

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ GeV В ОБЪЕМЕ И ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НАНО- АЛМАЗА ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ: МО- ДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT

В.А.Пушкарчук¹, А.Л. Пушкарчук², С.А. Кутень³,
С.Я.Клин⁴, А.П. Низовцев⁴, D. Michels⁵, D. Lyakhov⁵,
F. Jelezko⁶

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь, pushkarchuk@bsuir.by

² Институт физико-органической химии, НАН, Беларусь, 220072 г. Минск, Беларусь

³Институт ядерных проблем, Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, kuten@inp.bsu.by

⁴Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ Минск, Беларусь, Минск, Беларусь kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by

⁵Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering Division, 4700 King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia

⁶ Institute for Quantum Optics, Ulm University, 89069.Ulm, Germany

Центр окраски «германий-вакансия» (GeV) в алмазе может быть использован, в частности, в качестве датчиков температуры. В связи с этим, целью данного исследования было изучение изменений геометрических характеристик и электронной структуры GeV центра в зависимости от его локализации в объеме и ближайших относительно поверхности (100) слоях наноалмаза в кластерном приближении.

Центр «германий-вакансия» в алмазе, по аналогии с известным центром «азот-вакансия» (NV), может быть использован для интегрированных квантово-оптических и квантово-информационных систем, включая датчики температуры [1,2]. Идея термометрии на основе GeV основана на оптических измерениях спектрального сдвига безфонной линии и ширины спектра в качестве функции перепадов температуры [1,2].

В то же время оптические характеристики GeV центра, расположенного вблизи поверхности, могут быть изменены вследствие формирования дефектных уровней энергии в запрещенной зоне, обусловленных поверхностными примесями и оборванными связями на поверхности алмаза. Но, как отмечалось в [3], геометрия и оптические свойства одиночного центра окраски, расположенного в непосредственной близости от поверхности алмаза с использованием различных видов модификации поверхности остаются плохо изучены, несмотря на теоретические и экспериментальные исследования о влиянии различных дефектов поверхности на спектры фотolumинесценции центров окраски вблизи поверхности алмаза.

Таким образом, как отмечалось выше, электронная структура центра GeV определяет его оптические свойства. По этой причине целью этого исследования было сравнительное изучение геометрических характеристик и электронной структуры GeV центра, расположенного в объеме и вблизи (100) поверхности наноалмаза. Поверхность (100) была выбрана потому, что в настоящее время она является наиболее часто используемой и перспективной.

Методы и основные результаты

Ниже представлен анализ результатов компьютерного моделирования для отрицательно заряженного GeV центра окраски с использованием теории функционала плотности (DFT), для выяснения пространственной структуры и электронных свойств "объемного" пассивированного атомами H алмазоподобного кластера $C_{69}[GeV^-]H_{84}$ состоящего из 69 атомов углерода и содержащего GeV-центр в его центральной части и 84 атомов водорода, которые насыщают оборванные связи на поверхности. Помимо этого, мы рассмотрели "поверхностный" кластер $C_{64}[GeV]H_{68}(100)_H11$, который имеет одну оборванную связь на (100) поверхности наноалмаза [4]. "Поверхностный" кластер был получен из "объемного" $C_{69}[GeV^-]H_{84}$ (рис. 1а) путем удаления пяти атомов углерода для формирования поверхность (100), которая в данном случае состоит из 6 поверхностных атомов C, для которых 11 из 12 оборванных связей были насыщены атомами водорода в то время как одна осталась ненасыщенной. Для этого кластера обозначение (100)_H11 означает, что 11 атомов водорода адсорбируются на поверхности (100) (рис. 1б). Расчеты DFT проводились с использованием программного пакета ORCA [5]. Пространственная структура кластеров оптимизирована с использованием DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP уровня теории. Как показано в [6] выбранные функционал и базисный набор дают достаточно хорошие результаты в оптимизации геометрии и в расчете электронной структуры для GeV центра. GeV центр имеет дублетное спиновое состояние ($S=1/2$). Во время оптимизации геометрии атом Ge перемещается в новое междоузельное положение алмазной решетки, так как он значительно больше атомов углерода (рис. 1а). Расчеты методом DFT были выполнены с полностью релаксированными "поверхностными" кластерами с реконструированной симметрией (рис. 1б).

