

ЗОННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В АЛМАЗЕ С ЦЕНТРАМИ $(MV)^-$ ($M = Si, Ge, Sn$) ИЗ ВЫЧИСЛЕНИЙ *ab initio*

Б. Н. Маврин*

Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2018 г.

Методом *ab initio* вычислены структура, дисперсия электронных зон, парциальные (атомные и орбитальные) плотности электронных состояний и положение уровней примесно-вакансионного кластера $(MV)^-$ ($M = Si, Ge, Sn$) в алмазе. Волновые функции найдены в приближении метода функционала плотности с помощью гибридного обменно-корреляционного функционала, локализованного базисного набора гауссианов и сверхячейки из 192 атомов. Результаты сравниваются с нелегированным алмазом и с экспериментом. Обсуждается зависимость прямой и непрямой энергетической щели от типа кластера. Проведены расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия для идентификации примесных уровней, находящихся в валентной зоне. Обсуждается влияние электрон-электронного взаимодействия на положение примесных уровней. Обнаружен доминирующий вклад *d*-орбиталей в плотность состояний на примесном уровне во всех кластерах.

DOI: 10.1134/S0044451018120052

1. ВВЕДЕНИЕ

Дефекты в алмазе являются перспективными кандидатами для квантовой технологии из-за больших времен спиновой релаксации с возможным применением в квантовой криптографии [1], в квантовых сенсорах [2], в обработке квантовой информации [3] и в квантовой оптике [4].

В частности, парамагнитные центры $(MV)^-$ ($M = Si, Ge, Sn$) привлекли внимание исследователей достаточно интенсивной и узкополосной люминесценцией в видимой области спектра [5–14]. Центры $(MV)^-$ внедрялись ионной имплантацией [5, 7, 10, 11], газофазным осаждением [6, 8, 9] и в условиях высокого давления и высокой температуры [12–14]. Технология синтеза центров в различных условиях подробно рассмотрена в работе [15]. Спектроскопические исследования центров $(MV)^-$ проводились методами фотолюминесценции [5–11, 14] и возбуждения фотолюминесценции (поглощения) [8, 9, 12, 13]. Частоты максимумов в спектрах люминесценции и поглощения практически совпадали, свидетельствуя об отсутствии стоксового сдвига [13]. Было обнаружено, что центры $(MV)^-$ могут быть стабильным источником одиночных фотонов

со слабой спектральной диффузией. Измерены квантовый выход и время распада люминесценции. Максимумы люминесценции находятся в области 738 нм в $(SiV)^-$, 602 нм в $(GeV)^-$ и 619 нм в $(SnV)^-$, т. е. соответственно 1.68 эВ, 2.06 эВ и 2.00 эВ.

Расчеты *ab initio* в приближении функционала плотности также привлекались для исследования электронных и фононных свойств центров $(MV)^-$ в алмазе [9, 10, 13, 16–19]. Расчеты проводились в локализованном базисе ЛКАО [16, 17] и в базисе плоских волн [9, 10, 13, 18, 19] с использованием локальных псевдопотенциалов (LDA [16, 17] и PBE [10, 13]) и гибридного функционала HSE06 [9, 18, 19]. В расчетах центр $(MV)^-$ помещался в сверхячейку, состоящую из 216 атомов [15, 16] или 192 атомов [13] или 512 атомов [9, 10, 18, 19]. Размер ячейки особенно важен в случае заряженного дефекта для ослабления дальнедействующего кулоновского взаимодействия зарядов. В случае алмаза ослаблению взаимодействия способствует большая диэлектрическая проницаемость среды. Как показано в [20], в общем случае это взаимодействие существенно ослабляется, если в расчетах использовать локализованный базис и размеры сверхячейки не менее 10 Å. Применение большой сверхячейки позволяло проводить расчеты только в Γ -точке зоны Бриллюэна [9, 10, 18, 19], поэтому дисперсия электронных зон не исследовалась.

