



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ, СВЯЗАННЫХ С ВХОЖДЕНИЕМ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Комаровских Андрей Юрьевич

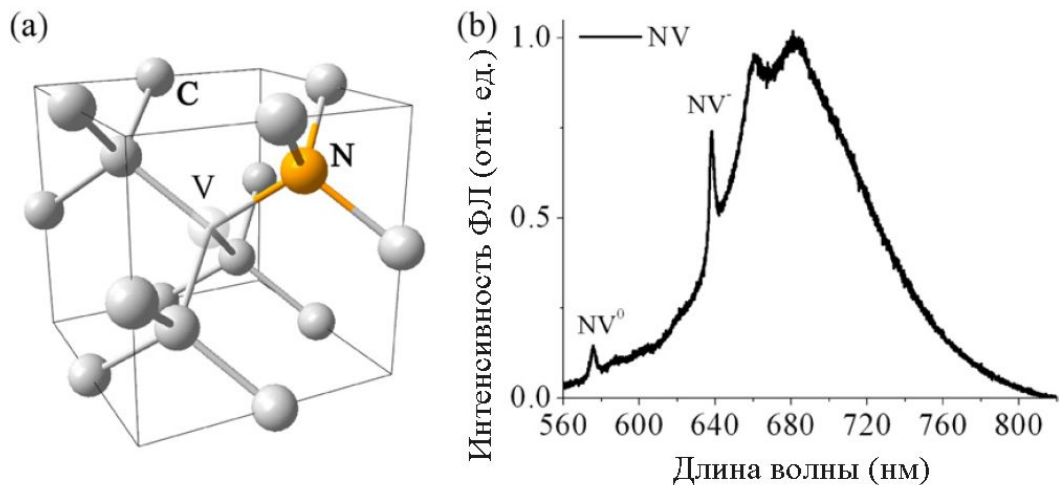
02.00.04 – физическая химия

Научн. руководитель зав. лаб. 554,

д.ф.-м.н. Надолинный Владимир Акимович



Оптически активные центры в алмазе

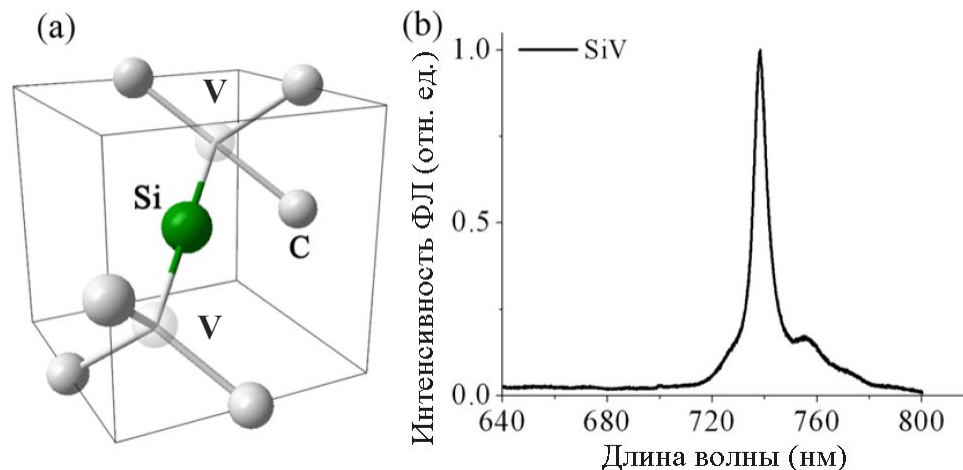


(a) Модель NV центра в алмазе (b) Спектр фотолюминесценции при комнатной температуре, отмечена бесфононная линия нейтрального (575нм) и отрицательно заряженного (637нм) NV центра.

*Aharonovich, I., Castelletto, S., Simpson, D. A., Su, C.-H., Greentree, A. D., Prawer, S. Diamond-based single-photon emitters //Reports on Progress in Physics. – 2011. – Vol. 74. – P. 076501.



Оптически активные центры в алмазе

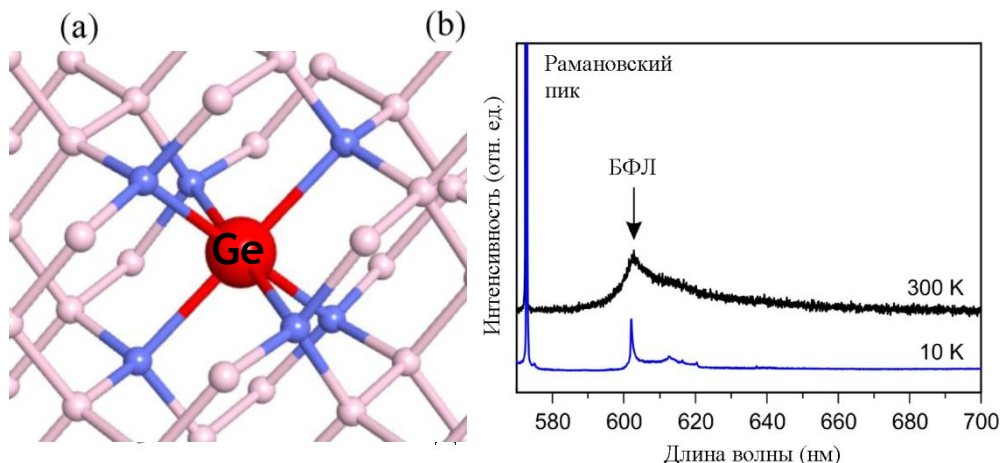


(a) Модель SiV⁻ центра в алмазе (b) Спектр фотолюминесценции при комнатной температуре, отмечена бесфононная линия отрицательно заряженного (738нм) SiV центра.

*Aharonovich, I., Castelletto, S., Simpson, D. A., Su, C.-H., Greentree, A. D., Prawer, S. Diamond-based single-photon emitters //Reports on Progress in Physics. – 2011. – Vol. 74. – P. 076501.



Оптически активные центры в алмазе



(a) Модель GeV центра в алмазе (b) Спектр фотолюминесценции, отмечена бесфононная линия 602 нм GeV центра.

*Iwasaki T., Ishibashi F., et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond //Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 12882.

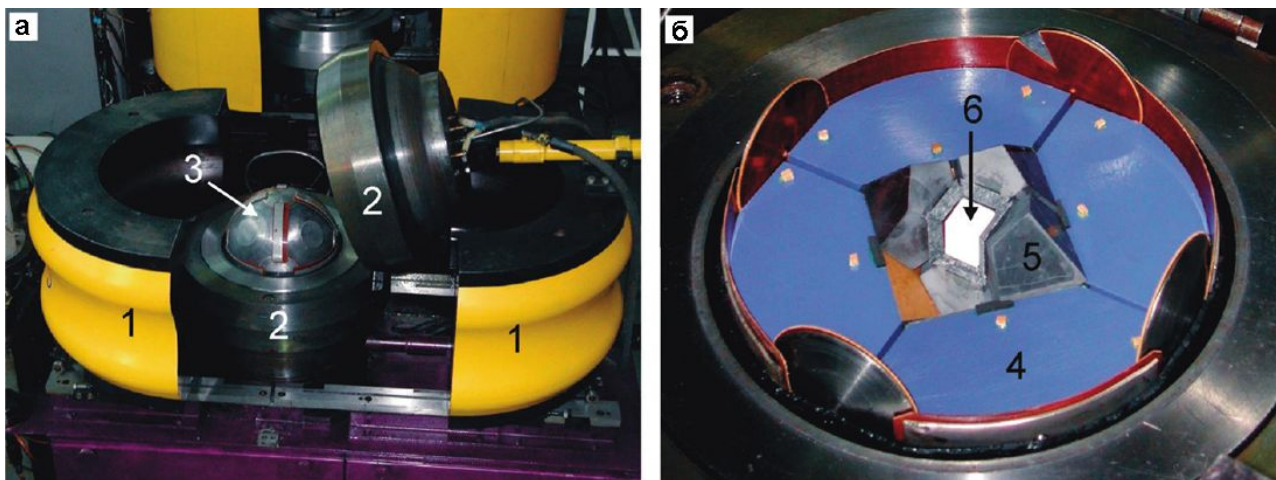


Объекты исследования

Алмазы синтезированы на аппарате высокого давления «БАРС» (беспрессовый аппарат разрезная сфера)