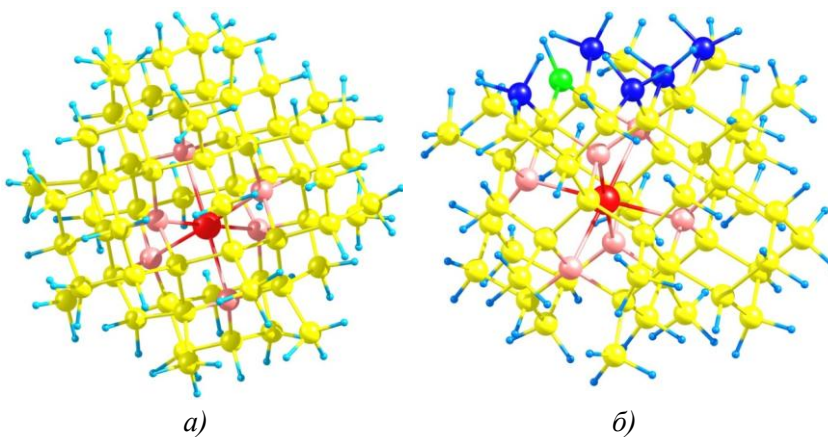


Рисунок.1. Структуры кластеров а) "объемный" $C_{69}[GeV]H_{84}$ и б) "поверхностный" $C_{64}[GeV]H_{68-(100)}H_{11}$, оптимизированных методом DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP. Обозначения атомов: С - желтый, Ge - красный, С ближайшие соседи к атому Ge- розовый, , поверхностные С - темно-синий, С с оборванными связями - зеленый, Н - синий,

Ниже представлен предварительный анализ электронной структуры "объемного" кластера и возможного влияния на электронную структуру кластера поверхностной оборванной связи. Результаты расчета электронной структуры исследуемых кластеров, представлены на рис. 2.

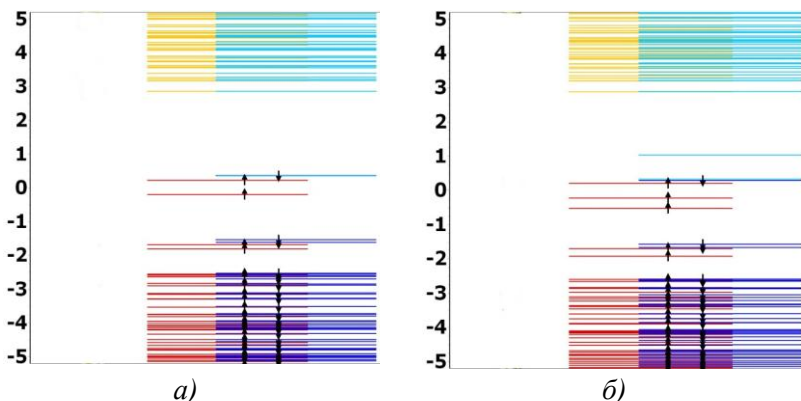


Рисунок.2. Электронная структура кластеров а) "объемного" $C_{69}[\text{GeV}]\text{H}_{84}$ и б) "поверхностного" $C_{64}[\text{GeV}]\text{H}_{68_}(100)_H11$, рассчитанная методом DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP. Энергия приведена в eV. Направление стрелок указывает на ориентацию спина (α и β) для данного электронного уровня. Красный цвет обозначает занятые уровни для α - ориентации, а синий - для β - ориентации. Желтый обозначает незанятые уровни для α - ориентации, а голубой - для β - ориентации

Установлено, что GeV центр в объеме наноалмаза формирует два уровня в запрещенной зоне, похожие на уровни, которые формирует SiV центр. Нижний уровень заполняется β - электронами, а верхний - α электронами. Данные результаты совпадают с результатами расчета других авторов [6].

Впервые было показано, что образование изолированной оборванной связи на (100) поверхности наноалмаза приводит к образованию незанятого состояния в запрещенной зоне в районе 1 eV, которое расположено на расстоянии 1,9 eV от края зоны проводимости. Данное состояние может оказывать существенное влияние на оптические свойства GeV центра в наноалмазе.

Работа частично поддержана ГПНИ «Конвергенция-2020», а также БРФФИ.

Литература

1. Jing-Wei Fan Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor / Jing-Wei Fan, Ivan Cojocaru, Joe Becker, Ilya V. Fedotov // ACS Photonics – 2018. – Vol. 5. – N 3. – P. 765–770
2. Sean Blakley Fiber-Optic Quantum Thermometry with Germanium-Vacancy Centers in Diamond / Sean Blakley, Xiaohan Liu, Ilya Fedotov, Ivan Cojocaru, Christopher Vincent, Masfer Alkahtani // ACS Photonics – 2019. – Vol. 6. – N7. – P. 1690–1693
3. Yuanhui Pan A Theoretical Study of the Energetic Stability and Geometry of Silicon-Vacancy Color Centers in Diamond (001) Surfaces / Yuanhui Pan, Wei Shen, Shengnan Shen, and Hui Li // Appl. Sci. – 2019. – Vol. 9. – N 24. – P. 5471
4. V. A. Pushkarchuk DFT simulation of spin properties of the germanium-vacancy center in volume and near-surface of diamond for magnetic resonance imaging applications / V. A. Pushkarchuk, S. A. Kuten, A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin // Int. Journal of Nanoscience – 2019. – Vol. 18. – P. 1940012
5. Frank Nees The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci – 2012. – Vol. 2. – N.1. – P. 73-78
6. A. Komarovskikh A DFT calculation of EPR parameters of a germanium-vacancy defect in diamond / A. Komarovskikh, A. Dmitriev, V. Nadolinny, Yu. Palyanov // Diamond and Related Materials – 2017. – Vol. 76. – P. 86-89