* E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

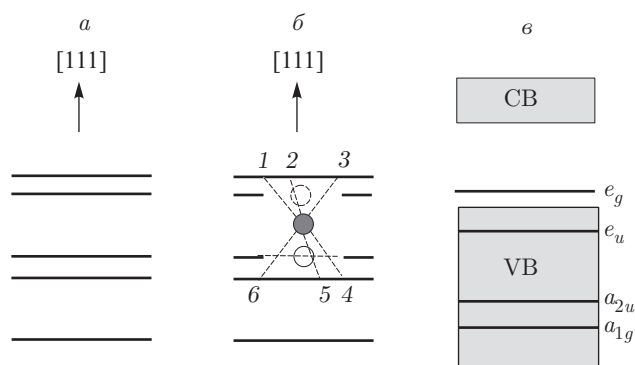


Рис. 1. а) Схематическое расположение слоев углерода перпендикулярно направлению $[111]$ в кубическом алмазе; б) — схема конфигурации расщепленной вакансии в примесно-вакансионном центре $(MV)^-$ (● — атом М после оптимизации структуры $(MV)^-$, ○ — до оптимизации, ○ — вакансия, цифры 1–6 — атомы углерода, ближайшие к атому М); в) энергетическая схема уровней центра $(MV)^-$ (VB — валентная зона и СВ — зона проводимости)

Расчеты *ab initio* показали, что центр $(MV)^-$ образует в алмазе конфигурацию расщепленной вакансии [17], в результате чего атом М смещается на половину дистанции до вакансии (рис. 1) и становится в центре углеродного октаэдра. Таким образом, 6 электронов оборванных связей углерода и 4 sp^3 -электрона атома М образуют орбитали дефекта: $a_{1g} + a_{2u} + e_u + e_g$ [18]. С учетом заряженного дефекта электронные свойства центра $(MV)^-$ определяются конфигурацией из 11 электронов: $a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_u^4 e_g^3$ с незаполненной оболочкой e_g , что позволяет наблюдать в оптических спектрах переходы между уровнями e_u и e_g . Показано [16–18], что уровень e_g в центре $(SiV)^-$ находится в области энергетической щели алмаза, в то время как другие расположены в валентной зоне (рис. 1в). Для определения оптических переходов в центре $(MV)^-$ необходимо найти положение уровня e_u , что было сделано только для центра $(SiV)^-$ [18].

В данной работе с помощью локализованного базиса и гибридного функционала HSE06 вычислены дисперсия электронных зон алмаза с центрами $(MV)^-$, парциальные (атомная и орбитальная) плотности электронных состояний, уровни энергий орбиталей дефекта и определены энергетические щели.

2. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для расчетов с гибридным функционалом HSE06 мы использовали программный пакет CRYSTAL14 [21] и базисные функции, взятые из сайта пакета. Была выбрана сверхячейка из

192 атомов, построенная размножением $4 \times 4 \times 2$ оптимизированной 6-атомной примитивной ячейки алмаза в гексагональных осях (кристалл 3С [22]). Параметры сверхячейки: $a = b = 10.0289 \text{ \AA}$, $c = 12.2825 \text{ \AA}$. В сверхячейке один атом углерода заменялся на атом М (Si, Ge или Sn), а ближайший к нему атом вдоль гексагональной оси z замещался вакансией (рис. 1б). Вакансии добавлялся 1 электрон. Положения атомов оптимизировались с остаточными силами между атомами менее 10^{-2} эВ/\AA . Параметры сверхрешетки оставались фиксированными. Оптимизация проводилась с интегрированием по зоне Бриллюэна с помощью сетки $2 \times 2 \times 2$ для волновых векторов. Для сходимости оптимизации применялся отрицательный сдвиг занятых орбиталей на 0.6 эВ.