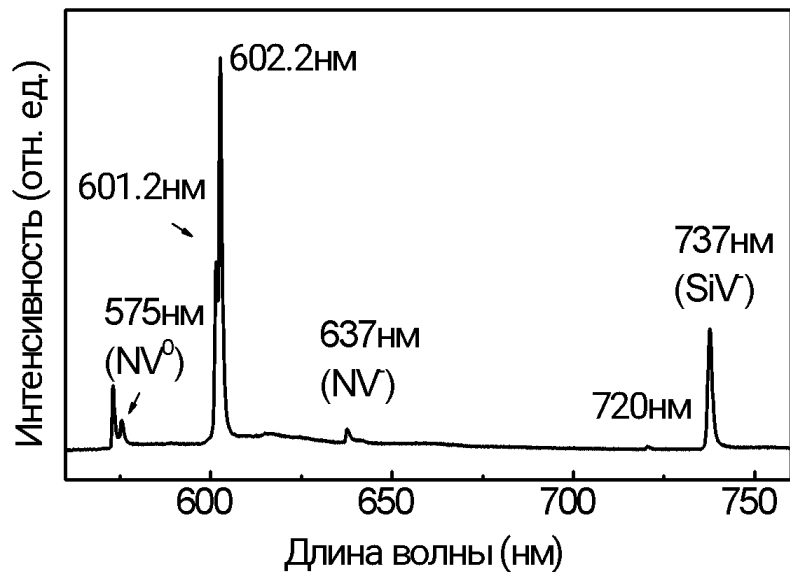
- * в системе Mg-C с вариацией примесных Si, Ge и В
- * в интервале температур 1600-1800°C
- * при давлении 7 ГПа

Образцы предоставлены д.г.-м.н. Юрием Николаевичем Пальяновым (ИГМ СО РАН).

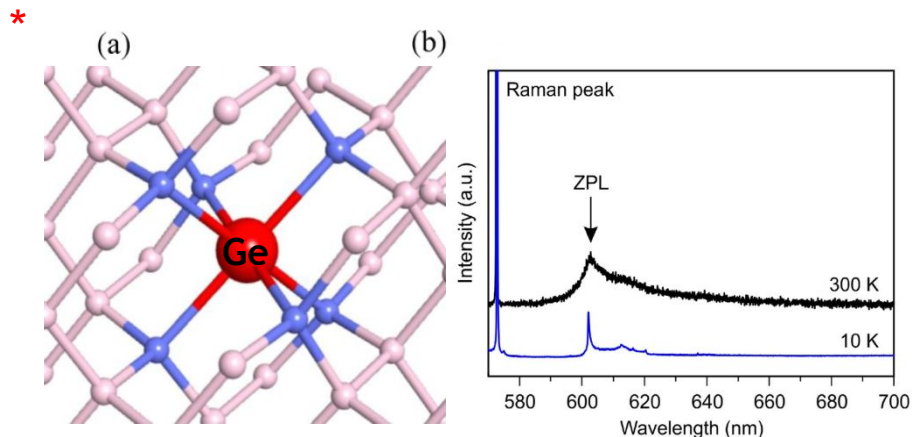


Аппарат высокого давления типа разрезная сфера: (а) общий вид, (б) разрезная сфера с наковальнями. 1 – основание, 2 - фиксатор, 3 - наковальни (диаметр 300 мм), 4 - стальные наковальни, 5 - наковальни из карбида вольфрама, 6 - ячейка высокого давления.

Исследование алмазов, легированных Ge



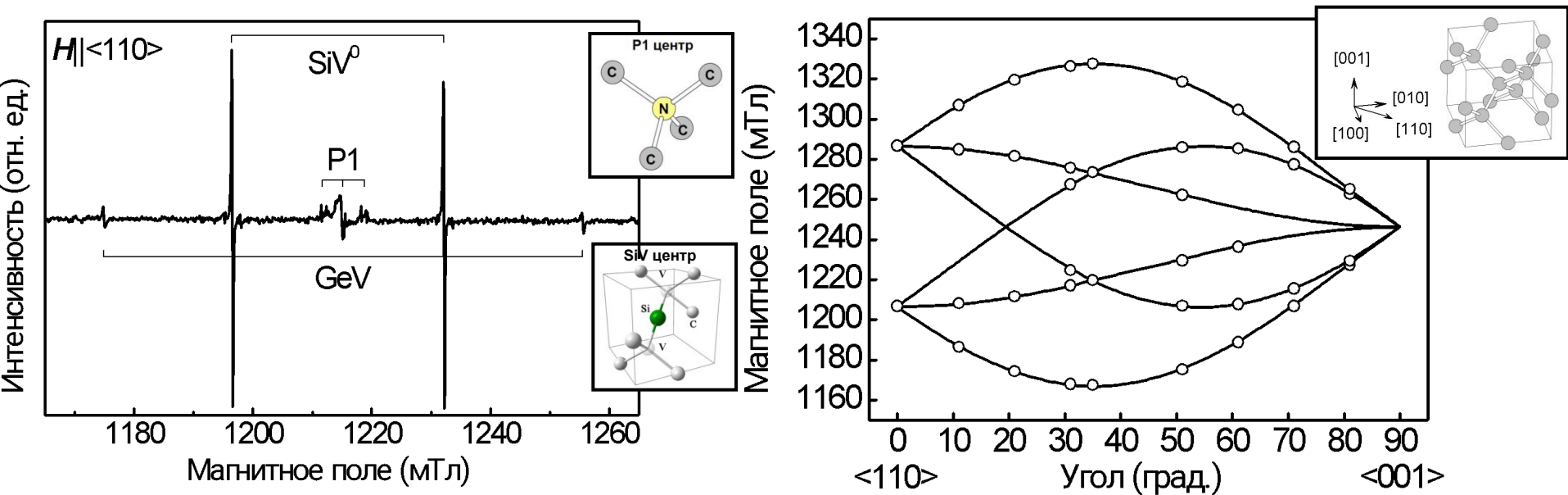
Типичный спектр фотолюминесценции образца ($\lambda_{\text{возб}}=532\text{nm}$, $T=80\text{K}$).



(a) Модель GeV центра в алмазе
(b) Спектр фотолюминесценции, отмечена бесфононная линия 602 нм GeV центра.

*Iwasaki T., Ishibashi F., et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond //Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 12882.

