

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Большедворский Степан Викторович

Исследование центров окраски в нанодиамазах и их агрегатах

Специальность 1.3.19 – «Лазерная физика»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук
Колачевский Николай Николаевич

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Акимов Алексей Владимирович

Официальные оппоненты: **Калачев Алексей Алексеевич**,
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
директор Федерального исследовательского центра
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Бабунц Роман Андреевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
микроволновой спектроскопии кристаллов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Защита состоится 19 декабря 2022 года в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе ФИАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.262.01,
доктор физико-математических наук

Золотко Александр Степанович

Общая характеристика работы

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию оптических и когерентных свойств одиночных центров окраски Азот-Вакансия и Кремний-Вакансия в наноалмазах размером менее 10 нм при комнатной температуре.

Актуальность темы исследования

При бурном развитии физики твердого тела в 20-м веке выделяется область, в которой изучались физические свойства алмазов. Помимо уникальных физико-механических свойств, алмаз является интересным материалом с точки зрения электронных и квантовых технологий, так как он широкозонный полупроводник. В запрещенной зоне алмаза может образовываться более 500 различных примесных центров, которые при больших концентрациях обуславливают цвет алмазного кристалла [1]. Факт наличия центров окраски был известен довольно давно, однако на рубеже 20-го и 21-го веков интерес к центрам окраски возрос благодаря развитию методов получения синтетических алмазов и исследованиям в области квантовых технологий, биологии и медицины [2].

Важную роль в технологическом развитии занимают квантовые технологии [3]. Возможность безопасно передавать большие массивы информации на большие расстояния [4] являются примерами их использования, наряду с квантовыми сенсорами с высоким пространственным разрешением [5].

В свою очередь, одиночные квантовые системы являются кандидатами на роль элементной базы квантовых устройств. Одиночные атомы и ионы [6], квантовые точки [7], сверхпроводящие кубиты [8] обладают рядом преимуществ и недостатков. Например, одиночные атомы сложно интегрировать с чип-технологией; квантовые точки отличаются друг от друга своими свойствами в силу производственных ошибок, что затрудняет создание большого числа идентичных систем; а у сверхпроводящих кубитов имеется проблема передачи квантового состояния на большое расстояние.

Центры окраски в алмазе обладают преимуществами одиночных атомов и ионов – природной идентичностью в силу атомарного строения, и в то же время преимуществом квантовых точек – твердотельностью, а также не требуют вакуума и низких температур [9]. Наличие спина в решетке алмаза и взаимодействующего с ним оптического перехода позволяет одновременно иметь возможность осуществлять квантовые операции со спином и передачу квантового состояния на расстояние при помощи излучения [4].

Так, на данный момент, существует множество успешных применений центров окраски в таких областях, как сенсорика – точное измерение частот, величин магнитных и электрических полей [10,11], температур[2] в том числе внутри труднодоступных объектов, таких как живые клетки [12,13]. Также центры окраски нашли широкое применение в области квантовой информатики и создании квантовых линий связи [14]. Для практической реализации квантовых линий связи необходимы источники одиночных фотонов, которые могут быть построены на центрах окраски в алмазе.

Первый стабильный квантовый источник одиночных фотонов на базе алмаза, работающий при комнатной температуре, был создан в 2000 году [15]. Ключевую роль в нем играл одиночный центр Азот-Вакансия (NV центр) в алмазе. Данный центр является одним из наиболее хорошо изученных центров окраски в алмазе, в настоящее время, так как он наблюдается, как в природных, так и в синтетических алмазах, что упрощает его исследование. На NV центре в лабораторных условиях были получены генерация связанных состояний света [16] и квантовая память с временем жизни больше 1 секунды [17]. Тем не менее одной из особенностей NV центров является сильная связь центра с решеткой алмаза и только 3% люминесценции NV центра приходится на бесфононную линию [18].

Центр окраски Кремний-Вакансия (SiV центр) привлек внимание исследователей как перспективный кандидат для квантовых технологий. Важной особенностью этого центра окраски является то, что на его бесфононную линию приходится порядка 70% интенсивности излучения люминесценции центра, а её ширина составляет всего около 5 нм при комнатной температуре [19]. Квантовая эффективность центра при этом составляет порядка 5% [20].

Диссертационная работа направлена на изучение оптических и спиновых свойств наиболее перспективных на данный момент центров окраски, таких как NV, SiV в синтетических наноалмазах размером около и менее 10 нм. Использование синтетических наноалмазов, предпочтительно с точки зрения доступности образцов и повторяемости свойств центров окраски.

NV центры получены в наноалмазах детонационного синтеза (ДНА). SiV центры в наноалмазах получены при синтезе методом высоких давлений и высоких температур (ВДВТ) без использования металл-катализаторов. Размер, исследуемых наноалмазов, является ключевым параметром при взаимодействии с метаповерхностями, создании внешних резонаторов, эффективном сборе излучения. В частности, алмазы нанометрового размера оказываются непосредственно в ближнем поле поверхности, испытывая максимально возможное взаимодействие с ней, тем самым делая

возможным реализацию эффективных однофотонных источников и элементов квантовых вычислителей на базе метаповерхностей. Малый размер уменьшает паразитное рассеяние при взаимодействии с излучением, а также важен при использовании наноалмазов в качестве сенсоров и био-сенсоров молекулярного размера, т.к. в данном случае размер определяет разрешение.

Исследования, выполненные в данной диссертации, закладывают экспериментальную основу для реализации элементов квантовой логики и сенсорики на центрах окраски Азот-Вакансия и Кремний-Вакансия.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является экспериментальное изучение при комнатной температуре люминесцентных свойств одиночных NV центров в ДНА и SiV центров окраски в наноалмазах синтезированных методом ВДВТ.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Создать экспериментальную установку, позволяющую исследовать статистику радиационного распада возбужденного состояния твердотельных квантовых систем, измерить автокорреляционную функцию фотонов, испускаемых центрами окраски. Разработать средства манипуляции одиночным спином NV центра окраски в алмазе. Разработать средства измерения времени поперечной релаксации и времени когерентности электронного спина NV центра.
2. Провести поиск наноалмазов с минимальным размером, содержащих оптически активные и одиночные NV и SiV центры окраски в алмазе.
3. Реализовать очистку алмазного материала для подготовки образцов, позволяющих наблюдать люминесценцию одиночных центров окраски.
4. Разработать методы нанесения наноалмазов на подложки с заранее нанесенными метками для поиска и сопоставления карт люминесценции и топологических карт поверхности образца.
5. Провести анализ статистики радиационного распада возбужденного состояния и автокорреляционной функции фотонов для NV центров в детонационных наноалмазах. Исследовать времена продольной и поперечной релаксации электронного спина NV центров. Оценить вероятности нахождения одиночного NV центра в кристалле детонационного алмаза.

