

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ

В.А. Астапенко*, А.С. Батурин*, В.Л. Величанский**,
С.А. Зибров**, Е.В. Коростылёв*, Л.П. Суханов*,***

* Московский физико-технический институт, Долгопрудный

** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Троицк

*** Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

astval@mail.ru, sukhانov1955@mail.ru

Поступила 24.09.2012

Измерены спектры катодолюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) образцов природного и синтетического алмаза с азотно-вакансионными (NV) центрами окраски. На основе результатов предыдущих теоретических работ и собственных квантово-химических исследований проведена идентификация наблюдаемых спектров. Дано *ab initio* объяснение тонкой структуры спектра ФЛ синтетического алмаза. Обсуждается стоксовский сдвиг триплетных переходов ${}^3A_2 \leftrightarrow {}^3E$ в NV^- центре. Построенная кластерная модель NV^- и NV^0 центров в алмазе в пределах 0.3 эВ описывает энергии электронных переходов по данным экспериментов и последних наиболее точных теоретических работ. Для синглетных состояний NV^- центров подтверждается основное 1E состояние.

УДК 535.37 544.18 548.4

1. Введение

Сегодня известно [1] более 500 оптических центров в алмазе, связанных с разнообразными дефектами. Свойства этих центров представляют огромный интерес и более сорока лет активно изучаются с целью их возможных применений в технологиях. В последние годы перспективным выглядит использование азотно-вакансионных (NV) центров окраски в алмазных образцах в качестве физической системы для разработки элементной базы информационных систем нового поколения (см., например, [2]).

NV центр состоит из атома азота, расположенного в узле алмазной кристаллической решетки, и близлежащей вакансии атома углерода (рис. 1). Он наблюдается как в нейтральном NV^0 , так и отрицательно заряженном NV^- состояниях. NV^- центр является привлекательным кандидатом для хранения информации в силу уникального сочетания своих оптико-физических свойств, таких как наличие электронных спиновых степеней свободы с большим временем когерентности, интенсивные оптические переходы, высокая фотостабильность. На основе одиночных NV^- центров экспериментально реализованы однофотонные источники света. Благодаря этим свойствам NV^- центр рассматривается как основа для создания новых квантовых систем связи, которая может быть использована для передачи квантовой информации и квантовой криптографии.

К настоящему времени проведено большое количество экспериментальных (см., например, [3-13]) и теоретических [14-25] исследований свойств NV центров, как в объёмных, так и в наноструктурированных алмазных образцах, а также возможностей применения NV центров для разработки новейших информационных технологий. Посредством флуоресцентной спектроскопии [3], электронного парамагнитного резонанса [4-7] и оптически детектируемого магнитного резонанса [8] установлены электронная и спиновая структуры NV^- центров (рис. 2). Экспериментально определены значения основных оптических и спиновых параметров, включая резонансные оптические частоты, времена продольной и поперечной релаксации электронной оптической, спиновой электронной и ядерной подсистем, коэффициенты оптического ветвления и другие параметры как для объёмных, так и наноструктурированных образцов. Конфокальная сканирующая микроскопия [3,9] позволила исследовать одиночные NV^- центры в наноалмазе.

Моделирование электронной структуры NV^- центра в алмазе проводилось на основе теории функционала плотности (DFT) [26] как в приближении молекулярного кластера, содержащем 33 [15]; 163, 284 [18] атомов углерода, так и в приближении суперячейки, содержащей 512 [17] и 216 [19] атомов углерода. Однако DFT применима лишь для описания свойств основного электронного состояния. Для моделирования свойств возбуждённых состояний NV^- центров необходимо использовать более сложные методы, учитывающие многодетерминантный вид волновой функции. В работах [21, 23] применялся метод теории возмущений второго порядка на базе волновых функций полного пространства активных орбиталей в самосогласованном поле (CASPT2), а в работе [24] – метод конфигурационного взаимодействия (CI) с 70-90 тысячами детерминантов Слэтера.

Чтобы правильно описывать динамику оптических переходов в NV^- центрах алмаза, необходимо точно знать относительное положение триплетных и синглетных уровней энергии (см. рис. 2), которое непосредственно не наблюдается из эксперимента. В этой связи особую актуальность приобретают прецизионные квантово-химические расчёты синглетной системы уровней и их положений относительно наблюдаемых в эксперименте триплетных состояний. В работе [24] на основе расчётов методом CI установлена новая система синглетных уровней (см. правый ряд рис.2), которая согласуется с результатами теоретических работ [21, 23], но противоречит ранее принятой системе синглетов (см. левый ряд рис. 2), в том числе данным последних экспериментальных работ [12, 13]. В недавней работе [25] с помощью многочастичной теории возмущений, сочетающей в себе метод одночастичной функции Грина в GW приближении с последующим нахождением двухчастичной функции Грина из уравнения Бёте-Солпитера (GW+BSE) [27,28], найдено три синглетных уровня. Из них два нижних 1E и 1A_1 , как и в работах [21,23,24], лежат по энергии между триплетными состояниями 3A_2 и 3E (см. рис. 2), но в отличие от упомянутых работ третий по энергии синглет $^1E'$ типа также умещается между триплетами. Как отмечается в [29, 30], для понимания механизмов спиновой поляризации и оптической