Исследование алмазов, легированных Ge



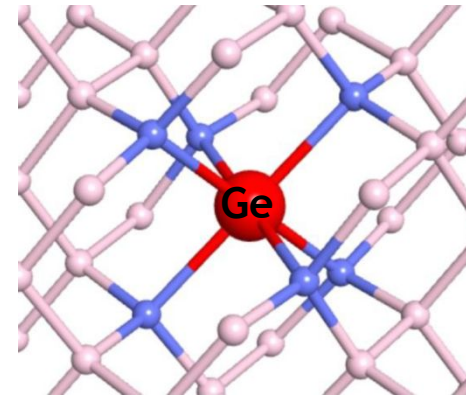
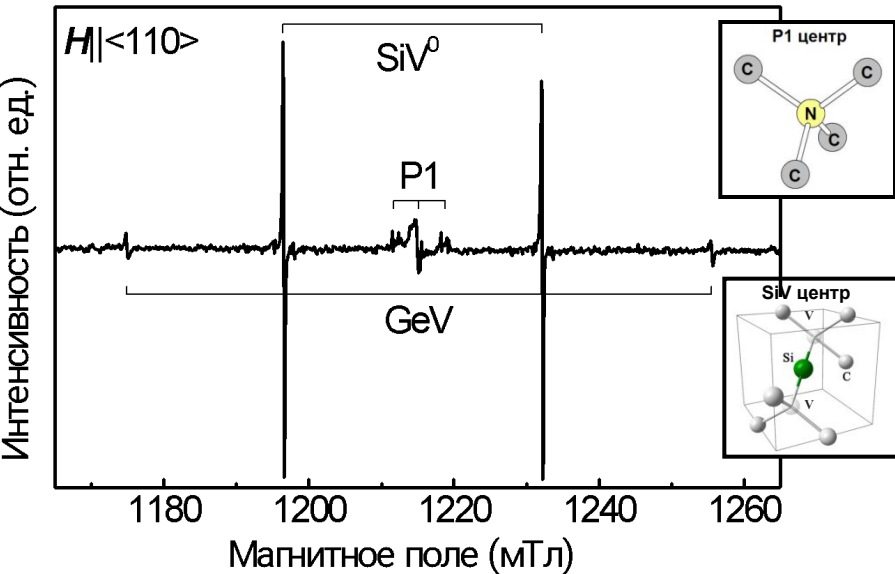
Спектр ЭПР кристалла, записанный в Q диапазоне частот при температуре 300К, магнитное направлено вдоль $\langle 110 \rangle$.

Рассчитанная угловая зависимость спектра GeV . Точками отмечены экспериментально полученные значения (частота 34.9336ГГц)

GeV^0
 $S=1$
 $g_{\parallel}=2.0025(1), g_{\perp}=2.0027(1), D=80.3(5)\text{мТл}$
 $E=0$
ось симметрии $\langle 111 \rangle$

$$\hat{H} = \beta \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right)$$

Исследование алмазов, легированных Ge



Предполагаемая структура центра GeV.*

*Iwasaki T., Ishibashi F., et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond //Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 12882.

SiV^0

$S=1$

$g_{\parallel}=2.0040(1), g_{\perp}=2.0035(1), D=35.4(2)\text{мТл}, g_{\parallel}=2.0025(1), g_{\perp}=2.0027(1), D=80.3(5)\text{мТл}$

$E=0$

ось симметрии $\langle 111 \rangle$

GeV^0

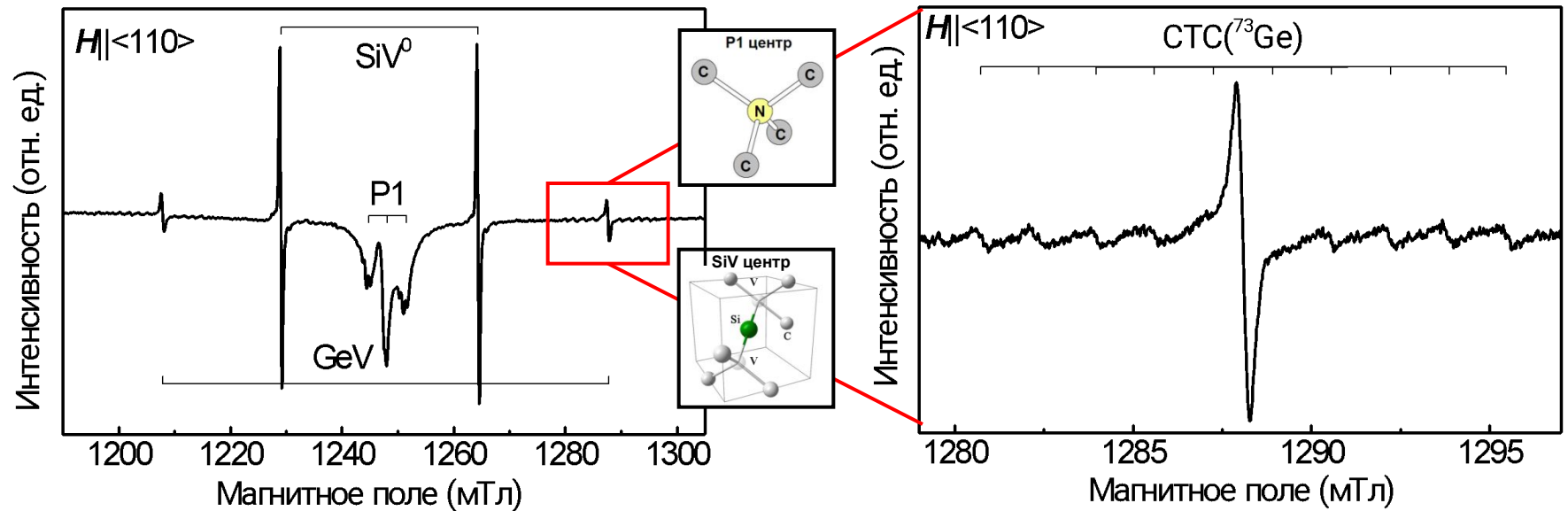
$S=1$

$g_{\parallel}=2.0025(1), g_{\perp}=2.0027(1), D=80.3(5)\text{мТл}$

$E=0$

ось симметрии $\langle 111 \rangle$

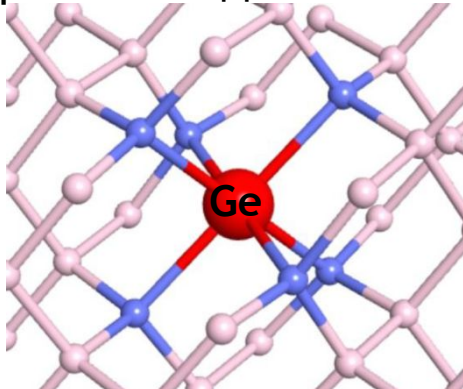
Исследование алмазов, легированных Ge



Спектр ЭПР обогащенного ^{73}Ge образца в Q диапазоне частот при температуре 300K, магнитное направлено вдоль $\langle 110 \rangle$.

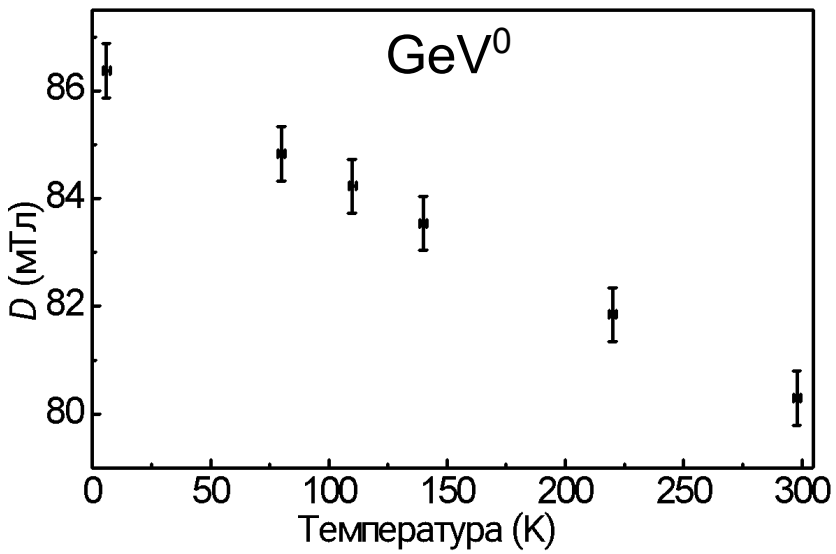
CTC ^{73}Ge ($I=9/2$) вблизи линии спектра GeV.

Предполагаемая структура центра GeV.