6. Провести анализ статистики радиационного распада возбужденного состояния SiV центров окраски, автокорреляционной функции фотонов, ширины и положения бесфонной линии SiV центров в нанодиамазах, полученных при синтезе из органических компонент методом ВДВТ. Оценить вероятность нахождения одиночного SiV центра в кристалле нанодиамаза, полученного при синтезе из органических компонент методом ВДВТ.

Научная новизна

1. При комнатной температуре измерен максимальный световой поток от одиночных NV центров окраски в агрегатах детонационных нанодиамазов и впервые проведено количественное сравнение с NV центрами в нанодиамазах, полученных дроблением синтетического алмаза.
2. Впервые измерены время поперечной релаксации T_2^* и время когерентности T_2 электронного спина в одиночных NV центрах окраски в агрегатах детонационных нанодиамазов при комнатной температуре.
3. Измерены распределения ширины и положения бесфонной линии спектра люминисценции SiV центров окраски в нанодиамазах размером около 10 нм при комнатной температуре.

Практическая значимость

Методика очистки алмазного материала, реализованная в рамках данной работы, может быть использована для подготовки алмазного материала в научных исследованиях с нанодиамазами.

Метод размещения нанодиамазов, препятствующий процессу агрегации, может быть использован в работах по контролируемому размещению нанодиамазов в структурах для равномерного засева поверхности изготавливаемых образцов.

Нанодиамазы, исследованные в данной работе, могут быть использованы в качестве кубитов для создания квантовой логики на твердотельной системе, эффективных источников одиночных фотонов и квантовых сенсорах. В частности, нанодиамазы содержащие SiV центры окраски имеют высокий потенциал использования в качестве биомаркеров, так как разрешение в данном случае определяется размером нанодиамаза.

Методология и методы исследования

Экспериментальные данные были получены с помощью конфокального микроскопа, снабженного корреляционным счетчиком, непрерывным и импульсным лазерным источником, СВЧ генератором и усилителем с антенной для манипуляции спином NV центров окраски. Исследования проводились при комнатной температуре. Для определения свойств центров окраски в нанодIAMAZHAX экспериментальные данные аппроксимировались теоретическими моделями.

Положения, выносимые на защиту

1. При комнатной температуре максимальный световой поток от одиночных NV центров окраски в агрегатах детонационных нанодIAMAZHAX размером $40 \div 120$ нм в 2.16 ± 0.14 раза больше, чем в нанодIAMAZHAX таких же размеров, полученных дроблением синтетического алмаза.
2. Значения времен поперечной релаксации T_2^* и когерентности T_2 электронного спина одиночных NV центров окраски в агрегатах детонационных нанодIAMAZHAX при комнатной температуре, лежат в диапазонах $0.9 \div 1.3$ мкс и $3 \div 5$ мкс соответственно.
3. Положение бесфонной линии в спектре люминесценции SiV центров в нанодIAMAZHAX, выращенных методом ВДВТ из органических компонент, размером около 10 нм при комнатной температуре находится на длине волны 738.06 ± 0.38 нм, а ширина контура составляет 5.9 ± 0.8 нм.

Достоверность и обоснованность

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованием экспериментальных результатов с теоретическими предсказаниями, а также подтверждаются публикациями в рецензируемых научных журналах и выступлениями на международных конференциях.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены автором лично на международных и российских научных конференциях, и симпозиумах:

1. «On SiV center optical properties in ultrasmall nanodiamonds», Stepan V. Bolshedvorskii, Vadim V. Vorobyov, Vladimir V. Soshenko, Anton I. Zeleneev,

- Valery A. Davydov, Vadim N. Sorokin, Andrey N. Smolyaninov, Alexey V. Akimov, Hasselt Diamond Workshop 2018 – SBDD XXIII, 6-9 March 2018, Hasselt
2. «Investigation SiV center optical properties in ultrasmall nanodiamonds», S.V. Bolshedvorskii, V.V. Vorobyov, V.V. Soshenko, A.I. Zeleneev, V.A. Davydov, V.N. Sorokin, A.N. Smolyaninov, A.V. Akimov, 18th International Conference on Laser Optics (ICLO 2018), 4-8 June 2018, Saint-Petersburg
 3. «Investigation of optical properties in ultrasmall nanodiamonds carrying SiV centers», S.V. Bolshedvorskii, V.V. Vorobyov, V.V. Soshenko, A.I. Zeleneev, V.A. Davydov, V.N. Sorokin, A.N. Smolyaninov, A.V. Akimov, XIII Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies 2018, 6-12 August 2018, Suzdal-Moscow
 4. «Single photon source in ultra small nanodiamonds», S V Bolshedvorskii, A I Zeleneev, L A Zhulikov, V V Vorobyov, V V Soshenko, O R Rubinas, V N Sorokin, A N Smolyaninov and A V Akimov, International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (Metanano 2018), 17-21 September 2018, Sochi
 5. «Color Centers Optical and Spin Properties in Ultra Small Nanodiamonds», Stepan Bolshedvorskii, Anton Zeleneev, Leonid Zhulikov, Vadim Vorobyov, Vladimir Soshenko, Olga Rubinas, Vadim Sorokin, Andrey Smolyaninov and Alexey Akimov, 13th European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP13), 8-12 April 2019, Florence

Основные результаты работы опубликованы в трех статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в базу данных Web of Science представлены на стр. 22.

Личный вклад автора

Все изложенные в данной работе научные результаты получены лично автором. В частности, создание экспериментальной установки, проведение исследований люминесцентных и когерентных свойств NV центров окраски в агрегатах ДНА, люминесцентных свойств SiV центров в наноалмазах, полученных при синтезе из органических компонент методом ВДВТ, обработка экспериментальных данных. Подготовка публикаций полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад диссертанта был определяющим.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, раскрывается тематика проводимых исследований и их место в современной науке. В четырех основных главах диссертации сначала описываются экспериментальные методы, используемые в работе, а потом исследование люминесцентных и спиновых свойств NV центров окраски в агрегатах детонационных наноалмазов и исследование оптических свойств SiV центров окраски в органических наноалмазах, полученных методом ВДВТ.

Первая глава «**Центры окраски в алмазе**» посвящена описанию особенностей алмаза как материала-платформы для точечных квантовых дефектов. В частности, подробно разбираются свойства и особенности NV и SiV центров окраски в алмазе.

В **пункте 1.1** приведено описание алмаза как широкозонного полупроводника. Так же приведено классификация алмаза по способу получения, типу примесей, структуре кристаллической решетке и изотопическому составу. В конце пункта обсуждаются дефекты кристаллической решетке, так называемые центры окраски, и приводится таблица с характеристиками наиболее изученных на данный момент центров окраски.