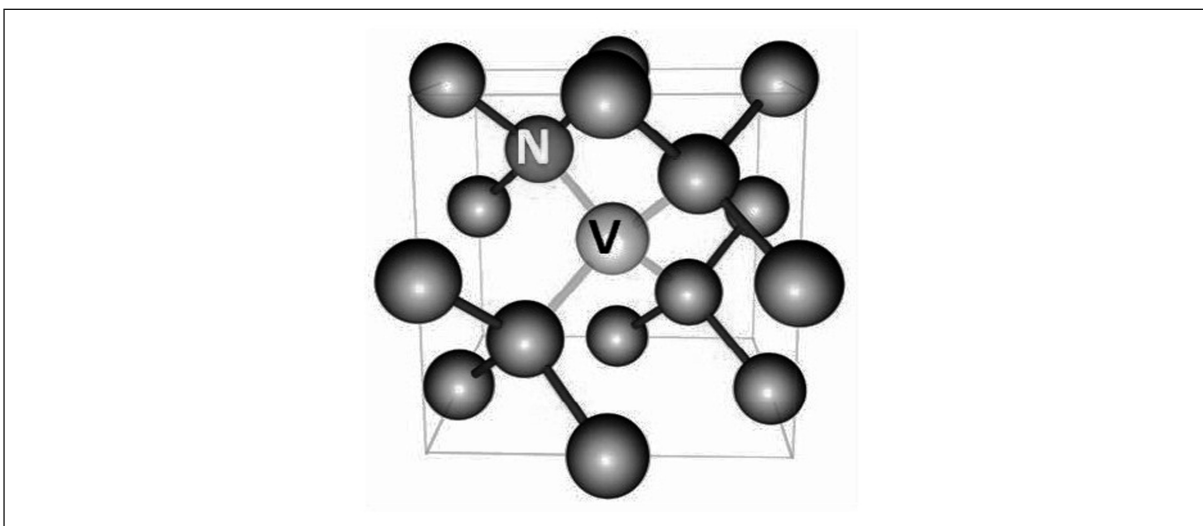
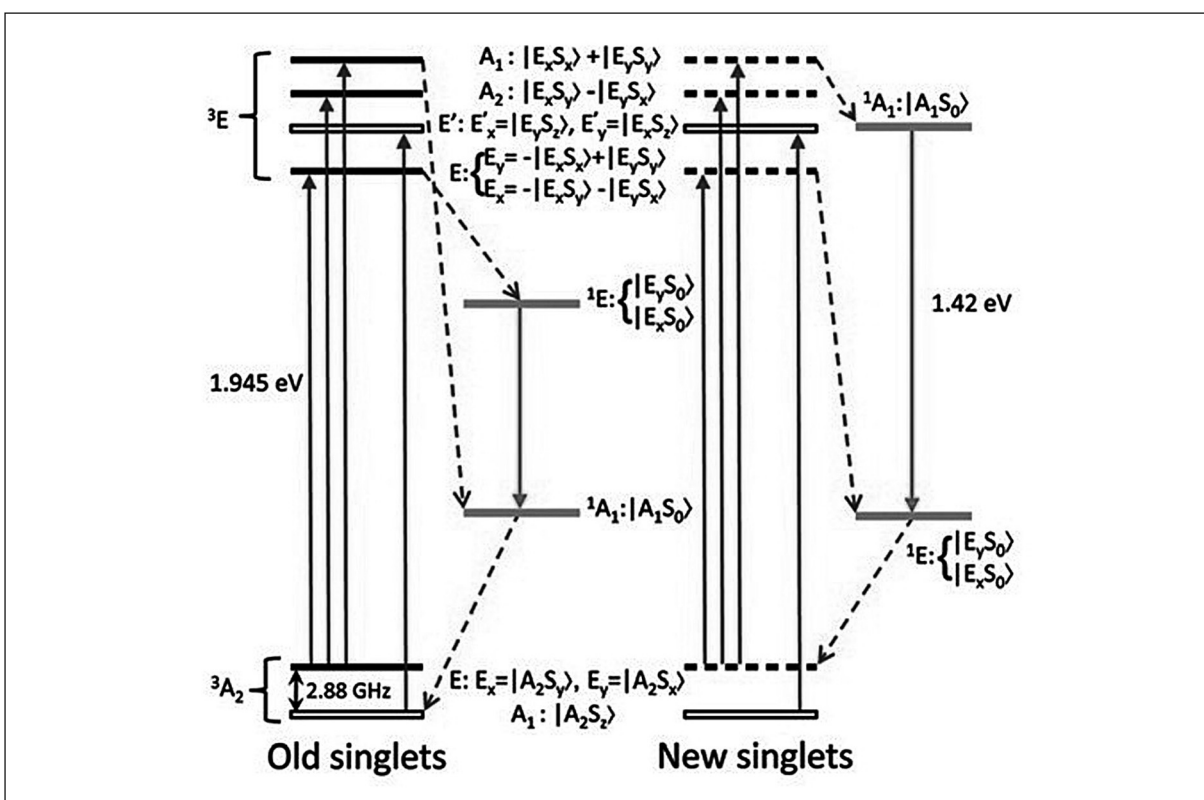


Рис. 1. Структура NV центра в алмазе.

Рис. 2. Электронная структура уровней энергии NV⁻ центра в симметрии C_{3v} по данным работы [24]. Электронные переходы между основным 3A_2 и возбуждённым 3E состояниями, разделёнными 1.945 эВ (637 нм), вызывают поглощение и люминесценцию.

динамики в NV⁻ центрах алмаза необходимы дальнейшие исследования по определению порядка следования состояний 1E , 1A_1 , 3E и $^1E'$.

Отмеченные расхождения как между результатами теоретических, так и теоретических и экспериментальных исследований стимулировали проведение в настоящей работе совместного экспериментального и теоретического изучения оптических центров в алмазе. Для образцов природного и синтетического алмаза, содержащего NV центры окраски, измерены спектры катодолуминесценции (КЛ) и фотолуминесценции (ФЛ) в одних и

тех же областях. Выполнен их сравнительный анализ. В дополнение электронная структура и оптические свойства NV^- и NV^0 центров в алмазе моделируются в приближении молекулярного кластера с применением разных квантово-химических методов.

2. Экспериментальная часть

Как отмечалось во введении, в литературе имеются неоднозначные результаты теоретического анализа и компьютерного моделирования спектров NV центров в алмазе. Наиболее достоверное, на наш взгляд, моделирование предсказывает появление пика люминесценции NV^- центра в алмазе за счет перехода $^1A_1 \rightarrow ^1E$ в диапазоне энергий от 1.2 до 1.6 эВ (длины волн от 775 до 1033 нм). Измерение спектров люминесценции в данном диапазоне было выполнено при оптическом возбуждении (ФЛ) и при возбуждении электронным пучком (КЛ).

Особенностями, обуславливающими применение метода КЛ, является возможность возбуждения электронных состояний в атомах и примесных центрах, которые не могут быть возбуждены оптически. Регистрация спектров КЛ синтетических алмазов выполнялась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 200 (рис. 3), снабженном катодолюминесцентной приставкой Gatan ChromaCL. Энергия возбуждающего люминесценцию электронного пучка может варьироваться в пределах от 1 до 30 кэВ при токе пучка от 10 пА до 500 нА. Эффективный диаметр пучка при этом составляет десятки-сотни нанометров. Однако следует отметить, что область возбуждения оптического излучения в исследуемом объекте, как правило, значительно превышает диаметр электронного пучка, находится на уровне единиц микрометров и определяется характерной диффузионной длиной неосновных носителей заряда (дырок и электронов). Оптическое излучение, появляющееся в результате КЛ, собирается параболическим зеркалом, расположенным над образцом, и через линзу направляется по оптоволокну в спектрометр OceanOptics USB 4000, который позволяет регистрировать спектр излучения в диапазоне длин волн от 350 до 1000 нм (рис. 3).

Объектом исследований являлись синтетические алмазы производства фирмы Element Six серии SDB 1000, облученные электронами с энергией 2,4 МэВ («исходные» образцы) и те же образцы после бескислородного отжига (2 часа при температуре 800°C). Облучение электронным пучком высокой энергии приводит к выбиванию атомов углерода из узлов решётки алмаза и образованию вакансий. Последующий отжиг стимулирует диффузию вакансий и их объединение с атомами азота с образованием NV центров.

В исходном состоянии данные алмазы имеют жёлтый цвет, что указывает на большую концентрацию атомарного азота (порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Измерение пиков ФЛ данных образцов (рис.4) показало наличие в них NV центров (характерные пики: 1.945 эВ (637 нм) для NV^- центров и 2.156 эВ (575 нм) для NV^0 центров).