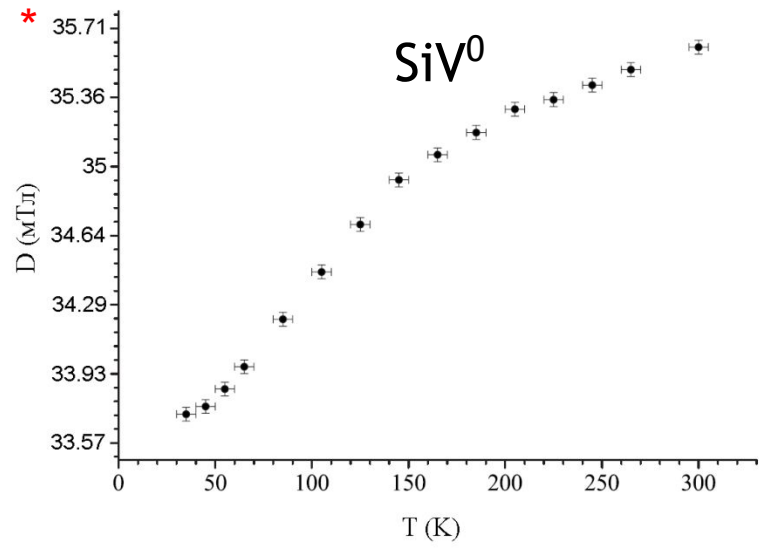


GeV^0
 $A(^{73}Ge)=1.64\text{мТл}$
 4s спиновая плотность 2%

Исследование алмазов, легированных Ge

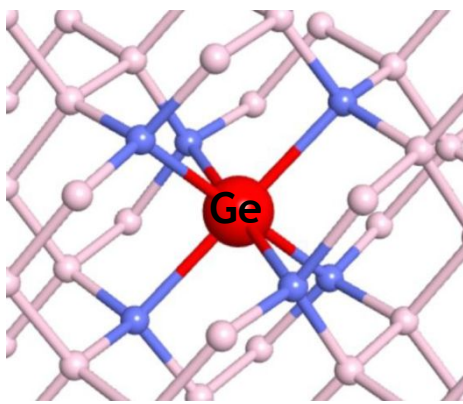


Температурная зависимость величины параметра D для GeV от температуры.



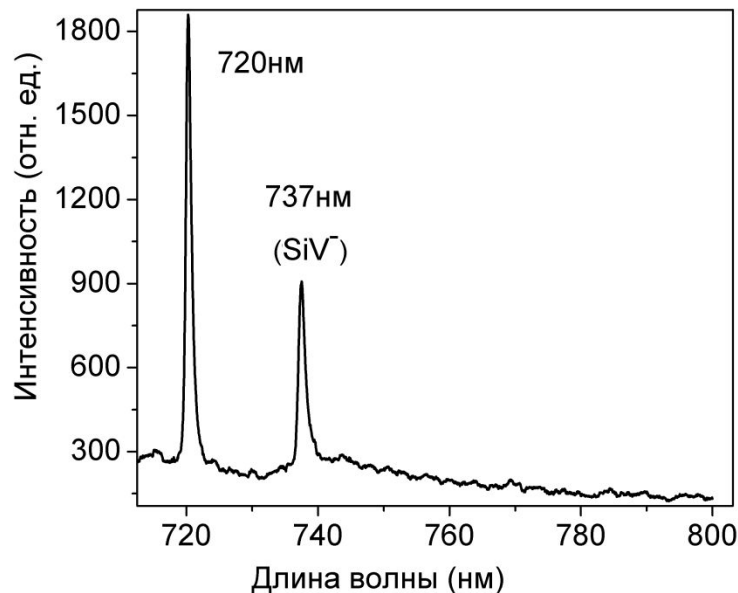
Температурная зависимость величины параметра D для SiV⁰ от температуры.

Предполагаемая структура центра GeV.

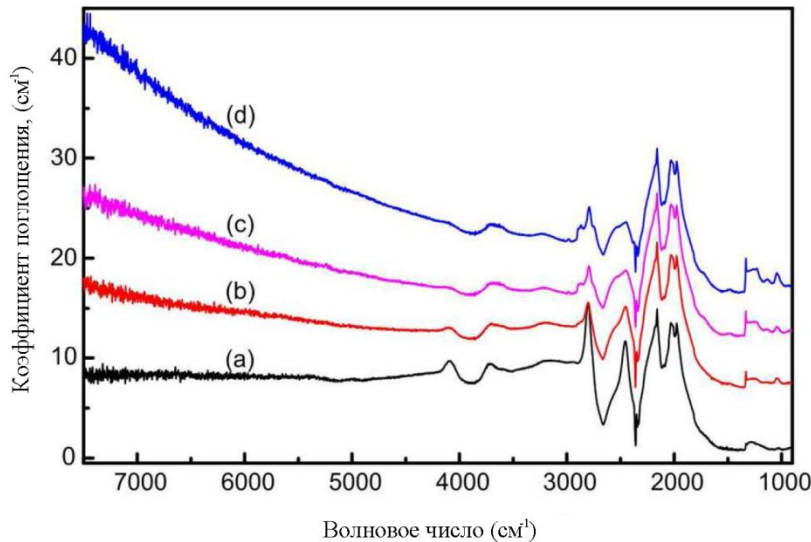


*Edmonds, A.M., Newton, M.E., Martineau, P.M., Twitchen, D.J., Williams, S.D. Electron paramagnetic resonance studies of silicon-related defects in diamond //Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 245205.

Исследование алмазов, легированных Si и B



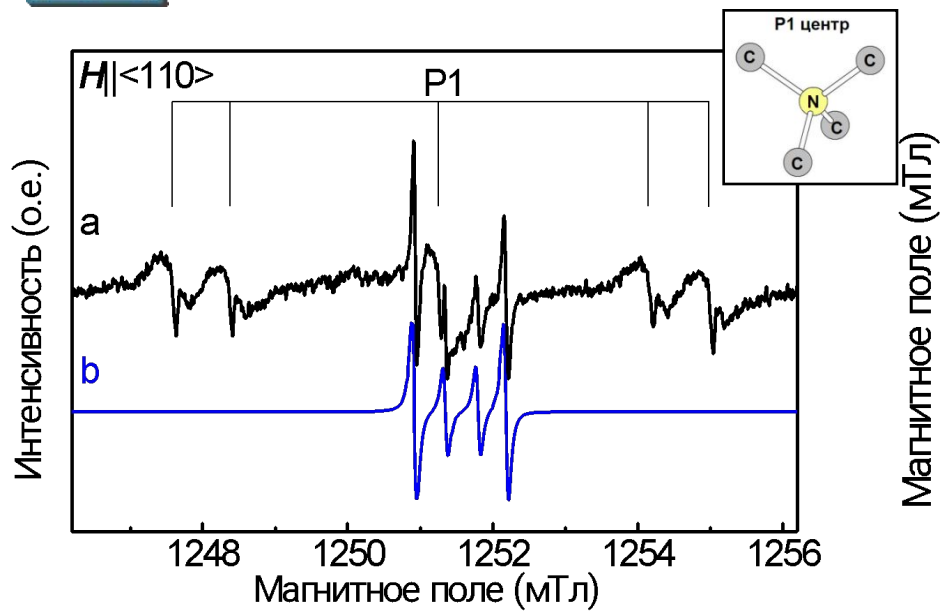
Типичный спектр фотолюминесценции образца ($\lambda_{\text{возб}}=532\text{nm}$, $T=80\text{K}$).