Для обнаружения электронных уровней примесно-вакансионного кластера $(MV)^-$, которые находятся в валентной зоне (a_{1g} , a_{2u} , e_u), мы воспользовались в расчете методом включения спин-орбитального взаимодействия для атомов М. Поскольку в пакете учет спин-орбитального взаимодействия невозможен, мы применили пакет ABINIT [23] для исследования влияния спин-орбитального взаимодействия на положения электронных состояний в валентной зоне, используя локальный псевдопотенциал PBE, метод проекционных присоединенных волн (PAW) и для сходимости расширение чисел заполнения на 0.01 Ha. При анализе результатов мы полагали, как и в [9], что волновые функции состояний в валентной зоне, полученные с псевдопотенциалом PBE, аналогичны волновым функциям с HSE06.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После оптимизации положения атомов каждый атом М в примесно-вакансионном кластере $(MV)^-$ был окружен 6 углеродами и расстояния атома М до каждого из углеродов оказались одинаковыми, но зависящими от атома М и заряда центра (табл. 1). Длина связи М–С растет с увеличением ионного радиуса атома М, который равен 1.1, 1.25, 1.45 Å соответственно для атомов Si, Ge, Sn. Заряженный центр $(MV)^-$, по сравнению с нейтральным центром $(MV)^0$, имеет немного меньшую длину связи М–С для всех М. Отметим также, что небольшое сокращение связи наблюдается при расчете с функционалом HSE06, по сравнению с PBE. Расхождение значений длин связей, вычисленных нами и в

Таблица 1. Длины связей (в Å) в примесно-вакансионных кластерах, вычисленные с псевдопотенциалами PBE и HSE06

| | PBE | | | HSE06 | |
|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|
| | (MV) ⁰ | (MV) ⁻ | | (MV) ⁰ | (MV) ⁻ |
| | | Эта работа | [10] | | |
| Si-C | 1.970 | 1.958 | 1.94 | 1.967 | 1.957 |
| Ge-C | 2.010 | 2.001 | 2.05 | 2.009 | 1.998 |
| Sn-C | 2.082 | 2.079 | 2.14 | 2.075 | 2.075 |

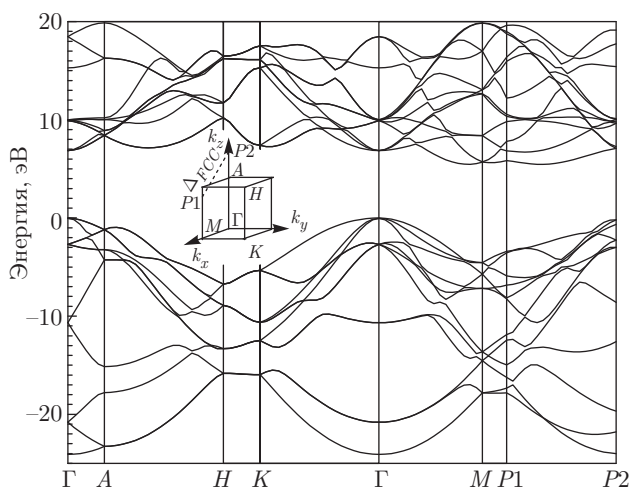


Рис. 2. Зонная структура алмаза в представлении шестиатомной гексагональной примитивной ячейки 3С в симметричных направлениях и в направлении P1–P2, которое является направлением Δ_{FCC} в зоне Бриллюэна гранецентрированной кубической ячейки. Энергия зон дается относительно максимума VB. Вставка: зона Бриллюэна гексагонального кристалла

[10] с псевдопотенциалом PBE, связано с тем, что при оптимизации в [10] использовались только одна Γ -точка в зоне Бриллюэна и другой обменно-корреляционный псевдопотенциал PBE.

Хотя нелегированный алмаз имеет гранецентрированную кубическую решетку, его легирование центром $(MV)^-$ понижает симметрию сверхрешетки до гексагональной. Для сравнения результатов легированного и нелегированного алмаза мы сначала вычислили дисперсию примитивной ячейки нелегированного алмаза в структуре 3С. Известно [24], что в кубической ячейке алмаза максимум валентной зоны находится в Γ_{FCC} -точке, а минимум зоны проводимости лежит вдоль линии Δ_{FCC} (направление Γ_{FCC} – X_{FCC} в кубической зоне Бриллюэна). При

