуждённого центров должны составить $-0,55$ и $-0,95$ мэВ соответственно, откуда следует значение относительной энергии первого колебательного уровня возбуждённого электронного состояния — 76 мэВ. Сходные рассуждения для SiV^- -центра приводят к значению почти 107 мэВ. Отсюда

можно сделать вывод, что в возбуждённом электронном состоянии энергия связи атома межвакансионной примеси с алмазной матрицей значительно возрастает. Этот результат разительно контрастирует с данными для NV^- -центров, для которых результаты первопринципных расчётов и экспериментальные данные [2, 93] демонстрируют лишь небольшое увеличение кванта энергии колебаний возбуждённого центра по сравнению с таковой основного состояния — 75 и 65 мэВ соответственно. Следует заметить, что в работе [118] высказано предположение о связи изотопического сдвига бесфононной линии с различием потенциальных поверхностей основного и возбуждённого состояний, однако численных оценок там не приведено.

В модели Хуанга–Риса с одинаковыми гармоническими потенциальными ямами для основного и возбуждённого электронных состояний присутствует своеобразное вырождение, состоящее в том, что энергия оптических переходов, происходящих без изменения колебательного квантового числа, оказывается одинаковой ($0' \rightarrow 0$, $1' \rightarrow 1$ и т.д.). Однако на практике это вырождение снимается — с учётом приведённых выше оценок переход $1' \rightarrow 1$ для GeV^- и SiV^- -центров оказывается выше по энергии перехода $0' \rightarrow 0$ (т.е. бесфононной линии) на 30 и 40 мэВ соответственно. Таким образом, переходы $1' \rightarrow 1$ должны наблюдаться при возбуждении вблизи бесфононной линии при сравнительно низких температурах, которые позволяют их разрешить. Однако следует учитывать, что требование разрешимости таких линий одновременно приводит к их низкой интенсивности ввиду малой заселённости колебательных уровней с $n \neq 0$ основного и возбуждённых электронных состояний при низких температурах. Тем не менее, по всей видимости, для GeV^- -центра одна такая линия в спектре возбуждения действительно наблюдается в эксперименте [119].

Примесные центры с заметной разницей энергий связи основного и возбуждённого состояний впервые теоретически были описаны в работе [120]. Там же предложена формула, связывающая изотопический сдвиг бесфононной линии (δZ) с разницей в энергиях связи (Δ) и масс изотопов примеси (m и m'): $\delta Z = (1 - (m/m')^{1/2}) \Delta/2$. Трудно сказать, каких именно значений может в принципе достигать величина Δ (иногда называемая также дефектом частоты), хотя в работе [99] для отдельных молекул указано: "20% и выше".

8. Открытые проблемы: зарядовое состояние и электронный парамагнитный резонанс

Как упоминалось, определение истинного зарядового состояния примеси может представлять собой нетривиальную экспериментальную задачу. Одним из способов её решения может служить исследование расщепления электронных состояний в магнитном поле с помощью эффекта Зеемана или электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Расщепление линий люминесценции в магнитном поле (т.е. эффект Зеемана) SiV^- -центра исследовалось в работе [91], которая в целом подтвердила картину электронных состояний, описанных в разделе 4, — наблюдалось расщепление каждой из квадруплетных линий на две, как и следует ожидать для состояний со спином $1/2$. Тем не менее при исследованиях с помощью ЭПР картина становится не столь однозначной.

Впервые исследования ЭПР-методом CVD-алмазов, допированных кремнием, были выполнены в начале 2000-х годов [121–124]. Хотя эти исследования проводились, по всей видимости, на алмазах невысокого качества, что было вызвано несовершенством тогдашней технологии (в работе [122] упоминается, что основной примесью, дающей вклад в сигнал ЭПР, являлся водород), в указанных работах, тем не менее, были идентифицированы три резонансные линии, обусловленные примесью кремния: KUL1 со спином 1 и KUL3, KUL8 со спином 1/2. Это позволило связать KUL1 с нейтральным SiV-комплексом (что впоследствии было подтверждено в работах [115, 125, 126]). Однако с отрицательно заряженным комплексом ясности нет. Было показано, что угловая зависимость линии KUL3 для монокристаллов CVD-алмазов указывает на моноклинную (а не тригональную) симметрию дефекта, поэтому она была ассоциирована с комплексом SiV и захваченным им атомарным водородом [121, 127]. Хотя, как отмечалось в разделе 4, для отрицательного SiV-комплекса возможно понижение симметрии до моноклинной вследствие эффекта Яна–Теллера, в настоящее время всё-таки более правдоподобной выглядит версия о спин-орбитальной природе снятия электронного вырождения в этом комплексе. Кроме того, в недавнем исследовании [126], выполненном на НРНТ-алмазах, допированных кремнием в безводородной среде, наличия линии KUL3 не отмечалось, что косвенно свидетельствует об участии водорода в происхождении этого резонанса.