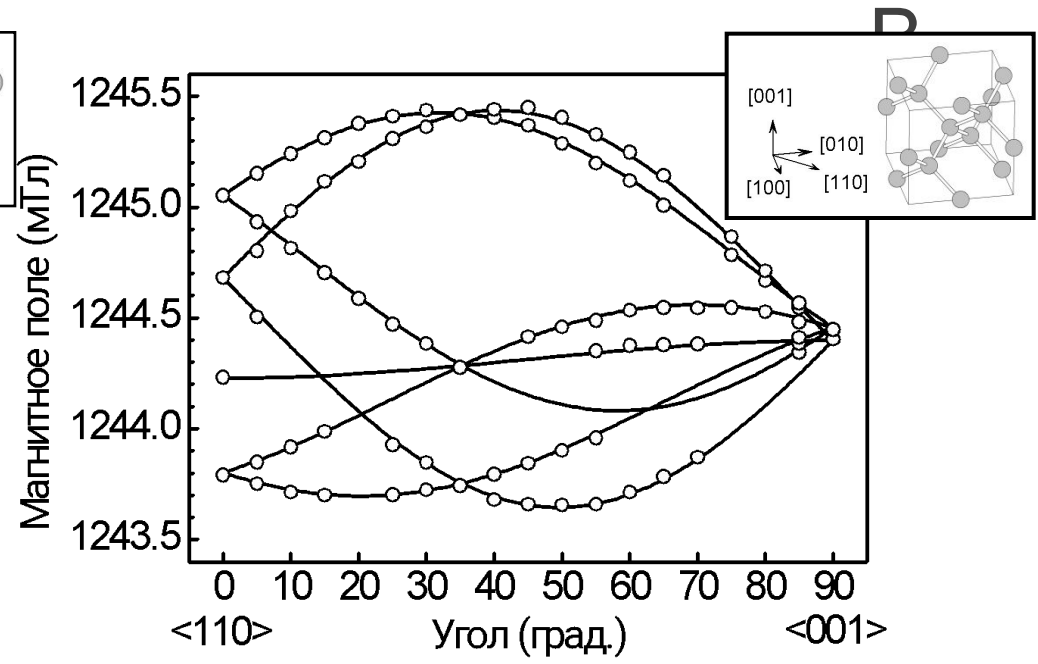
Спектры ИК поглощения кристаллов алмаза, с окраской от бесцветных (а) до темно-красно-коричневых (d).*

*Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., et al. Diamond crystallization from an Mg-C system at high pressure high temperature conditions //CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – P. 4928-4936.

Исследование алмазов, легированных Si и

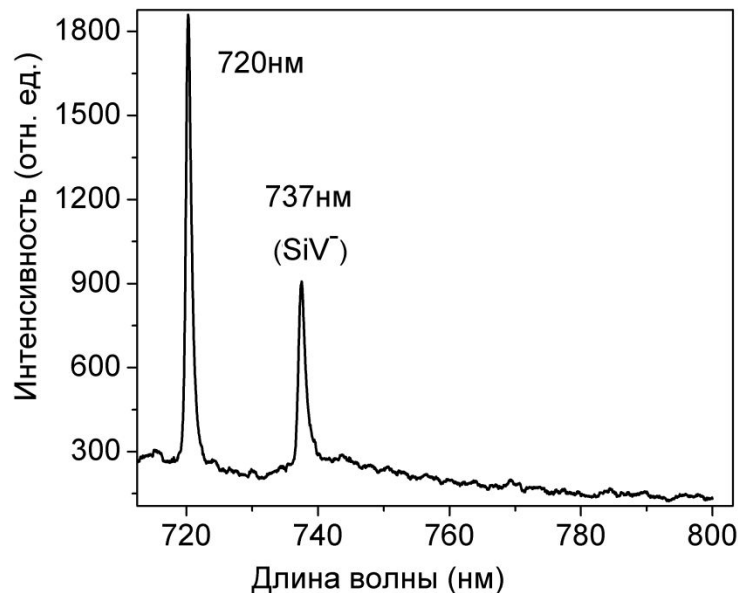


Спектр ЭПР кристалла алмаза, записанный в Q диапазоне частот при температуре 300К.
(а) Экспериментальный.
(б) Моделированный.

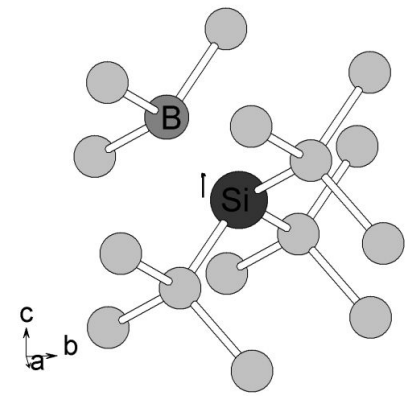


Рассчитанная угловая зависимость спектра SiB. Точками отмечены экспериментально полученные значения (частота 34.87ГГц).

Исследование алмазов, легированных Si и B



Типичный спектр фотолюминесценции образца ($\lambda_{\text{возб}}=532\text{nm}$, $T=80\text{K}$).



Предполагаемая структура центра SiB

$$\hat{H} = \beta \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H}$$

- $S=1/2$
- $g_1=2.0033(1)$
- $g_2=2.0004(1)$
- $g_3=2.0024(1)$
- g_3 параллельно $[01-1]$
- g_1 отклонён на 50° от $[011]$

*Рахманова М.И., Надолинный В.А., Юрьева О.П., Примесные центры в синтетических и природных алмазах с системой электронно-колебательных линий 418 nm в спектре люминесценции //ФТТ. – 2013. – Т. 55. – С. 112.



Заключение

*В образцах, синтезированных в системах, содержащих германий, удалось обнаружить парамагнитный центр, характеризующийся аксиальной симметрией с осью параллельной $\langle 111 \rangle$ и следующими параметрами спин-гамильтониана: $S=1$, $g_{\parallel}=2.0025(1)$, $g_{\perp}=2.0027(1)$, $D=80.3(5)$ мТл, $E=0$. Спектр характеризуется проявлением СТС от одного атома ^{73}Ge ($I=9/2$). Предполагается, что новый спектр относится к нейтральному дефекту в котором атом германия находится в структуре двойной полувакансии (GeV^0). В спектрах люминесценции образцов проявляется оптическая система 602 нм, которая была ранее отнесена к проявлению германий-вакансионного дефекта.

*В образцах, синтезированных в системах содержащих примесные кремний и бор, наблюдается новый парамагнитный центр со следующими параметрами спин-гамильтониана: $S=1/2$, $g_1=2.0033(1)$, $g_2=2.0004(1)$, $g_3=2.0024(1)$. Главные значения g -тензора имеют следующие направления: g_3 параллельно $[01-1]$, g_1 отклонён на 50° от $[011]$. Предполагается, что низкая симметрия нового центра обусловлена вхождением атомов кремния и бора в соседние углеродные положения решетки. Данный парамагнитный дефект (SiB) проявляется в спектрах люминесценции в виде бесфононной системы 720 нм.