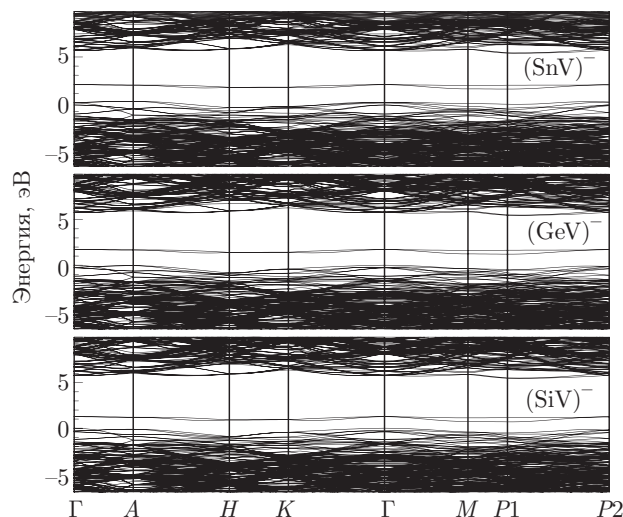


Рис. 3. Дисперсия электронных зон в алмазе, содержащем центры $(MV)^-$ ($M = \text{Si, Ge, Sn}$). На рисунках дисперсия приведена лишь в окрестности энергетической щели алмаза. Обозначения точек зоны Бриллюэна даны на рис. 2. Энергия зон дается относительно максимума VB

выборе гексагональной ячейки алмаза линия Δ_{FCC} проектируется в направление P1–P2 в гексагональной зоне Бриллюэна (рис. 2, вставка) [25]. Координаты точек в этом направлении: P1 – $(1/2, 0, 1/3)$, P2 – $(0, 0, 5/6)$. Точка P1 соответствует точке X_{FCC} , а точка P2 (как и Γ) – точке Γ_{FCC} . На рис. 2 представлена дисперсия электронных ветвей кристалла 3С в симметричных направлениях гексагональной зоны Бриллюэна, а также в направлении P1–P2, где наблюдается минимум зоны проводимости.

В легированном алмазе $(MV)^-$ минимум зоны проводимости остался в том же направлении P1–P2 (рис. 3), но максимум валентной зоны в точке Γ наблюдается только в кристаллах $(\text{SiV})^-$ и $(\text{GeV})^-$, а в кристалле $(\text{SnV})^-$ переместился в точку A гексагональной зоны Бриллюэна. Кроме того, в энергетической щели появилась дополнительная ветвь, отстоящая от валентной зоны в точке Γ на 1.26 эВ, 1.72 эВ, 1.78 эВ соответственно для $M = \text{Si, Ge, Sn}$. Мы относим эту ветвь, как и в предыдущих работах [9, 10, 13, 16–19], к примесному уровню e_g электронной конфигурации дефекта $(MV)^-$. Такое отнесение согласуется со спектром частичной плотности электронных состояний атома M (рис. 4), где наблюдается заметный вклад атома M в плотность состояний на этой ветви. Положение примесного уровня вблизи валентной зоны $(MV)^-$ зависит от размера дефекта: чем больше длина связи M–C, тем выше уровень e_g от валентной зоны. С другой стороны,

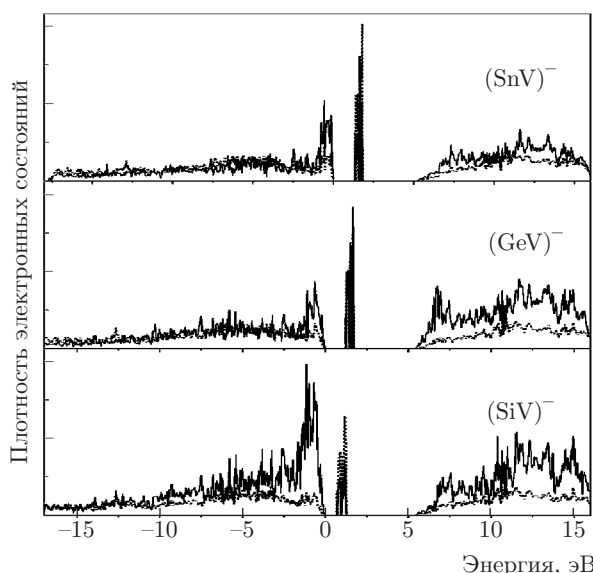


Рис. 4. Плотность электронных состояний: сплошные линии — парциальная плотность для атомов $M = \text{Si, Ge, Sn}$, пунктир — плотность для одного из ближайших углеродов в окружении атома M . Энергия дается относительно максимума VB

