

# РАСЧЕТ *ab initio* ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Е. А. Екимов<sup>а</sup>, С. Г. Ляпин<sup>а</sup>, А. А. Разгулов<sup>а,б</sup>, М. В. Кондрин<sup>а\*</sup>

<sup>а</sup> Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
108840, Троицк, Москва, Россия

<sup>б</sup> Московский физико-технический институт  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 мая 2019 г.,  
после переработки 29 мая 2019 г.  
Принята к публикации 30 мая 2019 г.

Оптические центры в алмазе являются возможными кандидатами на роль однофотонных эмиттеров для приложений в квантовых коммуникациях, биологии и медицине. Изучение барической зависимости положения их бесфононных линий поможет глубже понять электронные и структурные свойства оптических центров. Эти исследования также могут быть полезны для тонкой настройки фотонной эмиссии оптических центров в алмазе с помощью приложенных механических напряжений. Полученные в статье результаты расчетов *ab initio* показывают, что зависимость от давления положения бесфононных линий обусловлена перераспределением электронной плотности, в то время как эффекты, связанные с увеличением энергии связи под давлением, оказываются на порядок более слабыми.

DOI: 10.1134/S0044451019110105

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наметился подъем интереса к оптическим центрам в алмазе, обладающим узкими линиями флуоресценции, что связано с их возможными применениями в качестве маркеров в биологии, медицине, микроскопии сверхвысокого разрешения или однофотонных эмиттеров в квантовых вычислениях и криптографии. Синтез наноалмазов из углеводородов с помощью высоких температур и высоких давлений, газофазного химического осаждения и ионной имплантации делают возможным создание индивидуальных наночастиц с единственным центром окраски, которые одновременно химически стабильны и инертны, что делает безопасным их использование *in vivo*. Использование комбинации технологий синтеза в будущем позволит добиться создания оптически связанных фотонных устройств.

Исследования в этой области в основном сфокусированы на дефектах, состоящих из атома примеси и близлежащей вакансии (примесно-вакансионный

комплекс), обладающих практически монохроматической бесфононной линией. Примерами таких центров являются хорошо известный центр азот-вакансия  $NV^- - NV^0$  (как отрицательно заряженный, так и нейтральный [1, 2]), так называемый межвакансионный (split-vacancy) центр  $SiV^-$  [3–9], а также недавно обнаруженные его изоструктурные аналоги  $GeV^-$  [10–13] и  $SnV^-$  [14–17]. Каждый из этих центров обладает как сильными, так и слабыми сторонами, важными для будущих применений. Одна из таких черт — это то, что бесфононная линия находится в красной области видимого света или в близкой инфракрасной области.

Существуют несколько технологически оправданных методов синтеза этих центров. По всей видимости, наиболее универсальной является техника ионной имплантации, которая позволяет внедрить в кристаллическую решетку алмаза атомы примеси произвольно большого атомного радиуса (такие, например, как олово [14, 15]). Однако радиационный ущерб, создаваемый в процессе имплантации, в большинстве случаев приводит к кристаллам плохого оптического качества, что делает их практически бесполезными для оптических приложений. Кристаллы лучшего качества можно получить методами синтеза в условиях высокого давления и вы-

\* E-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

соких температур или методом газофазного осаждения. Однако в этом случае следует учитывать напряжения, оказываемые примесным атомом на решетку алмаза, что во многих случаях делает невозможным сам процесс синтеза. Таким образом, локальные напряжения, вызываемые примесным атомом, также требуют своего теоретического рассмотрения. Возможные методы синтеза подробнее анализировались в недавних обзорах [18–20].

Хотя оптические центры в алмазе исследовались долгое время, оптические сдвиги бесфоновной линии и эволюция вибронного крыла при высоких давлениях в настоящее время остаются недостаточно изученными. В то же время знание барической зависимости оптических свойств однофотонных эмиттеров в алмазе не только может пролить свет на поведение оптических центров в алмазе (таких как изотопические и температурные сдвиги [21–24]), но и вполне может использоваться на практике в будущих приложениях для подстройки частоты излучаемых фотонов. Метод искусственно создаваемых механических напряжений (strain engineering) может использоваться на практике для синтеза оптических центров, ориентированных вдоль определенных кристаллографических направлений [25], или для «настройки» оптических свойств отдельных оптических центров [26–28]. Барический коэффициент также напрямую связывает аномально большое неоднородное уширение бесфоновных линий, иногда наблюдаемое в этих центрах, со случайными напряжениями, создаваемыми в образцах в процессе синтеза [29].