Тезисы в сборниках трудов конференций:

1. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР природы и структуры примесных дефектов в алмазах, выращенных в карбонатных средах // 18-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков, Красноярск, 2012.
2. V.A. Nadolinny, Yu.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, A.Yu. Komarovskikh, Transformation of As-Grown Phosphorus-Related Centers at HPHT Treatment of Synthetic Diamonds // 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Beijing, China, 2012.
3. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР природы и структуры примесных дефектов в алмазах, выращенных в карбонатных средах // 50-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Физические методы в естественных науках, Новосибирск, 2012.
4. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР природы и структуры примесных дефектов в алмазах, выращенных в карбонатных средах // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения академика Анатолия Васильевича Николаева, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2012.
5. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, EPR study of the oxygen centers in synthetic diamond crystals // Hasselt Diamond Workshop 2013 – SBDD XVIII, Hasselt, Belgium, 2013.
6. V.A. Nadolinny, A.Y. Komarovskikh, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, Transformation of As-Grown Phosphorus-Related Centers at HPHT Treatment of Synthetic Diamonds // Hasselt Diamond Workshop 2013 – SBDD XVIII, Hasselt, Belgium, 2013.
7. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР кислородных дефектов в синтетических алмазах // 51-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Физические методы в естественных науках, Новосибирск, 2013.
8. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, EPR study of the impurity defects in diamonds grown in carbonate medium // Modern development of magnetic resonance, Kazan, Russia, 2013.
9. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР кислородных дефектов в синтетических алмазах // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённая памяти профессора Станислава Валериановича Земскова, ИНХ СО РАН, 2013.
10. А.Ю. Комаровских, В.А. Надолинный, Ю.Н. Пальянов, Исследование методом ЭПР кислородных дефектов в алмазах, выращенных в карбонатных средах // 2-я Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов, Новосибирск, Россия, 2013.
11. А.Ю. Комаровских, Исследование методом ЭПР центра водород-кислород в HPHT алмазах, выращенных в карбонатной среде // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 100-летию со дня рождения академика Льва Моисеевича Гиндина, ИНХ СО РАН, 2013.
12. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, EPR study of the hydrogen-oxygen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium // Hasselt Diamond Workshop 2014 – SBDD XIX, Hasselt, Belgium, 2014.
13. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, A.G. Sokol, EPR study of the hydrogen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium // III School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics", Novosibirsk, Russia, 2014.
14. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, Investigation of phosphorus-related centers in synthetic diamonds grown at HPHT conditions in P-C medium // Modern development of magnetic resonance, Kazan, Russia, 2014.
15. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, EPR study of the paramagnetic centers in synthetic HTHP diamonds grown in C-Mg-Si system // Hasselt Diamond Workshop 2015 – SBDD XX, Hasselt, Belgium, 2015.
16. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, EPR of phosphorus in diamond crystals. An influence of nitrogen impurity, HTHP treatment and high phosphorus concentration // Hasselt Diamond Workshop 2015 – SBDD XX, Hasselt, Belgium, 2015.
17. V.A. Nadolinny, A.Y. Komarovskikh, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, An influence of HTHP treatment on the OK1 and N3 EPR centers in natural diamonds // Hasselt Diamond Workshop 2015 – SBDD XX, Hasselt, Belgium, 2015.



Тезисы в сборниках трудов конференций:

18. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Pal'yanov, I.N. Kupriyanov, Silicon-containing defects in HPHT diamond synthesized in Mg-Si-C system // Spin physics, spin chemistry and spin technology - 2015, St. Petersburg, Russia, 2015.

19. А.Ю. Комаровских, В.А. Надолинный, Ю.Н. Пальянов, М.И. Рахманова, Исследование кремний, германийсодержащих дефектов в алмазе как перспективных оптически активных центров // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия, ИНХ СО РАН, 2015.

20. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, Characterization of Ge containing defect in diamond // Hasselt Diamond Workshop 2016 – SBDD XXI, Hasselt, Belgium, 2016.

21. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Palyanov, Y.M. Borzdov, O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, EPR and photoluminescence of the SiB center in diamond // Hasselt Diamond Workshop 2016 – SBDD XXI, Hasselt, Belgium, 2016.

22. A.Y. Komarovskikh, V.A. Nadolinny, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Effect of ^{17}O enrichment on the EPR spectra of synthetic diamonds // Hasselt Diamond Workshop 2016 – SBDD XXI, Hasselt, Belgium, 2016.



Статьи в рецензируемых журналах:

1. В.А. Надолинный, А.Ю. Комаровских, Ю.Н. Пальянов, И.Н. Куприянов, ЭПР новых фосфорсодержащих центров в синтетических алмазах // Журнал структурной химии, 2013, 54, S88-S93.
2. A. Komarovskikh, V. Nadolinny, Y. Palyanov, I Kupriyanov, EPR study of impurity defects in diamonds grown in carbonate medium //Phys. Status Solidi A, 2013, 210, 2074-2077.
3. V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Pal'yanov, I Kupriyanov, EPR of new phosphorus-containing centers in synthetic diamonds //Phys. Status Solidi A, 2013, 210, 2078-2082.
4. A. Komarovskikh, V. Nadolinny, Y. Palyanov, I. Kupriyanov, A. Sokol, EPR study of the hydrogen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium //Phys. Status Solidi A, 2014, 211, 2274-2278.
5. O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, V.A. Nadolinny, D.A. Zedgenizov, V.S. Shatsky, H.Kagi, A.Yu. Komarovskikh, The characteristic photoluminescence and EPR features of superdeep diamonds (São-Luis, Brazil) //Phys. Chem. Minerals, 2015, 42, 707-722.
6. V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov, Y. Borzdov, I. Kupriyanov, M. Rakhmanova, O. Yuryeva, Silicon-containing defects in HPHT diamond synthesized in Mg-Si-C system // Phys. Status Solidi A, 2015, 212, 2460-2462
7. V. Nadolinny, Y. Palyanov, O. Yuryeva, D. Zedgenizov, M. Rakhmanova, A. Kalinin, A. Komarovskikh, The influence of HTHP treatment on the OK1 and N3 centers in natural diamonds // Phys. Status Solidi A, 2015, 212, 2474-2479.
8. V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov, A. Sokol, EPR of synthetic diamonds heavily doped with phosphorus // Phys. Status Solidi A, 2015, 212, 2568-2571.
9. В.А. Надолинный, А.Ю. Комаровских, Ю.Н. Пальянов, И.Н. Куприянов, Ю.М. Борздов, М.И. Рахманова, О.П. Юрьева, С.Л. Вебер, Исследование методом ЭПР германий-вакансионного дефекта в алмазе // ЖСХ, принята в печать.
10. V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov, I. Kupriyanov, Y. Borzdov, M. Rakhmanova, O. Yuryeva, S. Veber, EPR study of Si- and Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mg-based solvent-catalysts // Phys. Status Solidi A, принята в печать

Были сданы кандидатские экзамены по специальности, истории и философии науки, по иностранному языку.

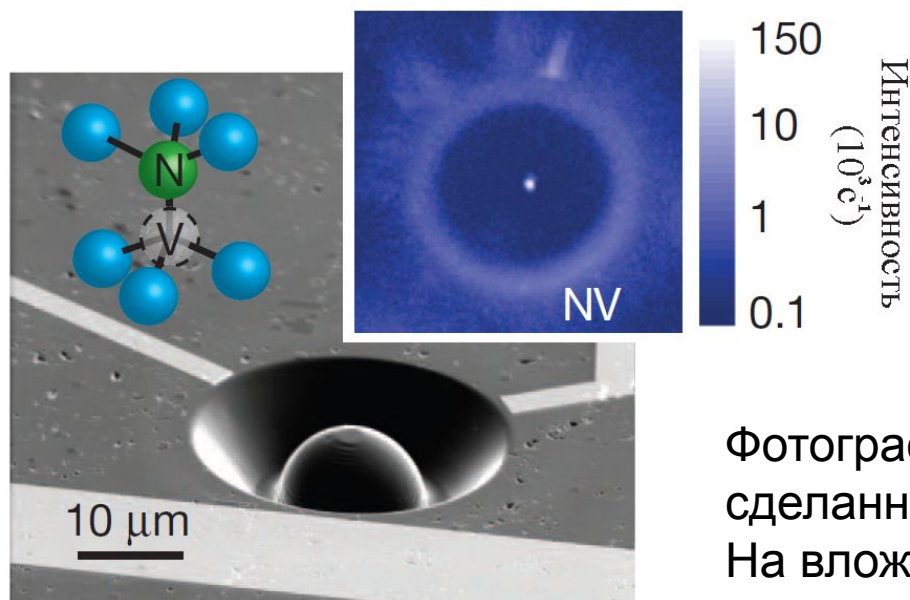


Автор выражает благодарность:

- научного руководителя д.ф.-м.н. Владимира Акимовича Надолинного
- д.г.-м.н. Юрия Николаевича Пальянова (Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН) за предоставленные образцы алмаза



Оптически активные центры в алмазе

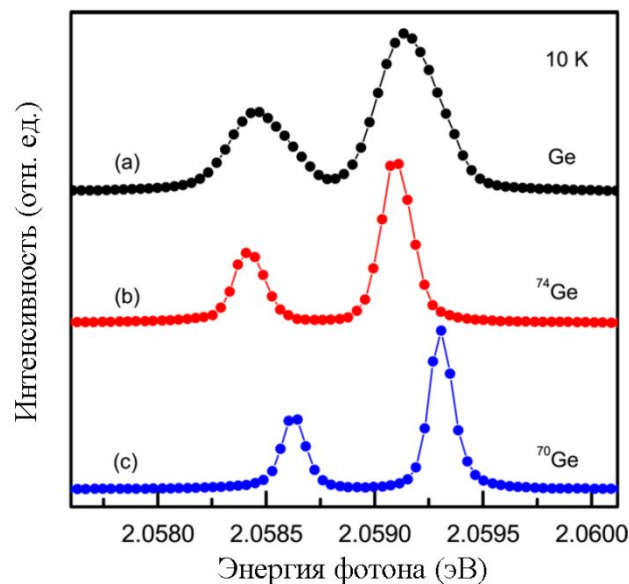


Фотография алмазного резонатора, сделанная электронным микроскопом. На вложении показана картина, полученная конфокальным сканирующим люминесцентным микроскопом.

*Robledo, L., Childress, L., Bernien, H., Hensen, B., Alkemade, P. F. A., Hanson, R. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register //Nature. – 2011. Vol. 477. – P. 574.



Оптически активные центры в алмазе

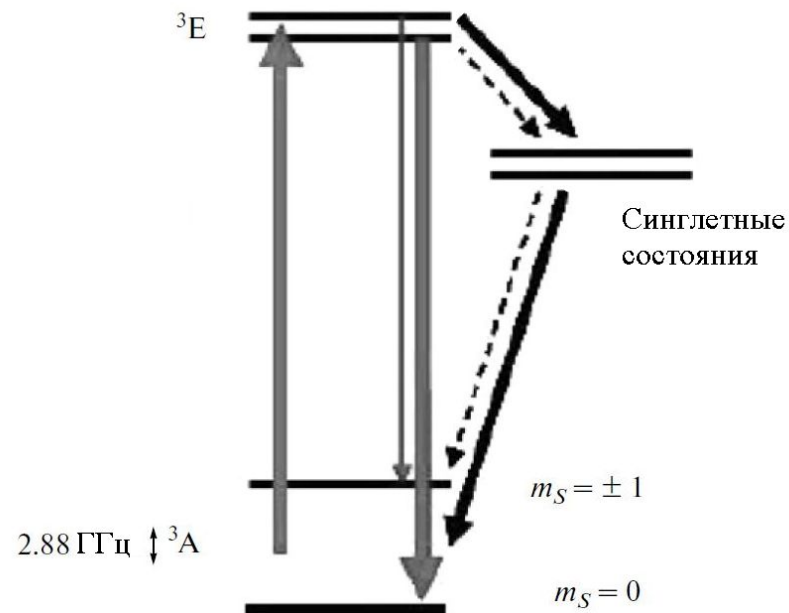


(а) Спектр ФЛ вблизи 2.06эВ кристаллов алмаза, синтезированных в системе Mg–Ge–C (а) с естественным содержанием изотопов Ge, (b) изотоп ^{74}Ge (c) изотоп ^{70}Ge .

Большие времена спиновой релаксации при комнатной температуре $\tau_1 \sim 1 \text{ мс}$, $\tau_2 \sim 10 \text{ мс}$!

Центр испускает яркую красную флюорисценцию только находясь в состоянии с $m_s = 0$!

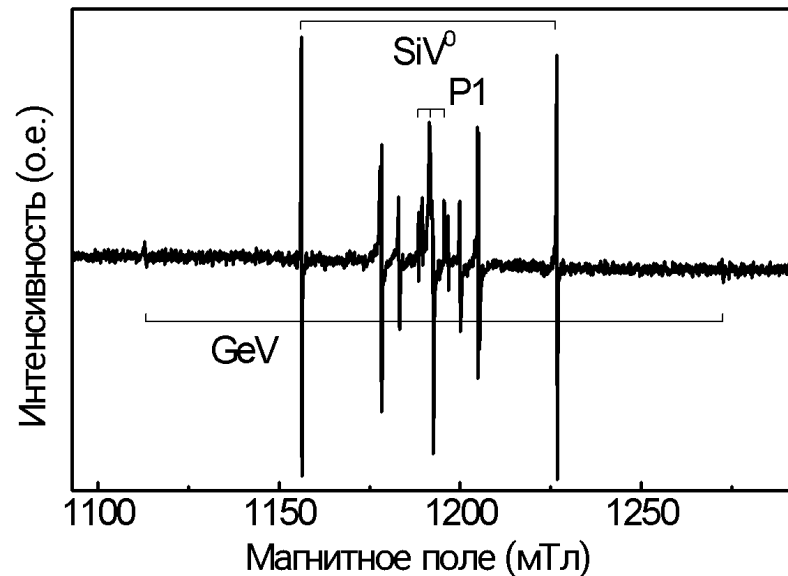
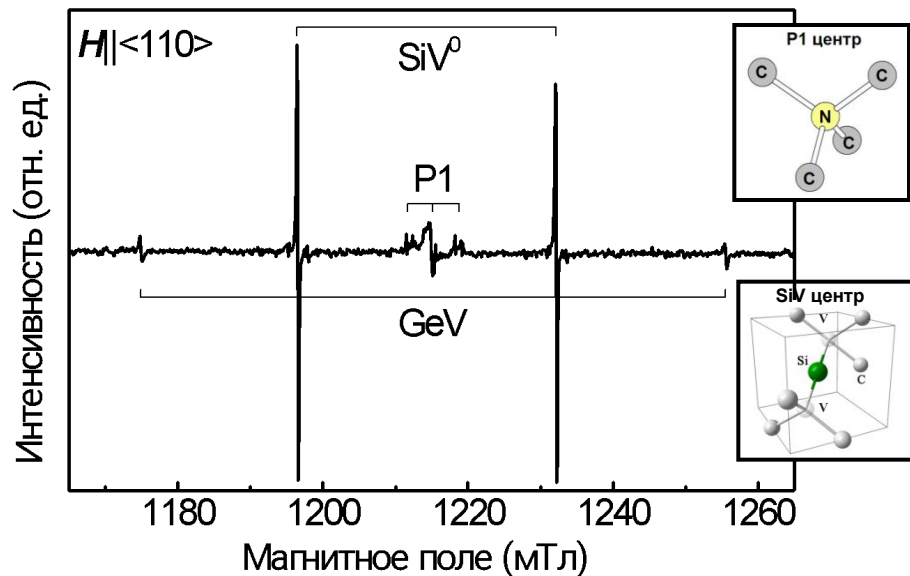
Фотокинетические свойства NV^- центра таковы, что после нескольких циклов возбуждения-эмиссии NV^- центр с высокой ($\sim 90\%$) вероятностью переходит в электронное спиновое состояние с $m_s = 0$ (т.е. поляризуется)



Цуканов А.В. NV-центры в алмазе.
Часть II. Спектроскопия, измерения,
квантовые операции
//Микроэлектроника. – 2012. – Т41. –
С. 163.