Таким образом, методом исключения можно прийти к выводу, что комплексу SiV⁻ отвечает линия KUL8 [123, 124], но следует признать, что прямого подтверждения этому нет (см., например, обсуждение в статье [48], ситуация с тех пор кардинально не улучшилась)! Дополнительным аргументом против такой версии может также служить тот факт, что эта линия ЭПР является наиболее слабой из приведённого ряда (гораздо слабее, чем KUL1), что существенно контрастирует с тем обстоятельством, что, как правило, интенсивность люминесценции нейтрального SiV-комплекса заметно уступает таковой отрицательно заряженного (даже в алмазах, полученных НРНТ-синтезом, в работе [126]). Судя по недавним сообщениям [128, 129], в НРНТ-алмазах, допированных германием, ситуация оказывается точно такой же — наблюдается линия ЭПР "S = 1" (т.е. предположительно обусловленная нейтральной примесью GeV, присутствие которой, однако, пока даже не обнаружено в спектре люминесценции), но не найдено ни одной линии, которую можно было бы приписать отрицательно заряженному примесному межвакансионному комплексу.

Следует заметить, что ранее делались попытки [115, 125] увязать отсутствие подходящей "S = 1/2"-линии в CVD-алмазах, допированных кремнием, с динамическим эффектом Яна–Теллера, который предполагает слабое расщепление вырожденного уровня (меньшее энергии температурных флуктуаций). В принципе последнему условию удовлетворяют как SiV⁻-комплекс, так и GeV⁻-комплекс. Отсюда можно предположить, что в таком случае измерения ЭПР при температурах от 10 К и выше приводят к быстрым спиновым флуктуациям, которые "смазывают" ЭПР-сигнал. Возможно, низкотемпературные ЭПР-измерения позволят пролить свет на эту проблему, что не только окончательно прояснит

зарядовое состояние этих комплексов, но и получит практическое применение, поскольку основанные на этом эффекте осцилляции Раби широко используются при считывании спинового состояния в квантовой информатике.

Другим способом определения зарядового состояния может служить фотоионизация примесного комплекса (в качестве примера возможностей этой методики применительно к NV-комплексам см. [130, 131]). Но, в отличие от состояний NV-центров (в которых примесные уровни расположены почти в центре запрещённой зоны), электронные состояния межвакансионной примеси находятся ближе к валентной зоне, что ограничивает применимость данной методики, делая её несколько односторонней, — для изменения заряда в положительном направлении требуется как минимум ультрафиолетовый лазер, тогда как для изменения в отрицательном достаточно обычного красного лазера.

В связи с этим можно упомянуть работу [132], в которой сравнивались характеристики NV- и SiV-центров и отмечалась большая склонность SiV-центров к "засвечиванию" (photobleaching). Такой результат можно объяснить тем, что для отрицательно заряженных межвакансионных примесных комплексов увеличение отрицательного заряда (до -2) делает их полностью неактивными в инфракрасном и видимом световых диапазонах (оба электронных дублета оказываются целиком заполненными).

9. Перспективы применения

По всей видимости, наноалмазы с межвакансионными примесными комплексами благодаря высокой интенсивности в них бесфонной линии, по сравнению с таковой вибронной полосы, могут найти широкое применение в микроскопии высокого разрешения в медицине и биологии [133, 134]. Кроме того, исследования одиночных SiV-центров [14] и GeV-центров [27] показали, что эти центры являются однофотонными источниками излучения. Об этом, в частности, свидетельствует убывание автокорреляционной функции $g^2(t=0) < 1$ в области $t < 1$ пс (см. рис. 11), что означает малую вероятность одновременного излучения двух фотонов (отличие её от нуля, согласно [14], следует интерпретировать как результат погрешности измерений).