В **пункте 1.2** приведено описание NV центров окраски в алмазе. Приводится изображение атомной структуры NV центра (Рис. 1), разбираются вопросы нахождения NV центра в различных зарядовых состояниях (NV^+ , NV^0 или NV^-) в зависимости от количества электронов, захваченных дефектом. NV^+ не обладает фотолюминесценцией и не представляет интереса, а в нейтральном состоянии NV^0 люминисценция дефекта не зависит от состояния электронного спина. В дальнейшем, когда будет обсуждаться NV центр, будет подразумеваться именно его NV^- зарядовое состояние, если не оговорено другого.

В **пункте 1.2.1** приведена структура энергетических уровней NV центра окраски в алмазе, образованных внутри запрещенной зоны алмаза. Разобраны особенности энергетических уровней, а также радиационных и нерадиационных переходов между ними. Разобран принцип появления оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в NV центре.

В **пункте 1.2.2** подробно разобрана структура энергетических уровней основного состояния. Приводится Гамильтониан системы и разбираются спин-спиновое, квадрупольное и сверхтонкое взаимодействия. Разбирается эффект Зеемана в случае NV центра.

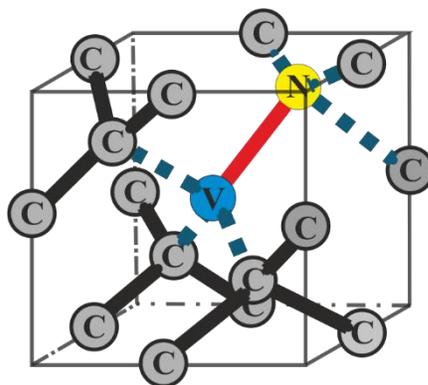


Рис. 1 Схематическое изображение атомной структуры NV центра в кристаллической решетке алмаза. NV центр образован атомом азота, замещающим атом углерода и вакансией в кристаллической решетке. N – атом азота, V – вакансия, C – атом углерода.

В пункте 1.3 приведено описание SiV центров окраски в алмазе. Приводится изображение атомной структуры SiV центра (Рис. 2), разбираются вопросы нахождения SiV центра в различных зарядовых состояниях (SiV^0 или SiV^-) в зависимости от количества электронов захваченных дефектом.

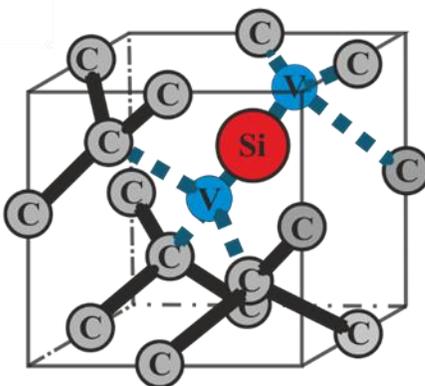


Рис. 2 Схематическое изображение атомной структуры SiV центра окраски в кристаллической решетке алмаза. SiV центр образован атомом кремния и двумя вакансиями. Si – атом кремния, V – вакансия, C – атом углерода.

Особенностью зарядовых состояний SiV центра является то, что бесфоновая линия на 738 нм (SiV^-) в 23 раза сильнее чем 946 нм (SiV^0). В данной работе изучались оптические свойства SiV центра в SiV^- зарядовом состоянии. Так в дальнейшем, когда мы будем говорить про SiV центр, будет подразумеваться именно его SiV^- зарядовое состояние, если не оговорено другое.

В пункте 1.3.1 разобраны спектральные свойства SiV центров. В частности, в бесфононном переходе на 738 нм сосредоточено 70-88% всего излучения центра окраски.

В пункте 1.3.2 описана структура энергетических уровней SiV центра. Структура энергетических уровней как основного, так и возбужденного состояния является дублетами, с расщеплением в 48 ГГц и 242 ГГц соответственно [21]. Возбужденное состояние SiV центра может распадаться через нерадиационные переходы за счет каскада оптических фононов. Наличие такого распада существенно влияет на свойства SiV центра, ведь только в 5% случаев происходит радиационный переход с возбужденного состояния на основное [20].

В пункте 1.4 написаны выводы главы 1.

Вторая глава «Методика проведения экспериментов» посвящена подробному описанию экспериментальной установки, на которой проводились исследования, химической очистке наноалмазов, методике размещения наноалмазов на опытных образцах.

В пункте 2.1 разбираются особенности детектирования однофотонного излучения. В частности, в пункте 2.1.1 вводится понятие функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ и разбирается её характерный вид для теплового, когерентного и однофотонного излучений. В пункте 2.1.2 разбираются экспериментальные особенности измерения $g_2(\tau)$.

В пункте 2.1.3 приведено описание конфокального микроскопа, оснащенного лавинными фотодиодами PerkinElmer SPCM-AQRH-14-FC и корреляционным счетчиком PicoQuant PicoHarp300 для измерения функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$, и динамики распада возбужденного состояния. Так же приводится описание системы для управления спиновым состоянием NV центра.

В пункте 2.1.4 описывается измерение аппаратной функции для экспериментальной. Из аппроксимации экспериментальных данных было установлено, что временное разрешение системы регистрации фотонов составляет 0.7 нс.

В пункте 2.2 приведено описание процедуры подготовки алмазного материала для исследований. В пункте 2.2.1 описывается первичная очистка растворов наноалмазов. В пункте 2.2.2 описывается процесс химической обработки наноалмазов с помощью концентрированных серной H_2SO_4 и азотной HNO_3 кислот. В пункте 2.2.3 описывается процесс подготовки предметного стекла перед нанесением наноалмазов. В пункте 2.2.4 приведено описание экспериментальной методики размещения наноалмазов на подложках, имеющих предварительно нанесенные

золотые метки. Данная особенность образцов позволяет проводить корреляцию конфокальных карт образца с топологическими картами, снятыми с помощью атомно-силового микроскопа, для подтверждения размера наноалмазов, содержащих оптически активные центры окраски.

В пункте 2.3 написаны выводы главы 2.

Третья глава «**NV центры в агрегатах детонационных наноалмазов**» посвящена работе по изучению люминесцентных и когерентных свойств электронного спина NV центров в детонационных наноалмазах.

В пункте 3.1 описан процесс синтеза детонационных наноалмазов (ДНА). Обычно, для синтеза детонационных наноалмазов используют смесь тротила с гексогеном или октогеном. Детонация производится в специальной камере с неокислительной атмосферой. Давление при взрыве может варьироваться в диапазоне 17-30 ГПа, а температура может быть выше 3000К, что соответствует условиям термодинамической стабильности алмаза [22].

Из-за специфических свойств поверхности эти алмазы имеют тенденцию к агрегации [23], образуя сложно разрушаемое пористое соединение мелких нанокристаллов. Эти составные структуры или агрегаты имеют широкий диапазон размеров от нескольких десятков до сотен нанометров. В данной работе использовались ДНА полученные в ООО «СКН» (г. Снежинск). Для исследования размеров отдельных частиц ДНА использовался просвечивающий электронный микроскоп. В ходе исследования были измерены размеры 50 нанокристаллов. Размеры находятся в диапазоне 2-5 нм, медианный диаметр составил 3.3 ± 0.7 нм (Рис. 3(a)).