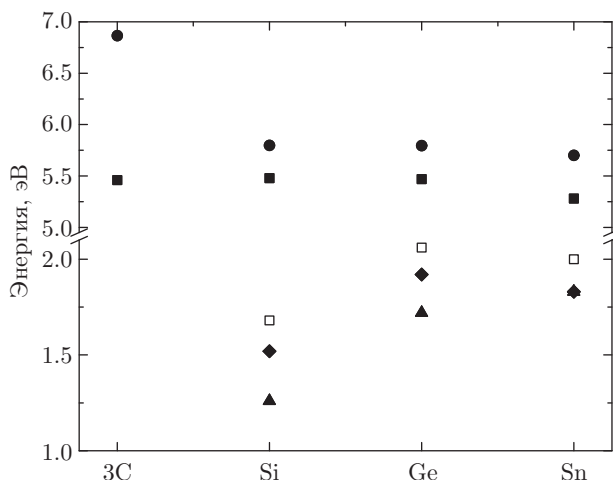


Рис. 5. Зависимость энергетической щели и примесного уровня в щели от атома M в кристаллах $(MV)^-$ и $3C$: ● — прямая щель, ■ — не прямая щель, ▲ — уровень e_g из рис. 2, ◆ — вычисленная разность $e_g - e_u$, □ — эксперимент

чем ближе e_g к валентной зоне, тем сильнее возможна гибридизация примесного уровня с зонными состояниями [26], которая приближает уровень e_g к валентной зоне.

Зонная структура алмаза с примесно-вакансионным кластером (рис. 3) позволяет исследовать зависимость прямой и не прямой энергетических щелей

Таблица 2. Энергии уровней (в эВ) примесно-вакансионного кластера в центре зоны Бриллюэна. Положения уровней a_{1g} , a_{2u} и e_u определялись относительно максимума валентной зоны, а положения уровня e_g взяты из рис. 2

| | a_{1g} | a_{2u} | e_u | e_g | $e_g - e_u$ |
|------------------|----------|----------|-------|-------|-------------|
| $(\text{SiV})^-$ | -2.87 | -1.30 | -0.25 | 1.26 | 1.52 |
| $(\text{GeV})^-$ | -2.81 | -1.28 | -0.20 | 1.72 | 1.92 |
| $(\text{SnV})^-$ | -2.52 | -1.27 | 0.0 | 1.78 | 1.78 |

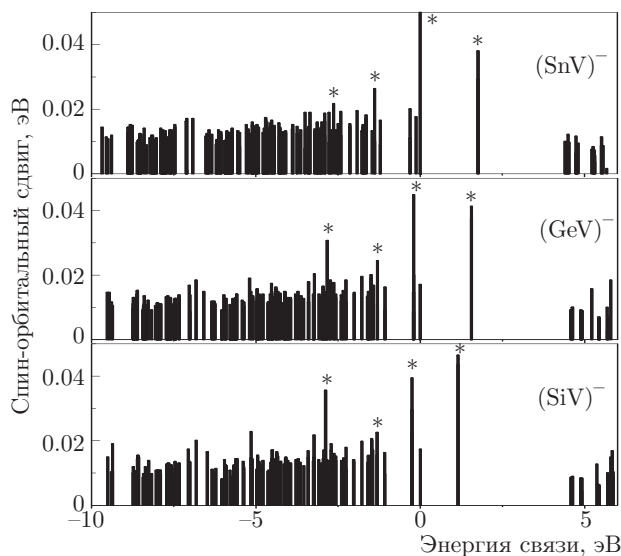


Рис. 6. Спин-орбитальный сдвиг энергетических состояний в валентной зоне кристалла $(MV)^-$ в центре зоны Бриллюэна. Звездочкой помечены состояния примесно-вакансионных центров соответственно $(\text{SiV})^-$, $(\text{GeV})^-$, $(\text{SnV})^-$. Энергия дается относительно максимума VB

от типа кластера и сопоставить с нелегированным алмазом. Прямая щель E_g в кристаллах $(MV)^-$ слабо зависит от типа атома M , но сильно уменьшается по сравнению с нелегированным алмазом (рис. 5). Вероятно, уменьшение E_g обусловлено появлением в зоне проводимости дополнительных ветвей в окрестности точки Γ , связанных с примесно-вакансионным кластером, вклад которых в плотность состояний зоны проводимости виден на рис. 4. Непрямая щель в $(MV)^-$ практически не изменяется по сравнению с нелегированным алмазом (рис. 5).