Для сравнения спектры люминесценции регистрировали на исходных кристаллах после электронной бомбардировки с дозами облучения $1.5 \cdot 10^{18}$ и $5.0 \cdot 10^{18}$ электронов/см² и на отожжённых образцах. Для непрерывного оптического возбуждения флюоресценции NV центров в алмазах использовались полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 405 нм или вторая гармоника неодимового лазера с длиной волны 532 нм. Мощность излучения в обоих случаях составляла 20 мВт. Излучение накачки фокусировалось на исследуемые образцы линзой с фокусным расстоянием 10 см, а флюоресценция NV центров собиралась с помощью объектива с числовой апертурой 0,5 и рабочим отрезком 1 см (Carl Zeiss Planochromat 25x). Для отделения излучения флюоресценции от рассеянного излучения накачки применялись цветные светофильтры - ЖЗС-5 при возбуждении на длине волны 405 нм и ОС-13 при возбуждении на длине волны 532 нм. После филь-

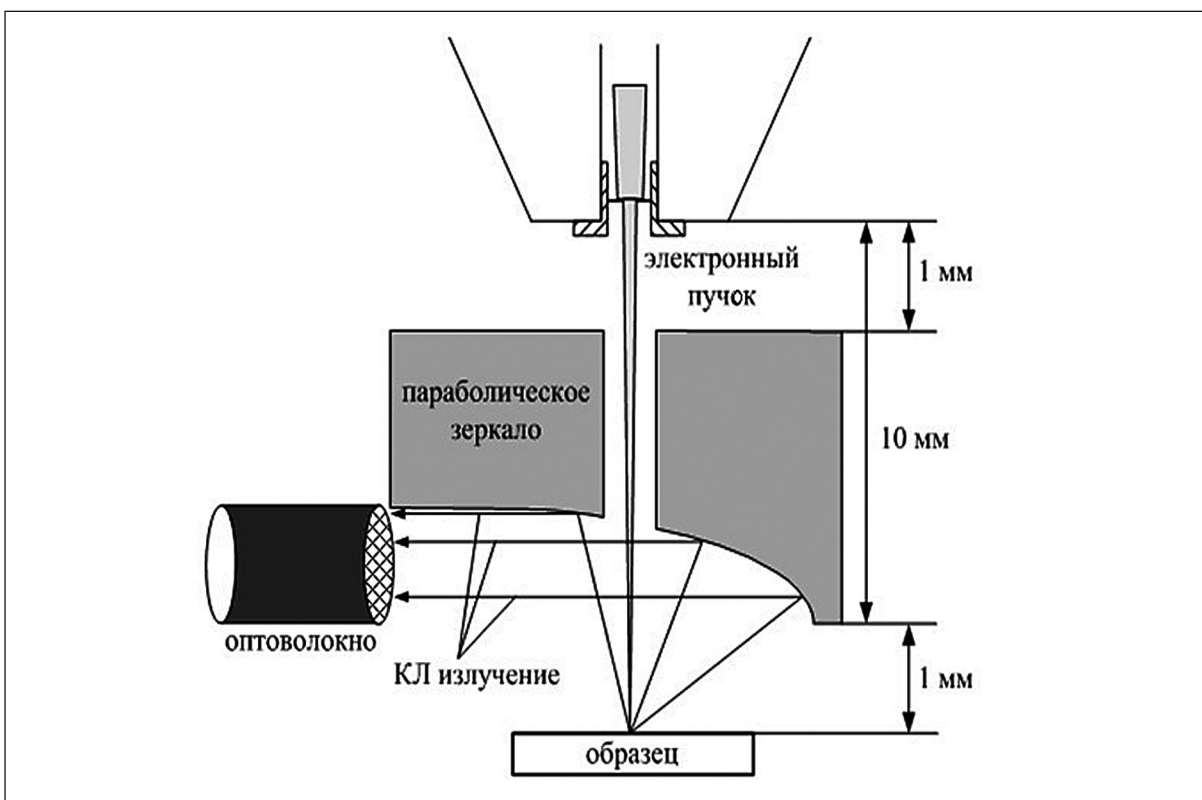


Рис. 3. Схема сбора оптического излучения в растровом электронном микроскопе.

рации излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 10 см на многомодовое волокно и направлялось на спектрограф Maya 2000 Pro.

Непосредственно перед регистрацией катодолуминесценции алмазы отмывали от внешних загрязнений в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при комнатной температуре. Очищенные алмазы помещали на держатель РЭМ (рис. 3) с помощью углеродного проводящего скотча. Измерения производили при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Торр. КЛ спектры регистрировались при энергии первичных электронов 30 кэВ и токе электронного пучка 16 нА. Каждый спектр накапливался при сканировании электронным пучком по всей площади алмаза (порядка 300 на 300 мкм) с разрешением 512*442 пикселей. Время накопления спектров для исходного и неотожжённого алмазов – 10 сек, а для отождённых алмазов – 1 сек.

3. Результаты и их обсуждение

По КЛ изображениям было установлено, что отождённые алмазы имеют однородную по поверхности люминесценцию и «светятся» в красном цветовом диапазоне. Алмазы, не отождённые после облучения электронным пучком, за исключением дефектных областей и рёбер, где они «светятся», в основном, синим и тёмно зелёным цветом, не излучают КЛ. Исходные кристаллы алмаза на гранях имеют однородную по цвету люминесценцию зелёного цвета, однако, дефектная область имеет целую гамму цветовых оттенков (от красного до синего цвета).

Полученные спектры ФЛ исходного алмаза при различной длине волны возбуждения приведены на рис. 5. Видно, что при изменении длины волны возбуждения от 405 нм (пунктирная кривая) до 532 нм (сплошная кривая), спектры образца полностью меняются. Первый спектр состоит из двух групп пиков: первая группа с максимумом на 520 нм с примыкающими к нему пиками в диапазоне 550-650 нм и вторая группа с