В пункте 3.2 приведено исследование люминесцентных свойств NV центров в агрегатах детонационных наноалмазов.

Для идентификации NV центров в исследуемых наноалмазах были проведены измерения следующих величин: ОДМР в отсутствие магнитного поля, время спонтанного распада возбужденного состояния квантовой системы и функция автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ (Рис. 3 (б)). Спектр ОДМР NV центра имеет четкую линию около 2,87 ГГц, которая не зависит от ориентации осей NV центра в кристаллической решетке алмаза в отсутствие внешнего магнитного поля. Это измерение позволяет идентифицировать NV центр. Среди агрегатов, которые, как было обнаружено, содержат NV центры по методу ОДМР, в первую очередь исследовались агрегаты, в которых NV центры демонстрируют статистику фотонов с $g_2(0) < 0.5$ (Рис. 3 (б)).

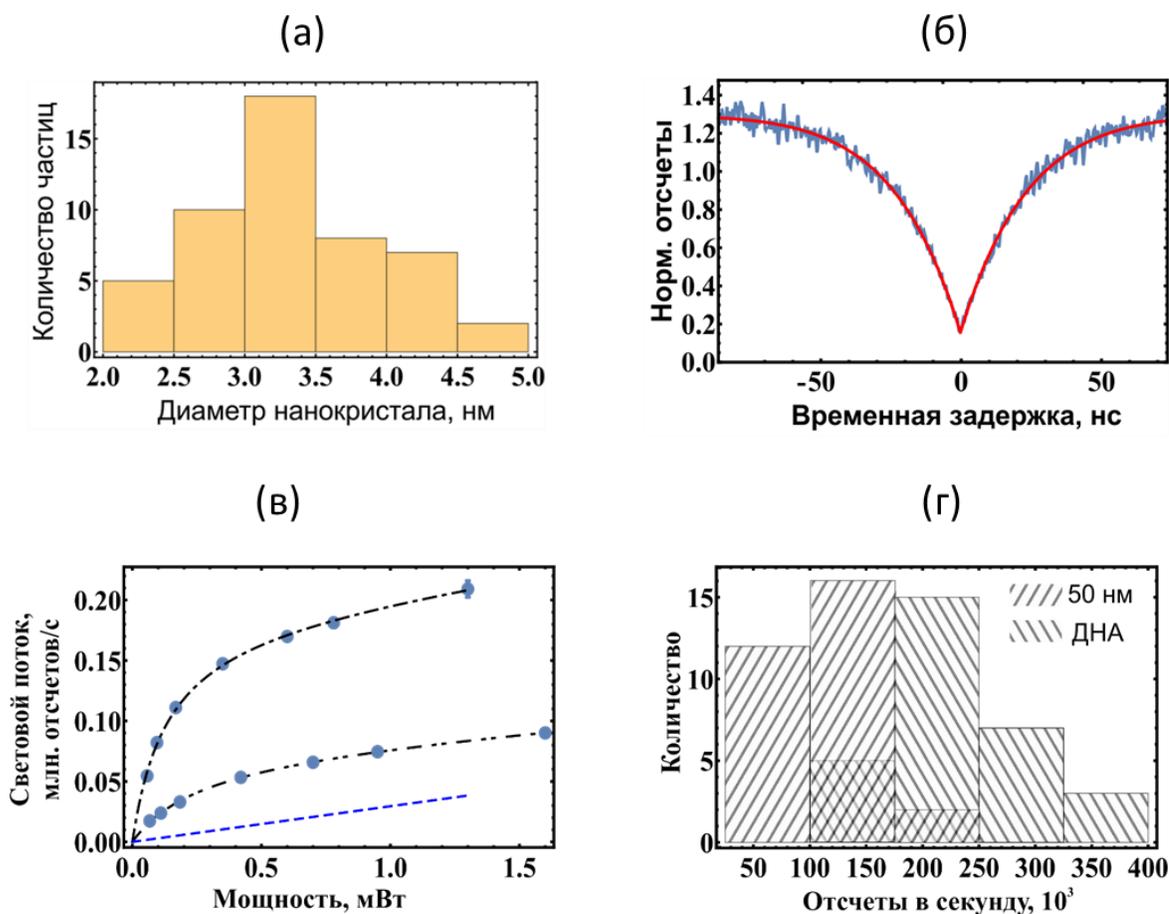


Рис. 3 (а) Гистограмма распределения размеров отдельных нанокристаллов ДНА. (б) Функция автокорреляции второго порядка для одиночного NV центра в агрегате ДНА. (в) Кривые насыщения, снятые для одиночных NV центров в агрегатах ДНА (штрихпунктирная) и в кристаллических наноалмазах (штрихпунктирная с двумя точками). (г) Статистика отсчетов в насыщении для NV в агрегатах ДНА и в кристаллических наноалмазах.

Для одиночных NV центров проводилось измерение кривых насыщения, то есть световой поток в зависимости от мощности излучения накачки. Поскольку агрегаты ДНА имеют пористую структуру, ожидалось, что излучение от NV центра будет меньше подвержено эффекту внутреннего отражения в алмазе. Чтобы убедиться в этом, было проанализировано излучение 32 агрегатов ДНА в точке насыщения и проведено сравнение с излучением в насыщении 30 одиночных NV центров в кристаллических наноалмазах со средним размером 50 нм (Microdiamond AG (MSY 0.05, GAF)) на одинаковых подложках. Чтобы найти значение числа собираемых фотонов в насыщении для каждого NV центра (Рис. 3(в)) экспериментальные данные числа собираемых фотонов были аппроксимированы по следующей формуле:

$$I = I_s \frac{P}{P + P_s} + \alpha P, \quad (1)$$

Здесь коэффициент α характеризует интенсивность рассеянного света, P мощность излучения накачки, P_s мощность насыщения и I_s экстраполированное количество отсчетов в насыщении для данного NV центра.

На Рис. 3(г) показана гистограмма статистики отсчетов в насыщении для всех исследуемых NV центров. Было установлено, что одиночные NV в агрегатах ДНА дают значение светового потока в насыщении $2.42 \pm 0.71 \times 10^5$ [отсчетов/секунду]. Среднее значение светового потока от одиночных NV центров в агрегатах ДНА составляет 2.42 ± 0.11 что примерно в 2.16 ± 0.14 раза больше, чем для одиночных NV в кристаллических наноалмазах со средним размером около 50 нм (среднее значение светового потока в насыщении $1.12 \pm 0.05 \times 10^5$ [отсчетов/секунду]).