Относительная эффективность БФЛ (фактора Дебая–Валлера), конечно, уменьшается с увеличением температуры, что видно из сравнения соответствующих спектров люминесценции, полученных при криогенных и комнатной температурах. При комнатной температуре интенсивность БФЛ для SiV-, NV- и GeV-центров в алмазе считается приемлемой [7, 27], по крайней мере, с точки зрения получения однофотонных эмиттеров, реальная эксплуатация которых предполагает температурную стабилизацию, т.е. охлаждение до комнатной или более низких температур. Для биообъектов температура эксплуатации не превышает 40–50 °С, что не вызывает серьёзных изменений в эффективности излучения эмиттеров по сравнению с таковой при комнатной температуре. Что касается термической устойчивости оптических центров SiV, NV и GeV, то NV-центры сохраняются при температурах 1400 °С [61], тогда как устойчивость SiV- и GeV-центров выше, как это следует из экспериментов по их получению при температурах вплоть до

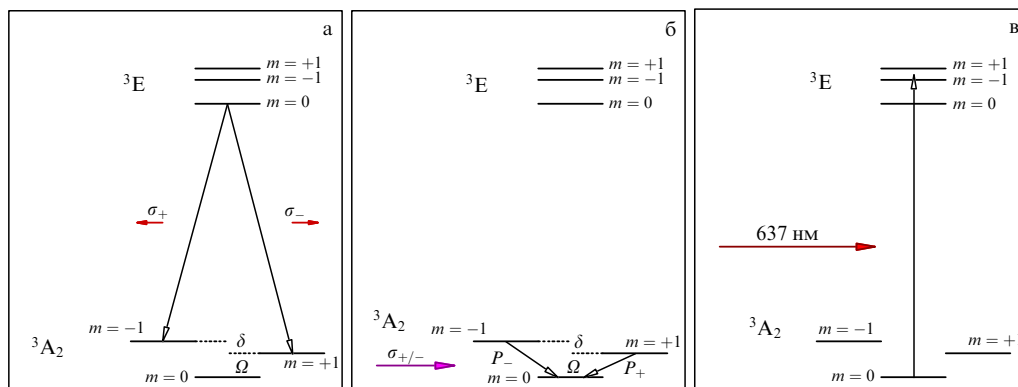


Рис. 16. Создание запутанного электрон-фотонного состояния NV^- -центра в алмазе согласно работе [96]. (а) Релаксация возбуждённого состояния с равной нулю проекцией спина (подробности приготовления этого чистого квантового состояния см. в [96]), возможная по двум каналам, сопровождается излучением двух противоположно циркулярно поляризованных фотонов (σ_{\pm}), что приводит к двум разным спиновым состояниям ($m = \pm 1$). Схема электронных уровней и межуровневых переходов напоминает букву Λ , в связи с чем такой тип систем и получил своё название. Разница по энергии между электронными подуровнями основного состояния обусловлена как спиновым взаимодействием ($\Omega = 2,88$ ГГц), так и приложенным внешним магнитным полем (δ). (б, в) Когерентное считывание (измерение) электронного состояния, состоящее из двух этапов. (б) Пропускание π -импульса микроволнового излучения с контролируемой длиной (цикл Раби), настроенного в резонанс с одним из подуровней $m = \pm 1$ ($\Omega_{\pm} = \Omega \pm \delta/2$), приводит к переходу электронов на уровень $m = 0$ с различной вероятностью $P_{\pm} \neq P_{\pm}$. (в) Конечная заселённость уровня $m = 0$ может быть измерена посредством резонансного оптического возбуждения этого уровня (637 нм) с последующим переходом на один из электронных уровней с ненулевой проекцией спина ($m = \pm 1$).

1900 °C [135]. Ещё один недостаток NV^- -центров: они становятся неустойчивыми при уменьшении размера наноалмазов менее чем до 30 нм [136, 137]. Для SiV^- -центра стабильность подтверждена экспериментально в наноалмазах размером до нескольких нанометров [25]. Для GeV^- -центра вопрос остаётся пока не изученным, хотя в агрегированных алмазах размером 30–50 нм люминесценция GeV^- -центра наблюдалась ранее [30].

Таким образом, следует предположить, что указанные выше центры могут использоваться в качестве однофотонных источников в квантовой коммуникации и криптографии, например, для безопасной квантовой передачи секретных ключей по протоколу BB84 (первому протоколу передачи секретных ключей, предложенному в 1984 г. Ч. Беннетом и Ж. Brassаром) [138–140]. Кроме того, несомненным достоинством межвакансионных комплексов является узость бесфононной линии, реализуемая при достаточно "неглубоких" криогенных температурах, что позволяет увеличить скорость передачи в подобной схеме [132]. В настоящее время протокол BB84 уже применяется на практике, но в качестве носителя информации вместо отдельных фотонов во всех известных нам реализациях выступают ослабленные лазерные импульсы, что делает такие линии связи принципиально уязвимыми [140]. Однако при переходе к отдельным фотонам, что делает такие сети принципиально невзламываемыми, подобный канал вследствие неизбежных потерь в линиях передачи возможен только на небольшие расстояния (порядка 10 м [141]) или же с очень невысокой скоростью. Если передаваемая информация ограничивается только передачей секретного ключа (используемого для шифрования другого, классического, канала), которая производится с периодичностью в несколько часов, то второе ограничение уже не столь важно. Тем не менее в будущем неизбежно возникнет вопрос о расширении полосы пропускания квантовых каналов, что потребует создания квантовых повторителей, которые, в сущности, представляют собой пространственно запутанные состояния, наподобие тех, ко-