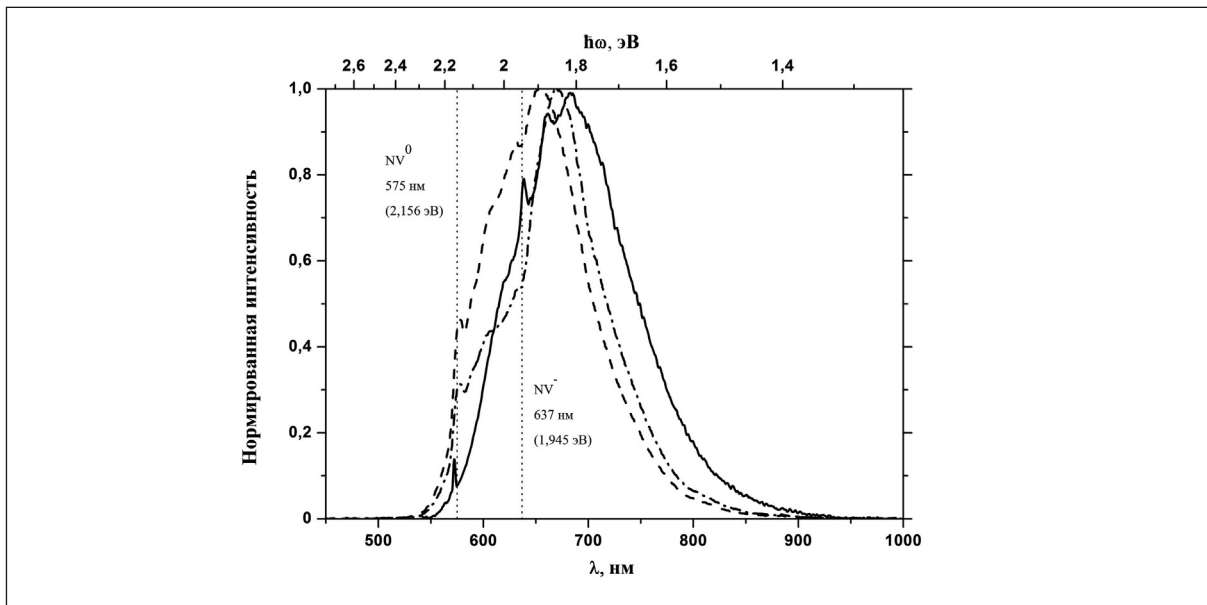


Рис. 4. КЛ спектры отожжённых алмазов (пунктирная и штрихпунктирная кривые соответствуют дозам облучения $1.5 \cdot 10^{18}$ и $5.0 \cdot 10^{18}$ электронов/см²) и ФЛ спектр (сплошная кривая) исходного алмаза при длине волны излучения 532 нм.

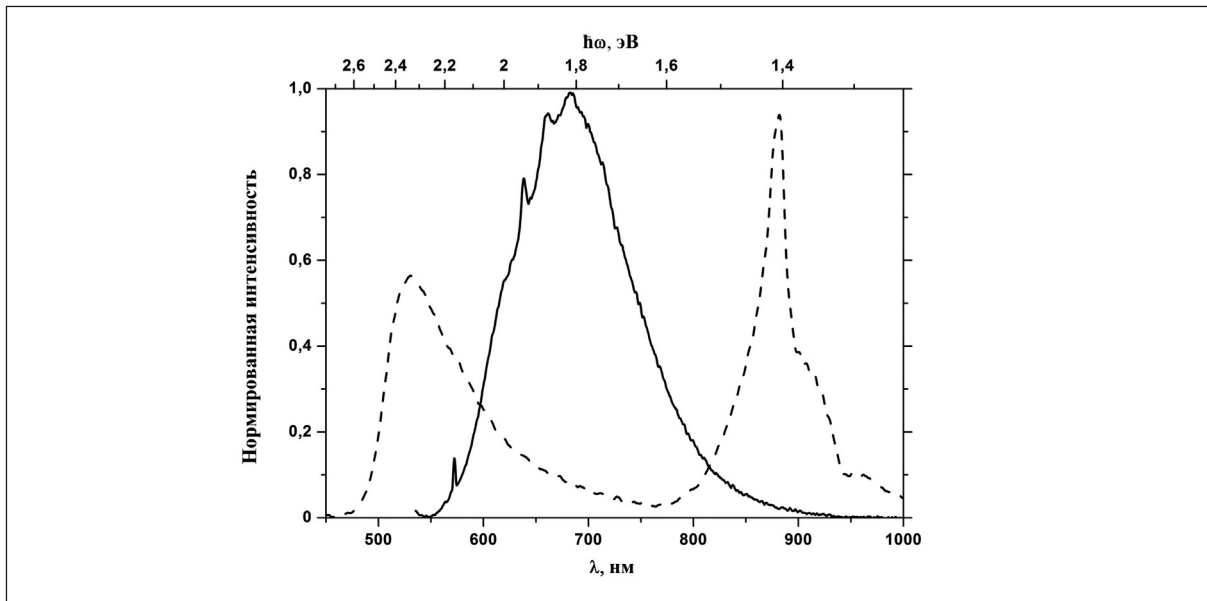


Рис. 5. ФЛ спектры исходного алмаза серии SDB1000, полученные при возбуждении 532 нм (сплошная кривая) и 405 нм (пунктирная кривая).

центром при длине волны 882 нм (1.41 эВ) с широким основанием от 800 до 950 нм. Пик на 520 нм (2.38 эВ) можно отнести к бесфоновой линии (БФЛ) при 2.33 эВ дефекта N_2V^0 [21-23], а едва заметный пик при 575 нм (2.156 эВ) – к БФЛ нейтрального дефекта NV^0 , проявляющейся в переходах $^2A_2 \rightarrow ^2E$ [21,23].

Спектр ФЛ исходного алмаза при длине волны возбуждения 532 нм состоит из одной группы пиков с максимумом при 700 нм. Следует отметить, что все пики до 550 нм, которые наблюдались на предыдущем спектре, исчезают. Также отсутствует пик с центром при 882 нм. Однако остается пик с центром при 575 нм, коррелирующий с БФЛ нейтрального дефекта NV^0 . Также проявляется пик с центром при 637 нм, который обусловлен БФЛ отрицательно заряженного NV^- центра для переходов $^3E \rightarrow ^3A_2$ (1.945 эВ).

При снятии КЛ спектров алмазов было установлено, что вид КЛ спектра исходного алмаза полностью соответствует виду ФЛ спектра того же алмаза при возбуждении 405 нм (рис. 6), а КЛ спектр отожжённых алмазов коррелирует с ФЛ спектром исходного алмаза, снятым при возбуждении 532 нм (рис. 4). Также следует отметить, что максимумы пиков на рис. 4 смещаются в длинноволновую область при увеличении дозы облучения электронов высокой энергии. Данное явление может быть связано с различной степенью деформации в кристаллах алмаза.

Из сравнения КЛ спектров отожжённых и неотожжённых алмазов, можно сделать вывод, что пики, обусловленные наличием в алмазе NV^- центров проявляются только тогда, когда не проявляется пик с центром при 882 нм, и наоборот.

4. Квантово-химическое моделирование электронной структуры и оптических свойств NV^- и NV^0 центров в алмазе

Квантово-химические расчёты выполнены с помощью программы GAUSSIAN98 [31]. Использовались гибридный трёхпараметрический обменный функционал Беке [32,33] с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра [34] (функционал B3LYP), а также базисный набор Попла 6-31++G(d,p) [31], дополнительно включающий на всех атомах по одной диффузной функции s -, p - типа, а также поляризационной функции d -типа на атомах C, N и p - типа на атомах H. Энергии оптических переходов и их сила осцилляторов рассчитывались методом конфигурационного взаимодействия с учётом всех однократных возбуждений валентных электронов кластера (метод CIS/6-31++G(d,p)) с примерно 10 тысячами детерминантов Слэтера. Методом теории возмущений Мёллера – Плессе второго порядка (MP2) рассчитаны геометрические параметры и колебательная частота основного 3A_2 состояния NV^- центра, а также его вертикальный потенциал ионизации.