Физическая причина различия световых потоков от одиночных NV центров в рамках данной работы не изучалась, однако, можно предположить, что более высокий световой поток связан с пористой структурой агрегата ДНА, которая приводит к меньшему показателю преломления агрегата по сравнению с кристаллическим наноалмазом. В подтверждение этой гипотезы можно привести тот факт, что излучение, собранное с наноалмазов оказывается больше, чем излучение с макроскопических монокристаллов алмаза. Так, например, в работе [25] показано, что световой поток от одиночных NV центров в наноалмазах размерами 90 ± 30 нм в 1.5 раза больше чем световой поток от одиночного NV центра в алмазной пластине.

В пункте 3.3 приведен расчет вероятности нахождения одиночного NV центра в кристалле наноалмаза детонационного синтеза. В ходе работы 6 карт топологии поверхности размером 20 мкм×20 мкм были скоррелированы с картами люминесценции. Всего на 6-ти картах было найдено 178 агрегатов ДНА (содержат $\approx 14 \times 10^3$ отдельных кристаллов ДНА), включая 25 агрегатов содержащих оптически активные NV центры окраски. Зная уровень $g_2(0)$ было найдено, что 25 агрегатов ДНА содержат 39 NV центров.

С помощью полученных данных можно оценить следующие вероятности:

- Найти агрегат ДНА с по крайней мере одним оптически активным NV центром, как $39/178 \approx 22\%$.
- Найти одиночный ДНА с одним NV центром окраски $39/(14 \times 10^3) \approx 0.0015\%$.

В пункте 3.4 приведено исследование свойств электронного спина одиночных NV центров в агрегатах детонационных наноалмазов.

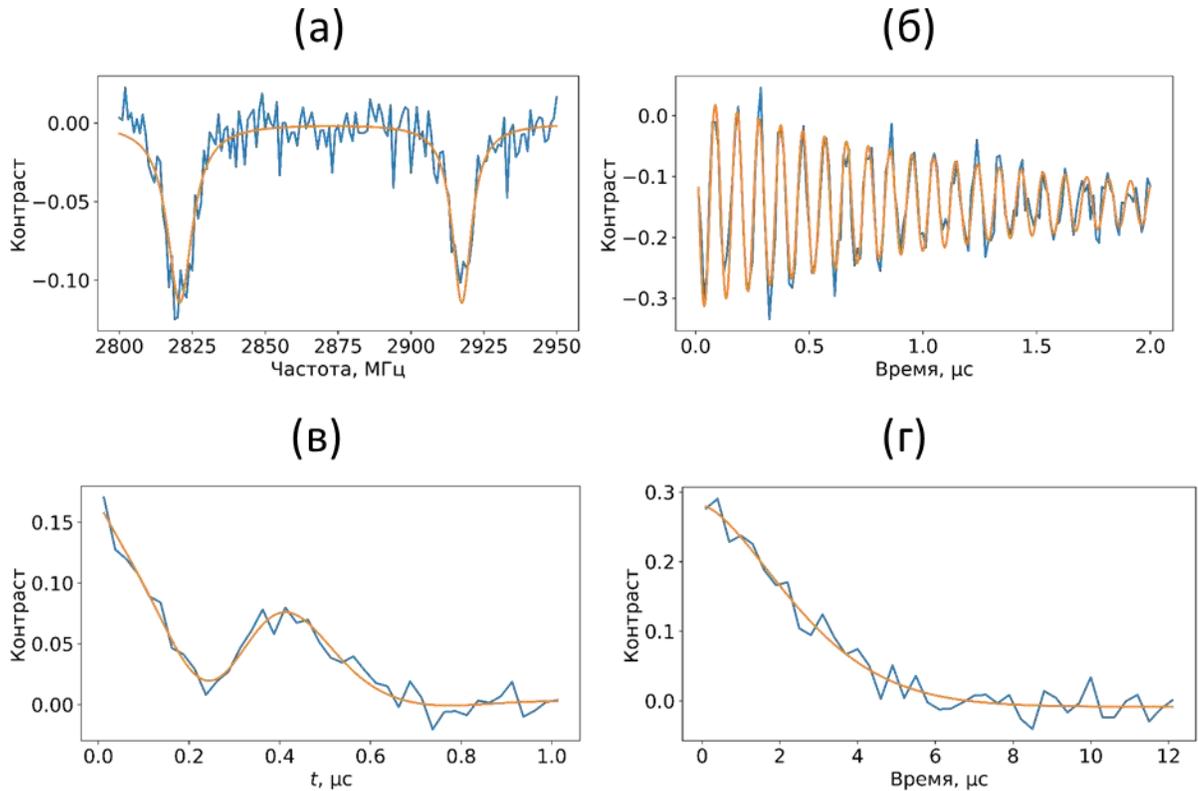


Рис. 4 (а) ОДМР спектр в магнитном поле. (б) Осцилляции Раби для одиночного NV центра. (в) Сигнал свободной прецессии. (г) Измерения времени спинового эха для электронного спина NV центра.

Исследование свойств электронного спина одиночных NV центров окраски в агрегатах ДНА начинается с исследования оптически детектируемого магнитного резонанса в отсутствие внешнего магнитного поля. Как было сказано ранее сигнал ОДМР NV центра имеет характерную линию на частоте около 2870 МГц и позволяет идентифицировать NV центры и отличить от любых других центров окраски.

Чтобы снять вырождение прикладывается небольшое магнитное поле, которое позволяет расщепить уровни с $m_s = \pm 1$ за счёт эффекта Зеемана на величину $2g_s\mu_B B$ (Рис. 4(а)).

После снятия вырождения по магнитным подуровням выполнялась когерентная манипуляция электронным спином NV центра. Для этого на резонансной частоте для перехода между магнитными подуровнями с разными проекциями спина $m_s=0 \rightarrow m_s=+1$ ($m_s=0 \rightarrow m_s=+1$) прикладывались импульсы переменной длины. Сигнал осцилляций Раби изображен на Рис. 4(б). Анализ сигнала осцилляций Раби показал, что частота осцилляций составляет 10.4 МГц, что соответствует длительности 2π

импульса 96 нс. Характерное время затухания осцилляций составляет порядка 1 мкс. Так же при когерентной манипуляции спина был достигнут контраст сигнала на уровне 0.3, что является максимально возможным для сигнала NV центра.

Время поперечной релаксации было измерено за счёт наблюдения сигнала свободной прецессии (Рис. 4(в)). Анализ сигнала свободной прецессии показал, что время поперечной релаксации электронного спина одиночного NV центра составляет 0.95 ± 0.1 мкс. Время поперечной релаксации T_2^* было измерено для электронного спина 15 одиночных NV центров и лежит в диапазоне 0.9-1.3 мкс.