торые применяются в экспериментах по проверке неравенств Белла [142].

Для этих целей ключевым элементом становится возможность создания запутанных квантовых состояний между примесным центром и фотоном [143]. В такой схеме примесный центр мог бы играть роль стационарного кубита, а фотон — передаточного кубита, что позволило бы создать распределённую квантовую сеть (схема квантового запутывания фотонов с разным направлением поляризации рассматривается в работе [144]). Для Λ -систем описание процедуры спин-фотонного квантового запутывания приведено в работах [95, 145]. Демонстрация принципиальной работоспособности такой распределённой сети с "оповещением о запутывании" (heralded entanglement) с использованием захваченных ионов приведена, например, в работе [146]. Поскольку NV^- -центр можно рассматривать как Λ -систему (чем, собственно, и объясняется пристальное внимание к нему исследователей) (рис. 16), то создание на нём пространственно разнесённых на расстояние порядка 1 м квантово-запутанных состояний продемонстрировано в работах [13, 94, 96].

С реализацией такой программы на межвакансионных примесях возникают проблемы, поскольку электронная структура SiV^- - и GeV^- -центров оказывается более сложной (что обусловлено двукратной вырожденностью электронных и спиновых состояний) и не вполне укладывается в простую Λ -систему. Спин-фотонное квантовое запутывание подразумевает создание коррелированного состояния между электронными состояниями двух типов (различающихся, например, величиной спина, как у NV^- -центра) и двух фотонных состояний (различающихся, например, поляризацией), причём фотонные состояния должны иметь примерно равные энергии (при создании распределённой сети фотоны интерферируют между собой [144]).

В работах [91, 92] показано, что две наиболее яркие линии в спектре люминесценции SiV^- -центра при температурах жидкого гелия (названные в [91] линиями А и В) с

расщеплением по энергии ≈ 50 ГГц обладают ортогональной поляризацией, чем можно воспользоваться для маркировки фотонных состояний двух типов. Эти линии обусловлены переходами с нижнего уровня частично заполненного дублета E_g на какой-либо из уровней дублета E_u . Данная система напоминает Λ -систему, правда, при этом маркировать электронные состояния приходится с помощью не спина, а комбинации спинового и орбитального состояний, отвечающих каждому из уровней дублета E_g . Кроме того, каждый из указанных уровней оказывается дополнительно вырожденным по спину, так что возникают трудности с разработкой процедуры когерентного считывания этого электронного состояния, поскольку осцилляции Раби, обычно используемые для считывания спинового состояния [13, 94, 96, 146], здесь могут оказаться неприменимыми.

Подобные вопросы возникают и по поводу германиевого центра, но в нём, кроме того, большая энергия тонкого расщепления (180 ГГц) должна сильно мешать интерференции между фотонами при создании пространственно запутанного состояния. По всей видимости, эти вопросы требуют дополнительного изучения (см., например, недавние работы [147, 148]), но, на наш взгляд, перспектива создания квантовых каналов на ярких и быстродействующих центрах люминесценции должна компенсировать затраченные усилия.

10. Заключение

Проведённый анализ позволяет выделить НРНТ-синтез в качестве универсального инструмента, который уже эффективно используется для улучшения структуры CVD-алмазов, активации примеси и восстановления структуры алмаза после ионной имплантации, а также модификации цветовой гаммы природных алмазов.

С другой стороны, открывающаяся возможность массового синтеза легированного наноалмаза при разложении органических соединений при высоких давлениях и температурах делает НРНТ-синтез самостоятельным и перспективным методом для решения задач нанoeлектроники (одnofотонные эмиттеры) и биомедицины (люминесцирующие биомаркеры). Показано, что с помощью НРНТ-синтеза яркие центры окраски могут быть контролируемым образом введены в алмазную решётку. Перспективы использования таких центров в качестве элементов квантовой криптографии и информатики связаны с их низкой растворимостью в алмазе и возможностью получения единичных центров в наноалмазе с высокосовершенной структурой (в том числе с произвольным изотопическим составом) непосредственно в процессе НРНТ-синтеза. Широкая запрещённая зона алмаза позволяет создавать в ней квазимолекулярные примесные уровни, которые в большинстве случаев являются вполне приемлемой заменой захваченных одиночных атомов, до недавнего времени являющихся технологическим базисом для исследования в этой области.