Учёт кристаллохимического окружения кластеров рис.7 проводился по методике [35], основанной на пассивации неестественных валентностей на границе кластера атомами водорода, вариация геометрического положения которых, по возможности, обеспечивает стехиометрию зарядового распределения на атомах углерода модельного фрагмента рис. 7А. Для атома водорода H^* , заменяющего в кластерной модели алмаза атом углерода, оптимальная длина граничной связи составляет 1.568 Å. При этом эффективный заряд на двух центральных атомах C равен $-0.02e$, равновесная длина центральной и периферийных связей C - C составляет соответственно 1.616 и 1.534 Å, что удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной 1.545 Å [1]. Угол между атомами C на 1.3° меньше тетраэдрического. Оцененная по разности низшей вакантной и высшей занятой молекулярных орбиталей (МО) в рамках кластерной модели ширина запрещённой зоны алмаза 4.1 эВ также удовлетворительно согласуется с её экспериментальным значением 5.5 эВ [1]. Поэтому есть основания, найденные нами граничные условия применить к моделированию NV центров в алмазе (рис.7Б).

Как следует из рис. 7, длина связи N- C_N на 0.05 Å короче длины соответствующей связи C-C, что коррелирует с известным фактом [36] наличия напряжений в окрестности NV^- дефекта в решётке алмаза. Отметим, что геометрические параметры кластера $[NVC_6H^*_{18}]$ рис.7Б хорошо согласуются с их аналогами ($R(N - C_N) = 1.48$ Å, $\angle V - N - C_N = 105.1^\circ$) по данным расчётов из работы [18], выполненными для кластера $[NVC_{284}H_{144}]$. Рассчитанные нами методом MP2/6-31++G(d,p) геометрические параметры: $R(N - C_N) = 1.50$ Å, $\angle V - N - C_N = 103.9^\circ$ также близки к упомянутым значениям из работы [18].

Избыточный электрон распределён между всеми атомами кластера $[NVC_6H^*_{18}]$, а спиновая плотность в основном сосредоточена на трёх атомах углерода вблизи вакан-

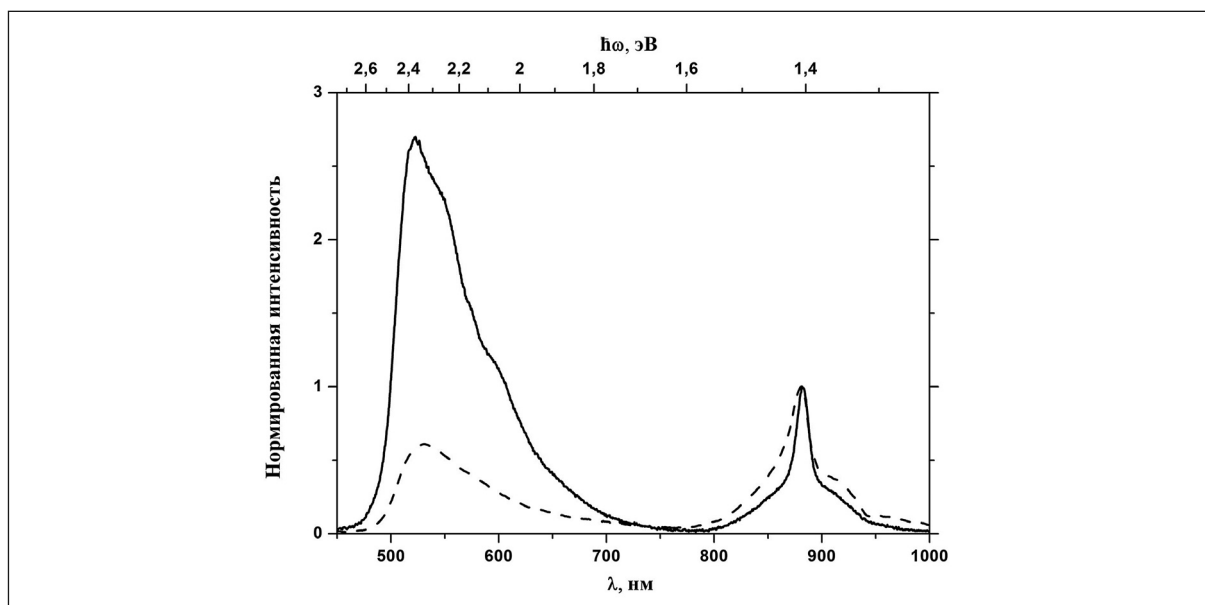


Рис. 6. КЛ спектр (сплошная кривая) и ФЛ спектр при возбуждении 405 нм (пунктирная кривая) исходного алмаза серии SDB1000.

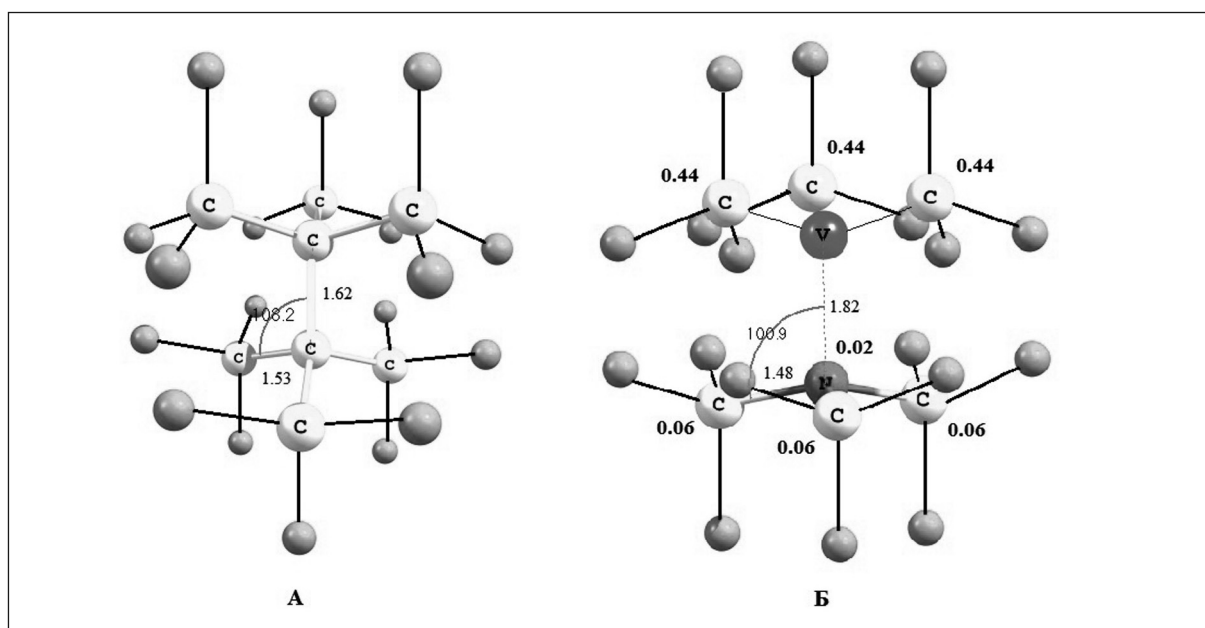


Рис. 7. Рассчитанные методом B3LYP/6-31++G(d,p) молекулярные кластеры, моделирующие решетку алмаза (А) и NV центр в алмазе (Б). Межъядерные расстояния даны в Å, углы – в градусах. Спиновые плотности на атомах отмечены жирным шрифтом.