Для измерения времени когерентности электронного спина одиночных NV центров T_2 в агрегатах ДНА производилось измерения сигнала спинового Эха (Рис. 4(г)). Анализ сигнала спинового показал, что время когерентности электронного спина одиночного NV центра составляет 4.5 ± 0.15 мкс. Время когерентности T_2 было измерено для электронного спина 15 одиночных NV центров и лежит в диапазоне 3-5 мкс. Такое время когерентности характерно для нанодIAMONDS с размерами от 50 до 100 нм.

В пункте 3.5 написаны выводы главы 3.

Четвертая глава «**SiV центры в нанодIAMONDS размером около 10 нм**» посвящена исследованию оптических свойств SiV центров, содержащихся в нанодIAMONDS синтезированных из органических компонент методом ВДВТ.

В пункте 4.1 приведено описание процесса синтеза нанодIAMONDS из органических компонент методов ВДВТ, исследовано качество кристаллической структуры нанодIAMONDS.

В пункте 4.1.1 разбираются условия роста нанодIAMONDS посредством термобарической смесей на основе нафталина $C_{10}H_8$ (Chemapol), фторированного углерода $CF_{1.1}$ (Aldrich Chemical) и тетракис(триметисилил)силана $C_{12}H_{36}Si_5$ (Stream Chemical) [26,27] с использованием аппарата высокого давления типа «Тороид». Тетракис(триметисилил)силан выступал в качестве кремний-содержащего легирующего компонента в ростовой смеси. Синтез алмаза осуществлялся при давлении 8.0 ГПа, температурах 1100-1400°C и с короткими (1-5 сек) временами изотермической выдержки.

Удаление не алмазных углеродных примесей из полученных образцов осуществлялось посредством их кипячения в 40% растворе перекиси водорода. Ультразвуковое диспергирование частиц алмаза в водной среде производилось с помощью ультразвукового диспергатора UP200Ht (Hielscher Ultrasonic Technology) при мощности 200 Вт в течение часа. Полученные водные дисперсии использовались затем для размерного фракционного разделения алмазных продуктов, которое

проводилось с посредством поэтапного центрифугирования водных алмазных дисперсий при различных значениях перегрузки (1000, 3000 и 5000 g). Дальнейшие микроскопические и оптические исследования выполнялись на базе размерной фракции алмаза, сохранившейся во взвешенном состоянии после центрифугирования его водных дисперсий при 5000 g. В результате, доминирующая доля алмазов приходится на частицы с размером в 5 нм - 10 нм.

В пункте 4.1.2 проводится исследование качества кристаллической решетки наноалмазов, использованных в эксперименте. Приводятся результаты измерения дифракции рентгеновских лучей на порошке наноалмазов. Проводится анализ спектров комбинационного рассеяния для алмазного материала сразу после процесса роста и после процесса химической очистки.

В пункте 4.1.3 приводятся результаты прямого измерения размеров, исследуемых наноалмазов с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Размерный статистический анализ, проведенный по данным четырех ПЭМ изображений, включает измерения размера 149 частиц. Медианный размер фракции наноалмазов, выделенной после очистки и центрифугирования, согласно прямым измерениям составляет 7.5 ± 5 нм.

В пункте 4.2 приведено исследование люминесцентных свойств одиночных SiV центров в наноалмазах синтезированных методом ВДВТ из органических компонент.

Исследование люминесцентных свойств начиналось с поиска одиночных SiV центров. Для этого было проведено измерения корреляционной функции второго порядка $g_2(\tau)$ (Рис. 5(a)), глубина которой характеризует число SiV центров, в то время как ширина ограничена временем жизни возбужденного состояния центра цвета и может только уменьшаться по мере увеличения мощности возбуждения.

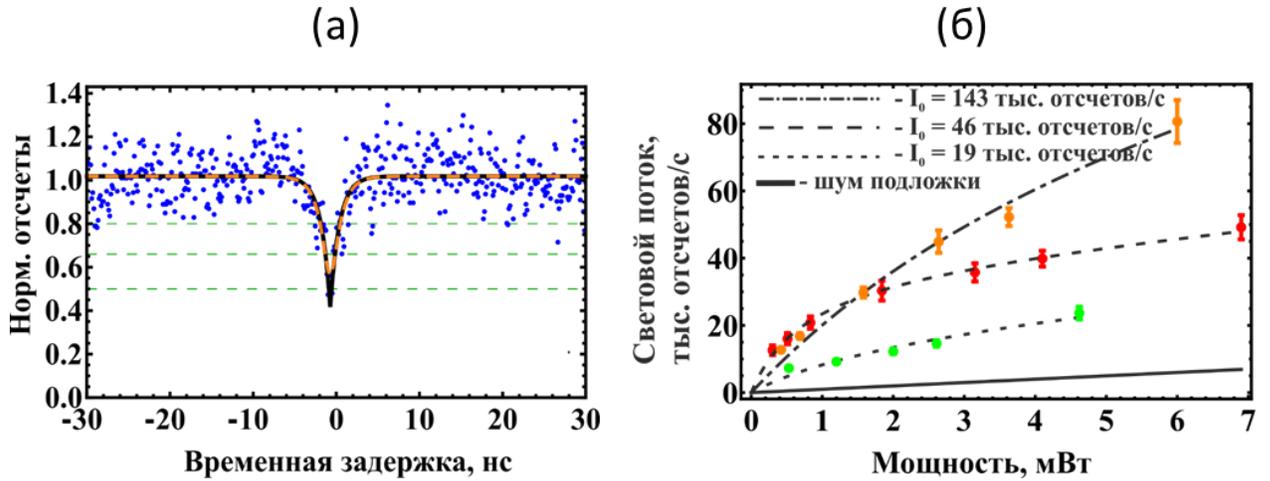


Рис. 5 (а) Автокорреляционная функция второго порядка, полученная от одиночного SiV центра. Горизонтальные пунктирные линии показывают уровень $g_2(0)$ для 2, 3 и 4 излучателей. (б) Кривые насыщения для одиночных SiV центров. Пунктирные линии соответствуют одиночным SiV центрам. Сплошная линия — это фоновый вклад в излучение.

Люминесценция центра окраски сильно зависит от эффективности возбуждения, достигая максимального значения при насыщении центра окраски. Максимум поглощения для SiV центра находится в центре бесфононной линии, что делает задачу насыщения SiV центр затруднительной при работе с зелёным лазером [30]. Тем не менее, информацию о световом потоке от SiV центра в насыщении можно получить из анализа кривых насыщения.

Аппроксимируя экспериментальные данные представленной моделью (уравнение (1)), было обнаружено, что в среднем один SiV центр в нанокристалле имеет интенсивность 75 ± 47 тыс. отсчетов/с при мощности насыщения 3.2 ± 2.4 мВт. Наблюдаемое поведение насыщения сильно меняется от центра к центру (Рис. 5(б)), интенсивность меняется в диапазоне от 19 ± 6 тыс. отсчетов/с до 143 ± 30 тыс. отсчетов/с, а мощность в диапазоне от 0.6 ± 0.3 мВт до 6.9 ± 2.3 мВт.