В то же время, несмотря на возможности такой технологии, сложилась довольно нестандартная ситуация, поскольку не вполне понятно, какие именно технологические требования выдвигаются к центрам окраски, которые в принципе можно синтезировать в алмазе. Предъявляемые требования [8] или являются тривиальными (узость линии люминесценции и поляризованность излучаемого света), или противоречат друг другу. Воз-

можно, сравнительное исследование примесно-вакансионных комплексов, обладающих сходной структурой, не только поможет глубже понять природу оптических переходов в этих центрах, но и даст возможность поставить технические задачи, которые позволят в дальнейшем применить эти центры на практике.

Благодарности. Авторы признательны С.М. Стишову за интерес, проявленный к работе, и её поддержку. Авторы также благодарят С.М. Стишова, В.В. Бражкина и М.Н. Попову за полезные дискуссии и критические замечания, высказанные после прочтения черновика статьи, и Ю.Б. Лебедь за техническую помощь. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 15-02-05603 и 16-02-01120).

Список литературы

1. Clark C D, Norris C A *J. Phys. C* **4** 2223 (1971)
2. Davies G, Hamer M F *Proc. R. Soc. London A* **348** 285 (1976)
3. Zaitsev A M *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook* (New York: Springer Science and Business Media, 2013)
4. Zaitsev A M *Phys. Rev. B* **61** 12909 (2000)
5. Zaitsev A et al. *Contrib. Gemology* **14** 41 (2014)
6. Миронов В П и др. *Геология и геофизика* (5) 932 (2015); Mironov V P et al. *Russ. Geology Geophys.* **56** 729 (2015)
7. Pezzagna S et al. *New J. Phys.* **13** 035024 (2011)
8. Aharonovich I et al. *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501 (2011)
9. Wrachtrup J, Jelezko F J. *Phys. Condens. Matter* **18** S807 (2006)
10. Aharonovich I, Greentree A D, Prawer S *Nature Photon.* **5** 397 (2011)
11. Balasubramanian G et al. *Nature Mater.* **8** 383 (2009)
12. Dutt M V G et al. *Science* **316** 1312 (2007)
13. Bernien H et al. *Nature* **497** 86 (2013)
14. Neu E et al. *New J. Phys.* **13** 025012 (2011)
15. Aharonovich I et al. *Phys. Rev. B* **81** 121201(R) (2010)
16. Gaebel T et al. *New J. Phys.* **6** 98 (2004)
17. Rabeau J R et al. *Nano Lett.* **7** 3433 (2007)
18. Lesik M et al. *Diamond Relat. Mater.* **56** 47 (2015)
19. Sedov V et al. *Diamond Relat. Mater.* **56** 23 (2015)
20. Ральченко В, Конов В *Электроника. Наука, технология, бизнес* (4) 58 (2007)
21. Stacey A et al. *Diamond Relat. Mater.* **18** 51 (2009)
22. Petrakova V et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 812 (2012)
23. Chang Y R et al. *Nature Nano* **3** 284 (2008)
24. Beveratos A et al. *Eur. Phys. J. D* **18** 191 (2002)
25. Vlasov I I et al. *Nature Nano* **9** 54 (2014)
26. Rehor I, Cigler P *Diamond Relat. Mater.* **46** 21 (2014)
27. Iwasaki T et al. *Sci. Rep.* **5** 12882 (2015)
28. Ральченко В Г и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* **42** (6) 15 (2015); Ralchenko V G et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **42** 165 (2015)
29. Palyanov Y N et al. *Sci. Rep.* **5** 14789 (2015)
30. Ekimov E A et al. *Письма в ЖЭТФ* **102** 811 (2015); *JETP Lett.* **102** 701 (2015)
31. Magyar A et al. *Nature Commun.* **5** (2014)
32. Kagi H et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** 2629 (1994)
33. Kamioka H et al. *Geochem. J.* **30** 189 (1996)
34. Ueda K et al. *Diamond Relat. Mater.* **15** 1789 (2006); in *Proc. of the Joint 11th Intern. Conf. on New Diamond Science and Technology and the 9th Applied Diamond Conf., ICNDST — ADC 2006*
35. Ueda K, Kasu M *Diamond Relat. Mater.* **17** 502 (2008); in *Proc. of the Intern. Conf. on New Diamond and Nano Carbons 2007, NDNC 2007*
36. Yan C S et al. *Phys. Status Solidi A* **201** R25 (2004)
37. Charles S J et al. *Phys. Status Solidi A* **201** 2473 (2004)
38. Vagarali S S et al. "High pressure/high temperature production of colorless and fancy-colored diamonds", U.S. Patent No. 6,692,714 (2004)
39. Wang W et al. *Gems Gemology* **12** 6 (2005)