сии. В случае NV^0 центра спиновая плотность в основном сосредоточена на одном из ближних к вакансии атомов углерода.

Рассчитанная нами энергия 2.14 эВ для электронного перехода $^3A_2 \rightarrow ^3E$ в NV центре с силой осциллятора 0.102 (табл. 1) практически совпадает с максимумом полосы фотопоглощения, наблюдаемым при 2.15 эВ [21]. Отличие в 0.2 эВ от нулевой фоновой линии 1.945 эВ (637 нм) в спектре ФЛ (см. рис. 4) объясняется стоксовским сдвигом. Прямыми вычислениями частот колебаний атома азота нами показано, что разница в энергиях колебательных уровней (~ 0.001 эВ) основного и возбуждённого состояний NV центра практически не вносит вклада в стоксовский сдвиг триплетных переходов

$^3A_2 \leftrightarrow ^3E$, который главным образом обусловлен структурной релаксацией ~ 0.2 эВ возбуждённого состояния 3E .

В спектре ФЛ синтетического алмаза отчётливо видна нулевая фононная линия при длине волны 637 нм. Между ней и максимумом при 688 нм (разница по энергии 0.14 эВ) просматривается плечо. По нашим оценкам эта тонкая структура спектра связана с колебательными уровнями энергии основного 3A_2 состояния NV^- центра с энергией кванта колебаний 0.07 эВ (частота колебаний, рассчитанная методом MP2). Заметим, что энергия локальных колебательных мод NV^- центра составляет 0.073(4) эВ [37].

Рассчитанный методом MP2/6-31++G(d,p) по разности полных энергий NV^0 и NV^- центров вертикальный потенциал ионизации NV^- центра в алмазе составляет 2.1 эВ. Методом CIS/6-31++G(d,p) рассчитана также энергия 2.11 эВ с силой осциллятора 0.125 для электронного перехода $^2E \rightarrow ^2A_2$ между основным и первым возбуждённым состояниями NV^0 центра. Энергия этого электронного перехода хорошо согласуется с нулевой фононной линией, экспериментально наблюдаемой при 2.156 эВ [3, 10] для NV^0 центра, что даёт основание использовать предсказанные моделью оптические характеристики не только для заряженных NV^- , но и нейтральных NV^0 центров.

Наши расчёты подтверждают, что у NV^- центра триплетное электронное 3A_2 состояние является основным, а низшее синглетное 1E состояние находится по энергии выше триплетного, что соответствует недавно установленной системе синглетных уровней (см. правый ряд на рис. 2). Рассчитанная нами энергия первого синглетного возбуждения $^1E \rightarrow ^1A_1$ находится в хорошем согласии с результатами других расчётов [23, 24], выполненных в приближении молекулярного кластера (табл. 1). Вертикальные энергии низшего синглетного электронного перехода, полученные в кластерном приближении, заметно отличаются от энергии 0.59 эВ [25], найденной с помощью GW+BSE варианта многочастичной теории возмущений. GW+BSE приближение [27, 28] исходит из модели непрерывной среды, в которой электрон-дырочные взаимодействия при возбуждениях описываются экранированным кулоновским потенциалом $W = v/\epsilon(\omega)$, где $\epsilon(\omega)$ – частотная функция диэлектрической проницаемости. Этот подход лишён недостатков кластерной модели, связанных с ограниченным размером используемых кластеров. Тем не менее, устойчивость энергий возбуждения $\Delta E(^1E \rightarrow ^1A_1)$ к размерам кластера в табл. 1 свидетельствует о том, что причину расхождения не следует искать в ограничениях кластерной модели. Отмеченная устойчивость энергий низшего синглетного возбуждения к размерам кластера лишь подтверждает тот факт, что NV центры окраски в алмазе являются наноструктурами, формирующими оптические свойства алмаза с содержащимися в нём дефектами. В противном случае в рамках кластерных моделей не удалось бы описать как рассмотренные выше оптические переходы $^3A_2 \leftrightarrow ^3E$ в NV^- центре, так и другие переходы в других типах алмазных центров окраски.

В работах [21, 23], использующих, как и в [25], формализм теории возмущений, показана важная роль правильного выбора пространства активных орбиталей в построении многодетерминантной волновой функции, адекватно описывающей электронные возбуждения в NV^- центре. Заметим, что применяемый нами метод CI свободен от необходимости проведения подобного выбора. Согласие рассчитанной в [21, 23] энергии электронного перехода $^3A_2 \rightarrow ^3E$ с экспериментальным значением 2.15 эВ [21] достигается лишь начиная с активного пространства (4,16), включающего 4 электрона на 16 МО. Тогда как в [25] в построении многочастичной волновой функции фактически участвует пространство (4,5), в котором учитываются только однократные возбуждения электронов. Поэтому основной причиной расхождения в энергии $\Delta E(^1E \rightarrow ^1A_1)$ между результатами кластерных и расчётов в приближении GW+BSE является, на наш взгляд,

Таблица 1. Вертикальные энергии (эВ), отсчитанные от основного состояния 3A_2 , и силы осцилляторов (приведены в скобках) для триплетных и синглетных состояний NV^- центра в алмазе, рассчитанные разными методами

	GW+BSE [25]	CASPT2 [NVC ₁₉ H ₂₈] ⁺ [23]	CI [NVC ₄₂ H ₄₂] ⁺ [24]	CI [NVC ₆ H ₁₈ [*]] ⁺ наш расчёт
$^3E^a)$	2.32	2.2 (0.158)	1.93	2.14 (0.102)
$^1E'$	2.25	2.3		
$\Delta E(^1E \rightarrow ^1A_1)$	0.59	1.2 (0.349)	1.42	1.55 ^{b)} (0.051)
1A_1	0.99	1.9	2.06	
1E	0.40	0.7	0.64	
3A_2	0	0	0	0

^{a)} Экспериментальное значение вертикальной энергии электронного возбуждения $^3A_2 \rightarrow ^3E$ составляет 2.15 эВ [21].

^{b)} Вертикальная энергия электронного перехода $^1E \rightarrow ^1A_1$ рассчитывалась нами при B3LYP/6-31++G(d,p) геометрии основного синглетного состояния кластера [NVC₆H₁₈^{*}]⁺.