В пункте 4.3 приводится оценка вероятности нахождения SiV центра в кристаллах наноалмазов. В ходе работы 3 карты топологии поверхности размером 10×10 мкм² были скоррелированы с картами люминесценции. Для определения размера наноалмаза, содержащего оптически активные SiV центры, измерялась высота наноалмаза на карте топологии поверхности. Всего на 3-х картах люминесценции скоррелированных с АСМ картами было найдено 24 кристалла, включая 7 наноалмазов с одиночными SiV центрами. Кроме того, на этих 3 картах

АСМ имеется 1625 агрегатов и отдельных наноалмазов (содержащих порядка 4480 отдельных наноалмазов). Таким образом можно оценить вероятность:

- Найти наноалмаз с по крайней мере одним оптически активным SiV центром в одном наноалмазе $24/4480 \approx 0.53\%$.
- Найти одиночный наноалмаз с одним SiV центром окраски $7/4480 \approx 0.15\%$.

Найти наноалмаз с одиночным SiV центром среди наноалмазов с оптически активными SiV центрами $7/24 \approx 30\%$.

В пункте 4.4 приведено исследование спектральных особенностей SiV центров, в частности, стабильность положения линии бесфононного перехода для исследуемых наноалмазов.

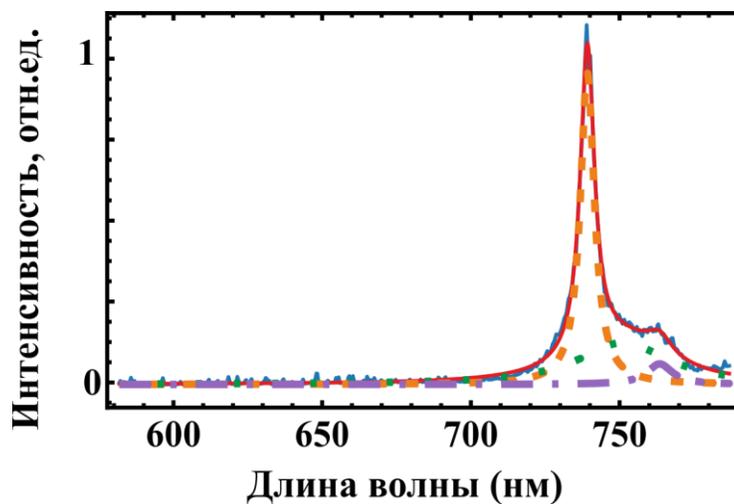


Рис. 6 Спектр исследуемых SiV центров при комнатной температуре. Спектр разложен по сумме трех функций Лоренца. Пунктирная линия соответствует бесфононной линии, штрихпунктирной линией и точками отмечены фонные крылья.

Каждый спектр аппроксимировался суммой трех функций Лоренца [31]. Одна из них аппроксимирует бесфононную линию, а две других характеризуют фонные крылья. На Рис. 6 изображён характерный спектр SiV центра, разложенный по сумме трех функций Лоренца.

Важно, что положение бесфононной линии для исследуемых наноалмазов имеет узкое распределение около 738.06 нм со стандартным отклонением 0.27 нм (Рис. 7(a)). Это узкое распределение указывает на низкий уровень внутренней деформации в наноалмазах, так как положение бесфононной линии в целом зависит от напряжения внутри алмазной решётки. Отметим, что разброс положения бесфононной линии для SiV центра, выращенных другими методами: химическое осаждение из газовой фазы,

ионная имплантация, а также естественные наноалмазы, гораздо больше (от 1.5 нм до 5 нм) [32,33].

В то же время, средняя ширина бесфононной линии при комнатной температуре имеет значение 5.9 нм со стандартным отклонением равным 0,8 нм (Рис. 7 (б)).

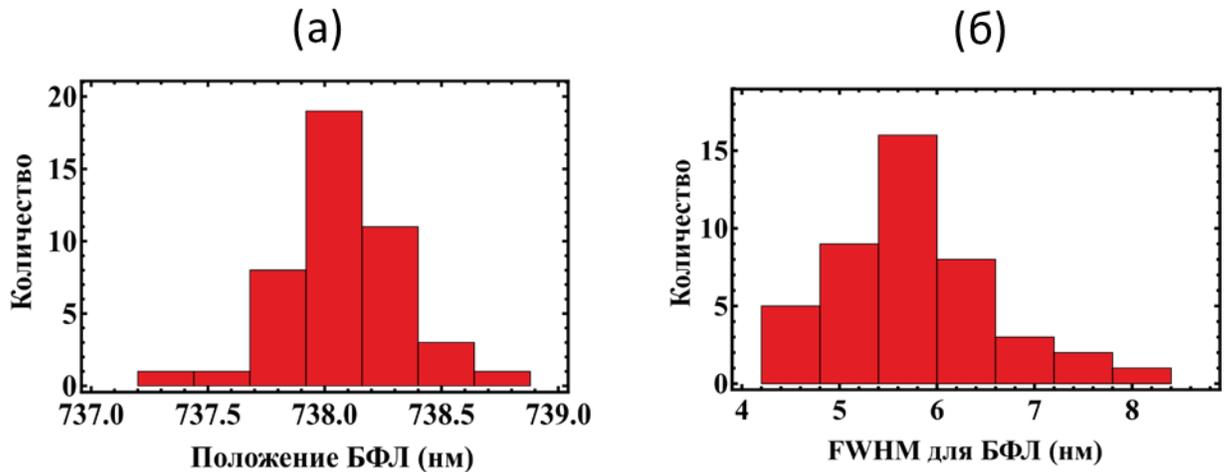


Рис. 7 (а) Гистограмма значения положения бесфононной линии для различных центров. (б) Гистограмма значения ширины на полувысоте для различных центров.

Это стандартное значение, определяемое главным образом сильной связью электронов SiV центра в возбужденных состояниях с фононами в решётке [34].

В пункте 4.5 написаны выводы главы 4.