40. Vins V G, Kononov O V *Diamond Relat. Mater.* **12** 542 (2003); *13th European Conf. on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide*
41. Kirillov D, Reynolds G J *Appl. Phys. Lett.* **65** 1641 (1994)
42. Хмельницкий Р А УФН **185** 143 (2015); Khmel'nitskii R A *Phys. Usp.* **58** 134 (2015)
43. Hei L et al. *Diamond Relat. Mater.* **30** 77 (2012)
44. Wentorf R H (Jr.) *J. Phys. Chem.* **69** 3063 (1965)
45. Вавилов В С и др. ФТП **14** 1811 (1980); Vavilov V S et al. *Sov. Phys. Semicond.* **14** 1078 (1980)
46. Goss J P et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3041 (1996)
47. Goss J P et al. *Phys. Rev. B* **72** 035214 (2005)
48. Goss J P, Briddon P R, Shaw M J *Phys. Rev. B* **76** 075204 (2007)
49. Jelezko F, Wrachtrup J *Phys. Status Solidi A* **203** 3207 (2006)
50. Doherty M W et al. *Phys. Rep.* **528** 1 (2013)
51. Hepp C J "Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond", Ph.D. Thesis (Saarbrücken: Univ. des Saarlandes, 2014)
52. Gibbons J F *Proc. IEEE* **60** 1062 (1972)
53. Bolduc M et al. *Phys. Rev. B* **71** 033302 (2005)
54. Seidel T E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **7-8** 251 (1985)
55. Uzan-Saguay C et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 1194 (1995)
56. Kalish R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **148** 626 (1999)
57. Fontaine F et al. *Diamond Relat. Mater.* **3** 623 (1994); in *Proc. of the 4th European Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials*
58. Harte B, Taniguchi T, Chakraborty S *Mineralog. Mag.* **73** 201 (2009)
59. Linnarsson M K et al., in *Silicon Carbide and Related Materials 2007* (Materials Science Forum, Vol. 600–603, Eds A Suzuki et al.) (Zurich: Trans. Tech. Publ., 2009) p. 453
60. Pezzagna S et al. *New J. Phys.* **12** 065017 (2010)
61. Orwa J O et al. *J. Appl. Phys.* **109** 083530 (2011)
62. Sung J C, Lin J *Diamond Nanotechnology: Syntheses and Applications* (Singapore: Pan Stanford, 2009)
63. Sittas G et al. *Diamond Relat. Mater.* **5** 866 (1996); *Proc. of the 6th European Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials*
64. Clark C D et al. *Phys. Rev. B* **51** 16681 (1995)
65. Bovernkerk H P et al. *Nature* **184** 1094 (1959)
66. Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S *Science* **259** 1592 (1993)
67. Астахов М, Зиганшина Р, Шалимов М *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 15 (1993)
68. Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
69. Yamaoka S et al. *J. Cryst. Growth* **125** 375 (1992)
70. Fang L, Ohfuji H, Irifune T *J. Nanomater.* **2013** 201845 (2013)
71. Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S *Appl. Phys. Lett.* **65** 784 (1994)
72. Екимов Е А и др. ИТЭ (2) 157 (2004); Ekimov E A et al. *Instrum. Exp. Tech.* **47** 276 (2004)
73. Irifune T et al. *Nature* **421** 599 (2003)
74. Давыдов В А и др. Письма в ЖЭТФ **99** 673 (2014); Davydov V A et al. *JETP Lett.* **99** 585 (2014)
75. Kanda H, Lawson S *Industr. Diamond Rev.* **55** 56 (1995)
76. Heyer S et al. *ACS Nano* **8** 5757 (2014)
77. Mandal S et al. *Nanotechnology* **21** 195303 (2010)
78. Ekimov E A et al. *Adv. Mater.* **27** 5518 (2015)
79. Onodera A, Suito K, Morigami Y *Proc. Jpn. Acad. B* **68** 167 (1992)
80. Jantzen U et al. *New J. Phys.* **18** 073036 (2016); arxiv:1602.03391
81. Ekimov E A et al. *Phys. Status Solidi A* **213** 2582 (2016)
82. Bundy F P *J. Chem. Phys.* **38** 631 (1963)
83. Sumiya H *SEI Tech. Rev.* **74** 15 (2012)
84. Onodera A, Suito K, in *Science and Technology of High Pressure. Proc. of the Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, AIRAPT-17, Honolulu, Hawaii, 25–30 July, 1999* (Eds M H Manghnani, W J Nellis, M F Nicol) (Hyderabad, India: Univ. Press, 2000)
85. Davydov V et al. *Carbon* **90** 231 (2015)
86. Le Guillou C et al. *Carbon* **45** 636 (2007)
87. Shiomi H, Nishibayashi Y, Shikata S I "Semiconductor laser comprising rare-earth metal-doped diamond", U.S. Patent No. 5,812,573 (1998)
88. Малашкевич Г Е и др. Письма в ЖЭТФ **77** 341 (2003); Malashkevich G E et al. *JETP Lett.* **77** 291 (2003)
89. Gali A, Maze J R *Phys. Rev. B* **88** 235205 (2013)
90. Neu E et al., arXiv:1008.4736