Из дисперсии электронных зон и парциальной плотности электронных состояний идентифици-

рован лишь уровень e_g примесно-вакансионного кластера $(MV)^-$. Для определения положения других уровней (a_{1g} , a_{2u} , e_u), которые находятся в валентной зоне, мы исследовали влияние спин-орбитального взаимодействия на положение электронных уровней валентной зоны в точке Г. Спин-орбитальное взаимодействие включалось только для атомов М. При учете спин-орбитального взаимодействия происходил сдвиг всех уровней валентной зоны, но, как и ожидалось, он был максимальным для уровней, связанных с примесно-вакансионным кластером $(MV)^-$ (рис. 6). Уровень внутри энергетической щели с большим спин-орбитальным сдвигом относится к уровню e_g . Уровень e_u , как это обсуждалось в случае $(SiV)^-$ [18], оказался очень близок к потолку валентной зоны, причем в $(SnV)^-$ он находится в максимуме валентной зоны. Уровни a_{1g} и a_{2u} расположены в глубине валентной зоны, и их положение слабо зависело от типа атома М (табл. 2). Для оптической спектроскопии наиболее важно положение уровня e_u , с которого происходит перенос электрона на незаполненный уровень e_g в процессе поглощения. Разность энергий между уровнями e_u и e_g должна соответствовать положению спектральных линий в экспериментальных спектрах. Хотя вычисленные разности (табл. 2) коррелируют с положением оптических переходов в эксперименте ($(SiV)^- < (GeV)^- < (SnV)^-$), но они находятся несколько ниже экспериментальных значений, что может быть обусловлено гибридизацией примесных уровней с зонными состояниями валентной зоны, учет которой выходит за рамки метода функционала плотности.

Разложение плотности электронных состояний атома М по орбиталям s , p и d позволяет увидеть характер как состояний валентной зоны и зоны проводимости, так и примесного уровня в кристаллах $(MV)^-$. Как видно на рис. 7, примесные уровни в энергетической щели во всех $(MV)^-$ имеют преимущественный вклад d -орбиталей, в том числе и в примесно-вакансионном кластере $(SiV)^-$, в котором атом Si не имеет занятых d -орбиталей. Вероятно, что такой характер в кристалле $(SiV)^-$ может иметь место в случае гибридизации незанятых d -состояний атома Si с p -состояниями. Действительно, на рис. 7 небольшой вклад d -орбиталей проявляется в области p -состояний в валентной зоне во всех кристаллах $(MV)^-$. В зоне проводимости вклад d -орбиталей существенно увеличивается. Вблизи максимума валентной зоны вклад p -орбиталей доминирующий для всех кристаллов $(MV)^-$.

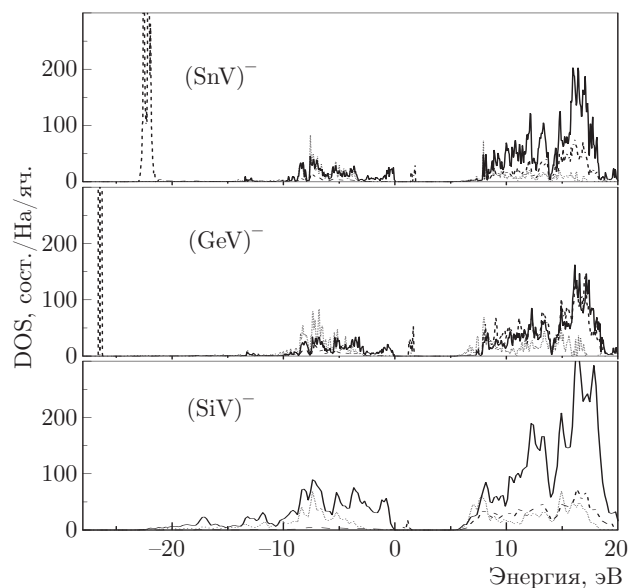


Рис. 7. Орбитальные плотности электронных состояний атомов Si, Ge и Sn в кристаллах $(MV)^-$: пунктир — состояния s , сплошные линии — состояния p , штриховые линии — состояния d . Энергия дается относительно максимума VB