Схема оптических переходов в NV-центре, обуславливающих возбуждение, флюоресценцию и релаксацию. Толщина линий соответствует скорости процессов. Показан микроволновый переход между спиновыми подуровнями основного орбитального состояния центра.

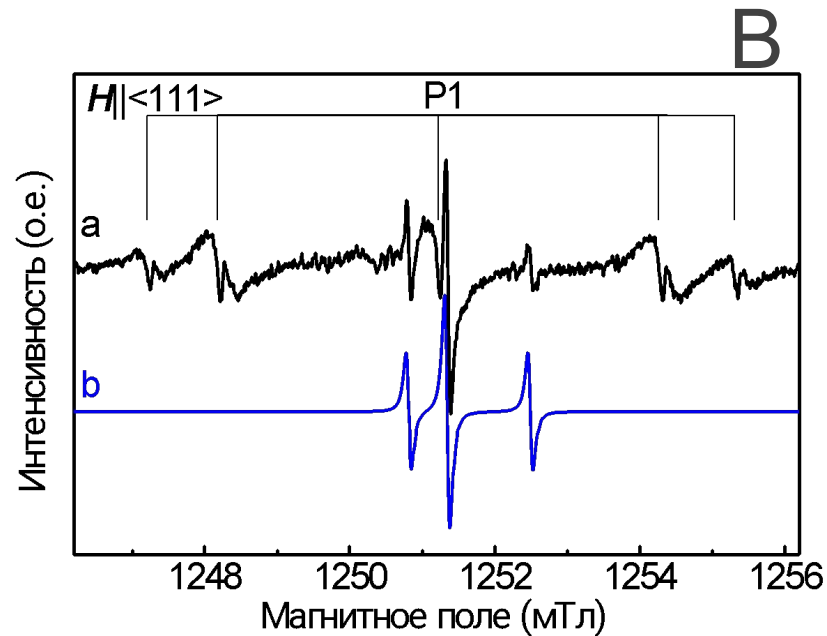
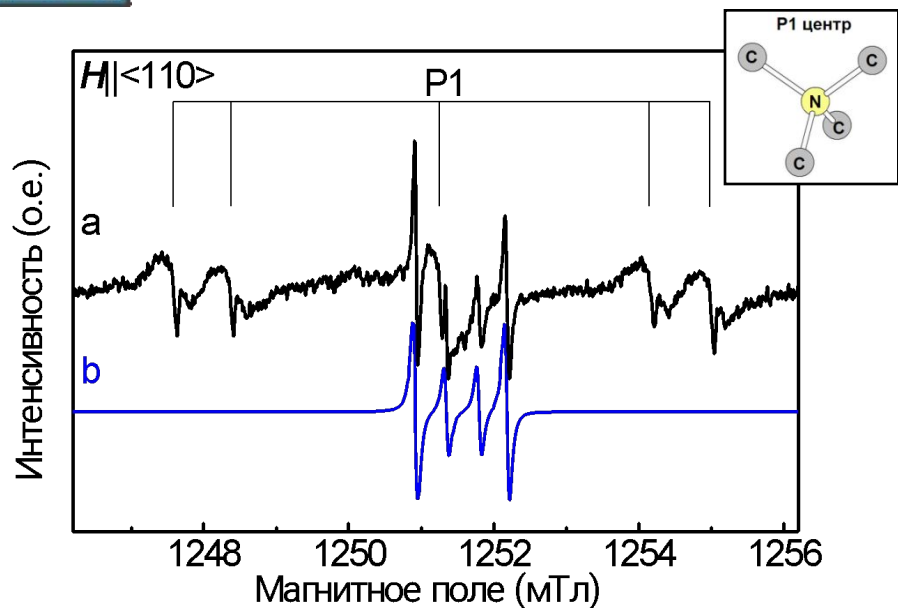
Исследование алмазов, легированных Ge



Спектр ЭПР кристалла, записанный в Q диапазоне частот при температуре 300К, магнитное направлено вдоль $\langle 110 \rangle$.

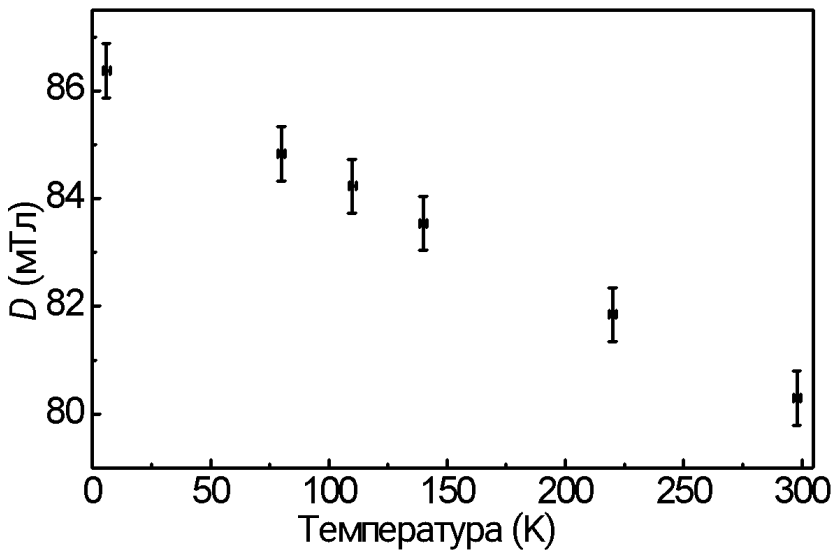
Спектр ЭПР кристалла, записанный в Q диапазоне частот при температуре 300К, магнитное поле вблизи $\langle 111 \rangle$. Отмечены крайние компоненты спектров KUL1 и GeV.

Исследование алмазов, легированных Si и B

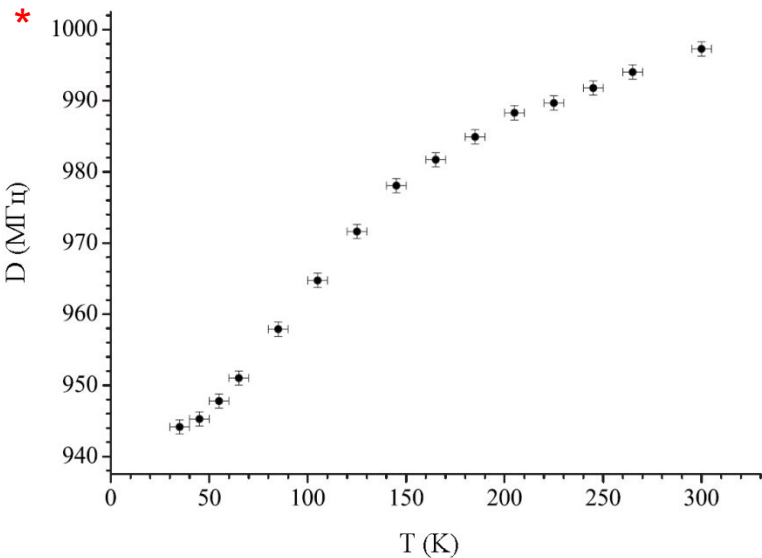


Спектр ЭПР кристалла алмаза, записанный в Q диапазоне частот при температуре 300K. (a) Экспериментальный. (b) Моделированный.

Исследование алмазов, легированных Ge



Температурная зависимость величины параметра D для GeV от температуры.



Температурная зависимость величины параметра D для SiV от температуры.

$\lambda_{\text{so}}(\text{Ge})=940 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda_{\text{so}}(\text{Si})=149 \text{ cm}^{-1}$

$r(\text{Ge})=1.20\text{\AA}$ $r(\text{Si})=1.11\text{\AA}$

*Edmonds, A.M., Newton, M.E., Martineau, P.M., Twitchen, D.J., Williams, S.D. Electron paramagnetic resonance studies of silicon-related defects in diamond //Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 245205.