91. Hepp C et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 036405 (2014)
92. Rogers L J et al. *Phys. Rev. B* **89** 235101 (2014)
93. Gali A et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 186404 (2009)
94. Batalov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 195506 (2009)
95. Simon C, Irvine W T M *Phys. Rev. Lett.* **91** 110405 (2003)
96. Togan E et al. *Nature* **466** 730 (2010)
97. Huang K, Rhys A *Proc. R. Soc. London A* **204** 406 (1950)
98. Ребане К К *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов* (М.: Наука, 1968); Пер. на англ. яз.: Rebane K K *Impurity Spectra of Solids. Elementary Theory of Vibrational Structure* (New York: Plenum Press, 1970)
99. Шека Е Ф УФН **104** 593 (1971); Sheka E F *Sov. Phys. Usp.* **14** 484 (1972)
100. Franck J, Dymond E G *Trans. Faraday Soc.* **21** 536 (1926)
101. Condon E U *Phys. Rev.* **32** 858 (1928)
102. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 17 (1931)
103. de Jong M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 16959 (2015)
104. Londero E et al., arXiv:1605.02955
105. Dietrich A et al., arXiv:1407.7137
106. Lin-Chung P J *Phys. Rev. B* **50** 16905 (1994)
107. Freysoldt C et al. *Rev. Mod. Phys.* **86** 253 (2014)
108. Van de Walle C G, Janotti A, in *Advanced Calculation for Defects in Materials. Electronic Structure Methods* (Eds A Alkauskas et al.) (New York: Wiley-VCH, 2011) p. 1
109. Umari P et al., in *Advanced Calculation for Defects in Materials. Electronic Structure Methods* (Eds A Alkauskas et al.) (New York: Wiley-VCH, 2011) p. 61
110. Henderson T M, Paier J, Scuseria G E, in *Advanced Calculation for Defects in Materials. Electronic Structure Methods* (Eds A Alkauskas et al.) (New York: Wiley-VCH, 2011) p. 97
111. Gali A, Fyta M, Kaxiras E *Phys. Rev. B* **77** 155206 (2008)
112. Giannozzi P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395502 (2009)
113. Стинцов С М УФН **171** 299 (2001); Stishov S M *Phys. Usp.* **44** 285 (2001)
114. Циленюк Ю М УФН **182** 855 (2012); Tsipenyuk Yu M *Phys. Usp.* **55** 796 (2012)
115. Edmonds A M et al. *Phys. Rev. B* **77** 245205 (2008)
116. Davies G *Phys. B* **273–274** 15 (1999)
117. Enkovich P V et al. *Phys. Rev. B* **93** 014308 (2016)
118. Dietrich A et al. *New J. Phys.* **16** 113019 (2014)
119. Ekimov E A et al. *Phys. Rev. B* **95** 094113 (2017)
120. Keil T H *Phys. Rev.* **140** A601 (1965)
121. Iakoubovskii K et al. *Diamond Relat. Mater.* **12** 511 (2003); *13th European Conf. on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide*
122. Iakoubovskii K, Stesmans A *J. Phys. Condens. Matter* **14** R467 (2002)
123. Iakoubovskii K, Stesmans A *Phys. Rev. B* **66** 195207 (2002)
124. Iakoubovskii K et al. *Phys. Status Solidi A* **193** 448 (2002)
125. D'Haenens-Johansson U F S et al. *Phys. Rev. B* **84** 245208 (2011)
126. Nadolinny V et al. *Phys. Status Solidi A* **212** 2460 (2015)
127. Thiering G, Gali A *Phys. Rev. B* **92** 165203 (2015)
128. Komarovskikh A Y et al. "Characterization of Ge-containing defect in diamond", in *21st Hasselt Diamond Workshop 2016, SBDD XXI, March 9–11, 2016, Hasselt, Belgium*; <http://ppt-online.org/38143>
129. Nadolinny V et al. *Phys. Status Solidi A* **213** 2623 (2016)
130. Aslam N et al. *New J. Phys.* **15** 013064 (2013)
131. Siyushev P et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 167402 (2013)
132. Leifgen M et al. *New J. Phys.* **16** 023021 (2014)
133. McGuinness L, in *Quantum Information Processing with Diamond. Principles and Applications* (Eds S Praver, I Aharonovich) (Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publ., 2014) p. 219
134. Fox K, Praver S, in *Quantum Information Processing with Diamond. Principles and Applications* (Eds S Praver, I Aharonovich) (Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publ., 2014) p. 291
135. Palyanov Y N et al. *Cryst. Growth Design* **16** 3510 (2016)
136. Bradac C et al. *Nano Lett.* **9** 3555 (2009)
137. Barnard A, Sternberg M *Diamond Relat. Mater.* **16** 2078 (2007); in *Proc. of the Joint Intern. Conf. Nanocarbon and Nanodiamond 2006*
138. Bennett C H, Brassard G *Proc. IEEE Int. Conf. Comput. Syst. Signal* **175** 8 (1984)