4. ВЫВОДЫ

В этой работе проведены *ab initio*-вычисления структуры, дисперсии электронных зон, частичных (атомных и орбитальных) плотностей электронных состояний и положений уровней примесно-вакансионного кластера $(MV)^-$ ($M = Si, Ge, Sn$) в алмазе. Волновые функции найдены в приближении метода функционала плотности с помощью гибридного обменно-корреляционного функционала HSE06, локализованного базисного набора гауссианов и сверхячейки из 192 атомов. Результаты сравниваются с нелегированным алмазом и с экспериментом. Атом М в кластере образует конфигурацию расщепленной вакансии и окружен ближайшими шестью атомами углерода с равными связями М-С. Длина связи М-С в кластере растет с увеличением ионного радиуса атома М. Из-за появления ветвей в зоне проводимости, связанных с кластером, прямая щель заметно меньше, чем в нелегированном алмазе, хотя непрямая щель практически не изменяется. Учет спин-орбитального взаимодействия в расчетах электронных состояний в валентной зоне позволил найти положения всех примесных уровней, находящихся в валентной зоне. Обсуждается влияние электрон-электронного взаимодействия на положение примесных уровней. Обнаружен доминирующий вклад d -орбиталей в плотность состояний на примесном уровне в щели во всех кластерах, что мо-

жет быть обусловлено малым размером d -орбитали (порядка ионного радиуса примеси), в то время как размеры s - и p -орбиталей значительно больше.

Вычисления выполнены на суперкомпьютере МСЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, and H. Zbinden, Rev. Mod. Phys. **74**, 145 (2002).
2. G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen et al., Nature Mater. **8**, 383 (2009).
3. M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang et al., Science **316**, 1312 (2007).
4. E. Togan, Y. Chu, A. S. Trifonov, L. Jiang et al., Nature **466**, 730 (2010).
5. C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, and B. Burckhard, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 37 (2006).
6. E. Neu, C. Arend, E. Gross et al., Phys. Rev. B **84**, 205211 (2011).
7. C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 036405 (2014).
8. C. Arend, J. N. Becker, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, and C. Becher, Phys. Rev. B **94**, 045203 (2016).
9. S. Häußler, G. Thiering, A. Dietrich et al., New J. Phys. **19**, 063036 (2017).
10. T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi et al., Phys. Rev. Lett. **119**, 253601 (2017).
11. S. D. Tchernij, T. Herzig, J. Forneris et al., ACS Photonics **4**, 2589 (2017).
12. E. A. Ekimov, P. S. Sherin, V. S. Krivobok et al., Phys. Rev. B **97**, 045206 (2018).
13. K. N. Boldyrev, B. N. Mavrin, P. S. Sherin, and M. N. Popova, J. Luminescence **193**, 119 (2018).
14. S. Choi, V. Leong, V. A. Davydov et al., Sci. Rep. (2018).
15. Е. А. Екимов, М. В. Кондрин, УФН **187**, 577 (2017).
16. J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 3041 (1996).
17. J. P. Goss, P. R. Briddon, and M. J. Shaw, Phys. Rev. B **76**, 075204 (2007).
18. A. Gali and J. R. Maze, Phys. Rev. B **88**, 235205 (2013).
19. E. Londero, G. Thiering, A. Gali, and A. Alkauskas, arXiv:1605.02955.
20. C. L. Bailey, L. Liborio, G. Mallia et al., J. Phys.: Conf. Ser. **242**, 012004 (2010).
21. R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba et al., Int. J. Quant. Chem. **114**, 1287 (2014).
22. K. E. Spear, A. W. Phelps, and B. White, J. Mater. Res. **5**, 2277 (1990).
23. X. Gonze, F. Jollet, A. Araujo et al., Comput. Phys. Comm. **205**, 106 (2016).
24. M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollman, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).
25. M. R. Salehpour and S. Satpathy, Phys. Rev. B **41**, 3048 (1990).
26. P. Dahan, V. Fleurov, and K. Kikoin, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 5355 (1997).