Основные результаты

В заключении диссертационной работы приведены основные результаты исследования:

1. Была создана экспериментальная установка, позволяющая исследовать статистику радиационного распада возбужденного состояния твердотельных квантовых систем, измерять автокорреляционную функцию фотонов $g_2(\tau)$, испускаемых центрами окраски. Разработан блок, включающий в себя СВЧ генератор, усилитель и антенну для манипуляции электронным спином NV центра. Реализованы последовательности импульсов, которые позволяют измерять время поперечной релаксации T_2^* и время когерентности T_2 для электронного спина NV центра.
2. Проведен поиск наноалмазов, содержащих оптически активные NV и SiV центры окраски, с минимальными размерами. NV центры были найдены в наноалмазах детонационного синтеза. SiV центры были найдены в наноалмазах синтезированных методом ВДВТ из органических компонент.
3. Реализована очистка и подготовка алмазного материала, позволяющая наблюдать люминесценцию одиночных центров окраски.
4. Разработана методика нанесения наноалмазов на подложки с метками для сопоставления карт люминесценции и топологических карт поверхности образцов для определения размеров наноалмазов, содержащих оптически активные центры.
5. Проведен анализ статистики радиационного распада возбужденного состояния NV центров в детонационных наноалмазах, измерение времен поперечной релаксации и когерентности для электронного спина NV центра. Времена поперечной релаксации T_2^* и когерентности T_2 для электронного спина NV центра составили $0.9 \div 1.3$ мкс и $3 \div 5$ мкс, соответственно. Проведена оценка вероятности нахождения одиночного NV центра в одиночном ДНА, которая составила 0.0015%.
6. Проведен анализ статистики радиационного распада возбужденного состояния SiV центров в наноалмазах, полученных при синтезе из органических компонент методом ВДВТ. Положение бесфоновой линии для SiV центров находится на длине волны 738.06 нм со среднеквадратичным отклонением положения 0.27 нм. Ширина контура бесфоновой линии при комнатной температуре составила 5.9 нм со среднеквадратичным

отклонением 0.8 нм. Проведена оценка вероятности нахождения одиночного SiV центра в одиночном кристалле наноалмазов, полученных при синтезе из органических компонент методом ВДВТ, которая составила 0.53%.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds, Bolshedvorskii S.V., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Shershulin V.A., Javadzade J., Zeleneev A.I., Komrakova S.A., Sorokin V.N., Belobrov P.I., Smolyaninov A.N., Akimov A.V., *Optical Materials Express*, Vol. 7, Issue 11, pp. 4038-4049, (2017)
2. Single Silicon Vacancy Centers in 10 nm Diamonds for Quantum Information Applications, Bolshedvorskii S.V., Zeleneev A.I., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Rubinas O.R., Zhulikov L.A., Pivovarov P.A., Sorokin V.N., Smolyaninov A.N., Kulikova L.F., Garanina A.S., Lyapin S.G., Agafonov V.N., Uzbekov R.E., Davydov V.A., Akimov A.V., *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 2, Issue 8, pp. 4765-4772, (2019)
3. Nanodiamonds with SiV colour centres for quantum technologies, Zeleneev A.I., Bolshedvorskii S.V., Soshenko V.V., Rubinas O.R., Garanina A.S., Lyapin S.G., Agafonov V.N., Uzbekov R.E., Kudryavtsev O.S., Sorokin V.N., Smolyaninov A.N., Davydov V.A., Akimov A.V., *Quantum Electronics*, Vol. 50, Issue 3, pp. 299-304, (2020)

Список литературы

1. Zaitsev A.M. Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, № 19. P. 12909–12922.
2. Schirhagl R. et al. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. Vol. 65, № 1. P. 83–105.
3. Schröder T. et al. Review Article: Quantum Nanophotonics in Diamond // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2016. Vol. 33, № 4. P. 65–83.
4. Nemoto K. et al. Photonic Quantum Networks formed from NV- centers // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № May. P. 1–12.
5. Steinert S. et al. Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4.
6. Lekitsch B. et al. Blueprint for a microwave trapped ion quantum computer // *Sci. Adv.* American Association for the Advancement of Science, 2017. Vol. 3, № 2. P. e1601540.
7. Alchalabi K. et al. Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 2. P. 1–4.
8. Schrade C., Marcus C.M., Gyenis A. Protected Hybrid Superconducting Qubit in an Array of Gate-Tunable Josephson Interferometers // *PRX Quantum*. American Physical Society, 2022. Vol. 3, № 3. P. 1.
9. Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2006. Vol. 203, № 13. P. 3207–3225.
10. Kominis I.K. et al. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer // *Nature*. 2003. Vol. 422, № 6932. P. 596–599.
11. Auzinsh M. et al. Can a Quantum Nondemolition Measurement Improve the Sensitivity of an Atomic Magnetometer? // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, № 17. P. 173002.
12. Larrión B. et al. Photonic Crystal Fiber Temperature Sensor Based on Quantum Dot Nanocoatings // *J. Sensors*. 2009. Vol. 2009. P. 1–6.
13. Kucsko G. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell // *Nature*. 2013. Vol. 500, № 7460. P. 54–58.

14. Nielsen M. a., Chuang I.L. Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition // Cambridge University Press. 2010. 702 p.
15. Kurtsiefer C. et al. Stable solid-state source of single photons // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, № 2. P. 290–293.
16. Robledo L. et al. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register // *Nature*. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 477, № 7366. P. 574–578.
17. Maurer P.C. et al. Room-temperature quantum bit memory exceeding one second // *Science*. 2012. Vol. 336, № 6086. P. 1283–1286.
18. Santori C. et al. Nanophotonics for quantum optics using nitrogen-vacancy centers in diamond // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, № 27. P. 1–12.
19. Wang C. et al. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2006. Vol. 39, № 1. P. 37–41.
20. Turukhin A. V et al. Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 23. P. 448–451.
21. Clark C.D. et al. Silicon defects in diamond // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51, № 23. P. 16681–16688.
22. Dolmatov V.Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76, № 4. P. 339–360.
23. Kruger A. et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // *Carbon N. Y.* 2005. Vol. 43. P. 1722–1730.
24. Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2006. Vol. 203, № 13. P. 3207–3225.
25. Beveratos A. et al. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. 2001. Vol. 64. P. 2–5.
26. Davydov V.A. et al. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures // *Carbon N. Y.* 2004. Vol. 42, № 2. P. 261–269.
27. Davydov V.A. et al. Production of Nano and Microdiamonds with Si – V and N – V Luminescent Centers at High Pressures in Systems Based on Mixtures of Hydrocarbon and Fluorocarbon Compounds // *JETP Lett.* 2014. Vol. 99, № 10. P. 585–589.
28. Rabeau J.R. et al. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical

- vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 13. P. 131926.
29. Davydov V.A. et al. Synergistic Effect of Fluorine and Hydrogen on Processes of Graphite and Diamond Formation from Fluorographite-Naphthalene Mixtures at High Pressures // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2011. Vol. 115, № 43. P. 21000–21008.
 30. Häußler S. et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV – and GeV – color center in diamond // *New J. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 1–9.
 31. Roy C., Hughes S. Influence of Electron-Acoustic-Phonon Scattering on Intensity Power Broadening in a Coherently Driven Quantum-Dot-Cavity System // *Phys. Rev. X.* 2011. Vol. 1, № 2. P. 1–19.
 32. Vlasov I.I. et al. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2014. Vol. 9, № 1. P. 54–58.
 33. Neu E. et al. Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. P. 98–100.
 34. Jahnke K.D. et al. Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2015. Vol. 17, № 4. P. 043011.