139. Weinfurter H, in *Quantum Information Processing with Diamond. Principles and Applications* (Eds S Prawer, I Aharonovich) (Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publ., 2014) p. 21
140. Neu E, Becher C, in *Quantum Information Processing with Diamond. Principles and Applications* (Eds S Prawer, I Aharonovich) (Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publ., 2014) p. 127
141. Beveratos A et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 187901 (2002)
142. Aspect A, in *Quantum (Un)Speakables. From Bell to Quantum Information* (Berlin: Springer, 2002) p. 119
143. Dutt G, Momeen M, in *Quantum Information Processing with Diamond. Principles and Applications* (Eds S Prawer, I Aharonovich) (Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publ., 2014) p. 195
144. Mattle K et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 4656 (1996)
145. Blinov B B et al. *Nature* **428** 153 (2004)
146. Schug M et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 213603 (2013)
147. Rogers L J et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 263602 (2014)
148. Becker J N et al. *Nature Commun.* **7** 13512 (2016)

Vacancy-impurity centers in diamond: perspectives of synthesis and applications

E.A. Ekimov, M.V. Kondrin

*L.F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru, mkondrin@hppi.troitsk.ru*

The bright luminescence of impurity-vacancy complexes in diamond, combined with its high chemical and radiation resistance, makes diamond an attractive platform for production of single-photon emitters and luminescence biomarkers for application in nanoelectronics and medicine. Two representatives of this kind of defects in diamond, silicon-vacancy (SiV) and germanium-vacancy (GeV) centers are discussed in this review with paying attention to their similarities and differences from the more thorough studied nitrogen-vacancy (NV) complexes. The recent discovery of GeV luminescence center opens a unique opportunity for the controlled synthesis of single photon emitters in nanodiamonds. In this review, we demonstrate prospects of high-pressure high-temperature (HPHT) technique for creation of single-photon emitters not only as an auxiliary to chemical vapor deposition (CVD) and ion-implantation methods, but also as a primary synthesis tool for producing color centers in nanodiamonds. Beside practical applications, comparative studies of these two complexes, which belong to the same structural class of defects, have fundamental meaning for deeper understanding of shelving levels, electronic structure and optical properties of these centers. In conclusion, we discuss few open problems regarding structure, charge state and practical application of these centers, which still require their solution.

Keywords: high pressure, diamond, vacancy-impurity complexes, color centers, luminescence

PACS numbers: 33.15.Pw, 33.50.Dq, 42.50.Ex, **61.46. – w**, 61.71.U – , 63.20.kp, 63.20.Pw, **78.55. – m**, **81.10. – h**

Bibliography — 148 references

Received 20 July 2016, revised 31 October 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (6) 577–598 (2017)

Physics – Uspekhi **60** (6) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.11.037959>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.11.037959>