узкий выбор в [25] из ограниченного пространства активных орбиталей стартовых одноэлектронных энергий и волновых функций, используемых затем в теории возмущений. Из проведённого сравнительного анализа весьма сомнительным выглядит как наличие трёх синглетов 1E , 1A_1 , $^1E'$ между триплетами 3A_2 , 3E , так и отнесение в работе [25] электронного перехода $^1E' \rightarrow ^1A_1$ к недавно измеренной в ИК области спектра слабой линии испускания при 1042 нм (1.19 эВ) [12,13], наблюдаемой для NV^- центра в алмазе Ib типа.

Как следует из табл. 1, сила осциллятора между состояниями 1E и 1A_1 достаточно велика, поэтому можно было бы ожидать интенсивный переход $^1A_1 \rightarrow ^1E$. Рассчитанные в кластерном приближении энергии этого перехода находятся в диапазоне 1.2 ÷ 1.55 эВ. В указанный диапазон попадает как интенсивная линия с центром при 882 нм (1.41 эВ) (см. рис. 6), наблюдаемая в КЛ и ФЛ спектрах синтетических алмазов, так и слабая нулевая фоновая линия ИК испускания при 1042 нм (1.19 эВ) [12,13], которая на четыре порядка величины слабее [12] бесфоновой линии NV^- центра при 637 нм (1.945 эВ) для перехода $^3A_2 \rightarrow ^3E$. Связь линии 1042 нм с NV^- центрами твердо установлена [13] и подтверждена в наших экспериментах. Она может быть приписана к синглетным оптическим переходам $^1A_1 \rightarrow ^1E$ в NV^- центре при условии, что интенсивность радиационных переходов подавлена быстрым нерадиационным распадом возбуждённого синглетного состояния 1A_1 . Как показано в работе [12], высокая скорость нерадиационного канала распада определяется сильной электрон-фононной связью и высокой энергией фононов в центрах окраски в алмазе. Эти свойства проявляются особенно эффективно, когда энергия электронных переходов, как в случае $^1A_1 \rightarrow ^1E$ переходов в NV^- центрах, лежит в ИК диапазоне. Что же касается линии 882 нм, то выше серией экспериментов было доказано, что она не связана с NV^- центрами образцов синтетического алмаза. В справочнике [1] этот пик с центром 1.4 эВ отнесён к частицам никеля, который применяется в качестве катализатора при выращивании синтетических алмазов.

Для синглетных состояний NV^- центров нами подтверждается основное 1E состояние, которое вызывает S_x и S_y поляризацию спина (см. рис. 2), противоречащую экспериментально наблюдаемой S_z поляризации. Таким образом, вопрос о механизме высокой спиновой поляризации ($\geq 80\%$ даже при комнатной температуре) [13] при оптическом возбуждении NV^- центров в алмазе остаётся открытым и требует дальнейших исследований.

5. Выводы

На основе теории функционала плотности построена кластерная модель NV^- и NV^0 центров в алмазе. Учёт кристаллохимического окружения кластеров по методике [35], ранее разработанной и успешно апробированной нами для изучения алмазоподобных структур, позволил уже с помощью молекулярного кластера, содержащего шесть атомов углерода, с хорошей точностью воспроизвести характеристики геометрической и электронной структуры NV центров, полученных в рамках расширенных кластерных моделей, содержащих до нескольких сотен атомов углерода.

Для моделирования электронных возбуждений NV^- и NV^0 центров нами использовался метод конфигурационного взаимодействия, учитывающий все однократные возбуждения валентных электронов кластера. При этом построенная кластерная модель NV центров в алмазе с точностью 0.3 эВ описывает энергии основных электронных переходов ($^3A_2 \leftrightarrow ^3E$, $^1E \leftrightarrow ^1A_1$ (NV^- центр); $^2E \leftrightarrow ^2A_2$ (NV^0 центр)) и согласуется с данными экспериментов и последних наиболее точных теоретических работ [23, 24].

Теоретически впервые из первых принципов показано, что тонкая структура спектра ФЛ синтетического алмаза (рис. 4) связана с колебательными уровнями энергии основного 3A_2 состояния NV^- центра с энергией кванта колебаний 0.07 эВ. Показано также, что стоксовский сдвиг триплетных переходов $^3A_2 \leftrightarrow ^3E$ в NV^- центре в основном обусловлен структурной релаксацией ~ 0.2 эВ возбуждённого состояния 3E .

Устойчивость энергий низших электронных возбуждений к размерам кластера свидетельствует о том, что NV центры окраски в алмазе можно рассматривать в качестве наноструктур, которые формируют оптические свойства алмаза с содержащимися в нём дефектами.

Наши расчёты подтверждают недавно установленную [21, 23, 24] систему синглетных уровней NV^- центров. По результатам квантово-химических расчётов, выполненных в кластерном приближении, можно было бы ожидать интенсивные синглетные переходы $^1A_1 \rightarrow ^1E$ для NV^- центров в области от 1.2 до 1.55 эВ. Собственные измерения спектров люминесценции выявили в этой области пик при 882 нм (1.41 эВ), который, как нами установлено экспериментально, не связан с NV^- центрами в алмазе. Слабая линия ИК испускания при 1042 нм (1.19 эВ), о которой упоминается в работах [12, 13], однозначно связана с NV^- центром, что подтверждается и нашими экспериментами по наблюдению двойного радиооптического резонанса, и может быть отнесена к оптическим переходам $^1A_1 \rightarrow ^1E$ в этом центре при условии, что быстрый нерадиационный распад возбуждённого синглетного состояния 1A_1 преобладает по скорости над радиационными переходами.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках целевых программ «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/2637), «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт ПЗ43), а также Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 09-07-00165-а). При выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования МФТИ. В.Л. Величанский и С.А. Зибров были поддержаны ООО "Новые энергетические технологии".

Литература

1. *Zaitsev A.M.* Optical Properties of Diamond: A Data Handbook // Springer-Verlag, Berlin, 2001, 502 pp.
2. *Низовцев А.П., Кулин С.Я., Jelezko F., Gaebel T., Popa I., Gruber A., and Wrachtrup J.* Квантовый компьютер на NV- центрах в алмазе. Оптически детектируемые нутации одиночных электронного и ядерного спинов // Оптика и спектроскопия, 2005, **99** (2), 248-260.
3. *Childress L.I.* Coherent manipulation of single quantum systems in solid state: PhD dissertation // Harvard University Press, Massachusetts, 2007, 176 pp.
4. *Loubser J.H.N. and van Wyk J.A.* In: Diamond Research // Industrial Diamond Information Bureau, London, 1977, v.1, 11-15.
5. *Loubser J.H.N. and van Wyk J.A.* Electron spin resonance in the study of diamond // Rep. Prog. Phys., 1978, **41** (8), 1201-1248.
6. *Redman D.A., Brown S., Sands R.H., and Rand S.C.* Spin dynamics and electronic states of NV centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy // Phys. Rev. Lett., 1991, **67** (24), 3420-3423.
7. *Fuchs G.D., Dobrovitski V.V., Hanson R., Batra A., Weis C.D., Schenkel T., and Awschalom D.D.* Excited-State Spectroscopy Using Single Spin Manipulation in Diamond // Phys. Rev. Lett., 2008, **101** (11), 117601, 4 pp.
8. *van Oort E., Manson N.B., and Glasbeek M.* Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state // J. Phys. C: Solid State Phys., 1988, **21** (23), 4385-4392.
9. *Gruber A., Drabenstedt A., Tietz C., Fleury L., Wrachtrup J., and von Borczyskowski C.* Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers // Science, 1997, 276 (5321), 2012-2014.
10. *Gaebel T., Domhan M., Wittmann C., Popa I., Jelezko F., Rabeau J., Greentree A., Prawer S., Trajkov E., Hemmer P.R., and Wrachtrup J.* Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond // Appl. Phys. B – Laser and Optics, 2006, **82** (2), 243-246.
11. *Manson N.B., Harrison J.P., and Sellars M.J.* The nitrogen-vacancy center in diamond re-visited // Eprint: cond-mat/0601360v2, 2008, 13 pp.
12. *Rogers L.* How far into the infrared can a colour centre in diamond emit? // Phys. Procedia, 2010, **3** (4), 1557-1561.
13. *Acosta V.M., Jarmola A., Bauch E., and Budker D.* Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond // Phys. Rev. B, 2010, **82** (20), 201202, 4 pp.
14. *Lenef A. and Rand S.C.* Electronic structure of the N-V center in diamond: Theory // Phys. Rev. B, 1996, **53** (20), 13441-13455.
15. *Goss J.P., Jones R., Breuer S.J., Briddon P.R., and Öberg S.* The Twelve – Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex // Phys. Rev. Lett., 1996, **77** (14), 3041-3044.
16. *Пушкарчук В.А., Кулин С.Я., Низовцев А.П., Пушкарчук А.Л., Борисенко В.Е., von Borczyskowski C., Филонов А.Б.* Ab initio моделирование электронных и спиновых свойств [NV]⁻ центров в нанокристаллах алмаза // Оптика и спектроскопия, 2005, **99** (2), 261-272.
17. *Gali A., Fyta M., and Kaxiras E.* Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensor // Phys. Rev. B, 2008, **77** (15), 155206, 12 pp.
18. *Larsson J.A. and Delaney P.* Electronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles theory // Phys. Rev. B, 2008, **77** (16), 165201, 8 pp.
19. *Hossain F.M., Doherty M.W., Wilson H.F., and Hollenberg L.C.L.* Ab initio Electronic and Optical Properties of the N-V⁻ Center in Diamond // Phys. Rev. Lett., 2008, **101** (22), 226403, 4 pp.
20. *Gali A. and Kaxiras E.* Comment on “Ab initio Electronic and Optical Properties of the N-V⁻ Center in Diamond” // Phys. Rev. Lett., 2009, **102** (14), 149703-1.
21. *Zyubin A.S., Mebel A.M., Hayashi M., Chang H.C., and Lin S.H.* Quantum Chemical Modeling of Photoadsorption Properties of the Nitrogen-Vacancy Point Defect in Diamond // J. Comp. Chem., 2009, **30** (1), 119-131.
22. *Zyubin A.S., Mebel A.M., Hayashi M., Chang H.C., and Lin S.H.* Quantum Chemical Modeling of Photoadsorption Properties of Two- and Three- Nitrogen Vacancy Point Defects in Diamond // J. Phys. Chem. C, 2009, **113** (24), 10432-10440.
23. *Зюбин А.С.* Квантово-химическое моделирование строения и свойств локальных дефектов в широкозонных полупроводниках и диэлектриках: Автореферат дис. докт. хим. наук // ИПХФ РАН, Черноголовка, 2010, 35с.
24. *Delaney P., Greer J.C., and Larsson J.A.* Spin-Polarization Mechanisms of the Nitrogen-Vacancy Center in Diamond // NanoLetters, 2010, **10**, 610-614.

25. *Ma Y., Rohlfing M., and Gali A.* Excited states of the negatively charged nitrogen-vacancy color center in diamond // *Phys. Rev. B*, 2010, **81** (4), 041204, 4 pp.
26. *Kohn W. and Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.*, 1965, **140** (4A), A1133-A1138.
27. *Onida G., Reining L., and Rubio A.* Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches // *Rev. Mod. Phys.*, 2002, **74** (2), 601-659.
28. *Rohlfing M. and Louie S.G.* Electron-hole excitations and optical spectra from first principles // *Phys. Rev. B*, 2000, **62** (8), 4927-4944.
29. *Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., and Hollenberg L.C.L.* The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: the electronic solution // *New J. Phys.*, 2011, **13**, 025019, 23 pp.
30. *Robledo L., Bernien H., van der Sar T., and Hanson R.* Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond // *New J. Phys.*, 2011, **13**, 025013, 11 pp.
31. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A.Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.* Gaussian 98. Revision A.3 // Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
32. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*, 1988, **38** (6), 3098-3100.
33. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993, **98** (7), 5648-5652.
34. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*, 1988, **37** (2), 785-789.
35. *Грошев Г.Е., Суханов Л.П.* Квантовохимические кластерные модели границы раздела Si (111)/SiO₂ // *Теорет. и эксперим. химия*, 1990, **26** (3), 268-275.
36. *Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P.W., Wierzchowski W., and Welbourn C.M.* On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity // *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, 1991, **337** (1648), 497-520.
37. *Jarmola A., Acosta V.M., Jensen K., Chemerisov S., and Budker D.* Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Longitudinal Spin Relaxation in Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond // *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108** (19), 197601, 5 pp.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF OPTICAL CENTERS IN DIAMOND

V.A. Astapenko*, A.S. Baturin*, V.L. Velichanski**, S.A. Zibrov**,
E.V. Korostylev*, L.P. Sukhanov*,***

* *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny*

** *P.N.Lebedev Institute of Physics, Russian Academy of Science, Troitsk*

*** *National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow*

astval@mail.ru, sukhonov1955@mail.ru

Received 24.09.2012

The cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL) spectra of natural and synthetic diamond samples with the nitrogen - vacancy (NV) colour centers are measured. The identification of observed spectra is carried out on the basis of the results of previous theoretical papers and our quantum chemical studies. *Ab initio* explanation is given for the fine structure of PL spectrum of synthetic diamond. The Stokes shift of the triplet ${}^3A_2 \leftrightarrow {}^3E$ transitions in the NV^- center is discussed. The constructed cluster model of NV^- and NV^0 centers in diamond describes within 0.3 eV the energies of electron transitions according to data of experiments and last most accurate theoretical papers. The ground 1E state is confirmed for the singlet states of NV^- centers.