Ранее была экспериментально изучена лишь барическая зависимость центра  $NV^-$  [30,31]. Теоретическое описание этой зависимости приведено в работе [32]. Было обнаружено, что барический коэффициент бесфоновной линии практически совпадает с барическим коэффициентом непрямой щели в алмазе. По всей видимости, этот факт в некоторой степени убедил исследователей в том, что другие оптические центры будут вести себя подобным же образом, что возможно объясняет отсутствие как экспериментальных, так и теоретических работ в этом направлении. Недавние экспериментальные результаты, полученные на центрах  $SiV^-$  и  $GeV^-$  [33–35] (см. рис. 1), демонстрируют достаточно разнородное поведение, что требует более пристального теоретического изучения. В этой статье мы предлагаем вычислительную процедуру, пригодную для описания экспериментальных результатов, наблюдаемых в межвакансионных примесных центрах. Мы считаем, что она может быть применима для описания

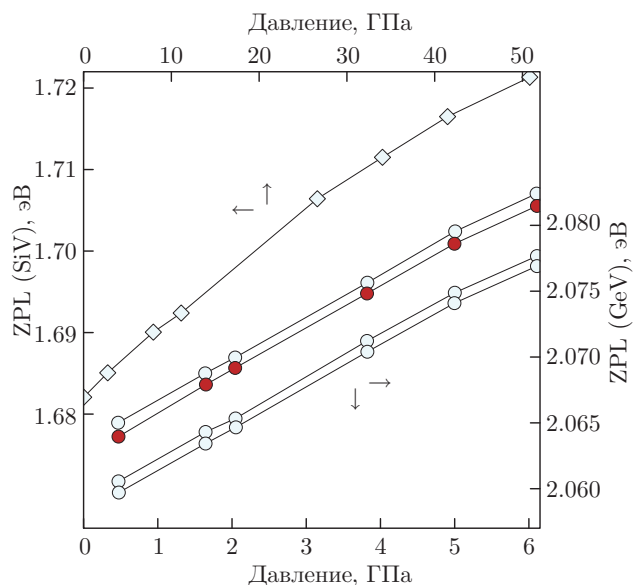


Рис. 1. Экспериментальная барическая зависимость энергии бесфоновной линии (ZPL) в комплексе  $SiV^-$  (ромбы) и индивидуальные компоненты бесфоновной линии в комплексах  $GeV^-$  (кружки, темные кружки обозначают наиболее интенсивную компоненту). Использованы данные из работ [33–35]

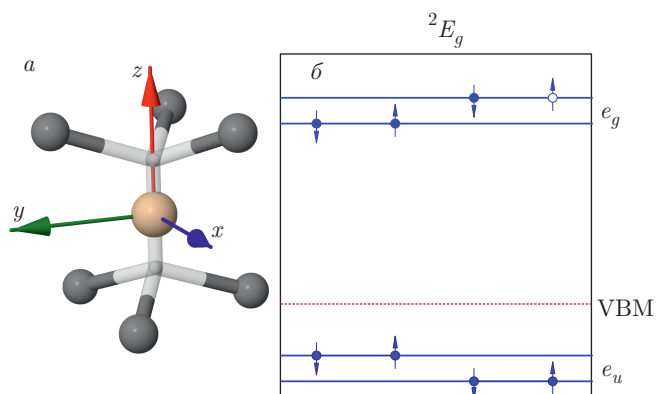
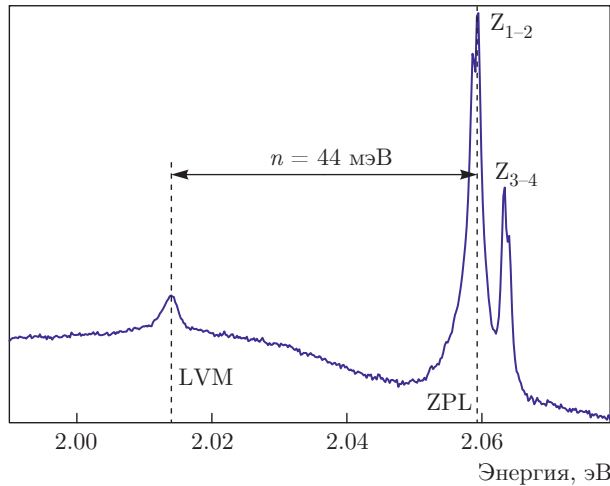


Рис. 2. Схема структуры межвакансионного комплекса (а) и одноэлектронных примесных уровней вблизи максимума валентной зоны (VBM) (б). На рис. б светлый кружок обозначает свободные электронные состояния. Симметрия мультиэлектронной волновой функции приведена возле верхней оси, возле вертикальной оси показаны симметрии одноэлектронных орбиталей Кона–Шэма. На рис. а прозрачные связи обозначают вакантные узлы, серые шары представляют собой углеродные атомы

свойств других оптически активных центров в алмазе.

Кристаллическая структура примесно-вакансионного центра в алмазе может быть представлена



**Рис. 3.** Низкотемпературная полоса люминесценции  $\text{GeV}^-$ -центра при  $T = 10$  К. Показана тонкая структура бесфононной линии (ZPL), состоящая из  $Z_{1-2}$ - и  $Z_{3-4}$ -дублетов, вызванных расщеплением основного и возбужденного электронных состояний. Энергия локальной колебательной моды (LVM) отсчитывается от наиболее интенсивной компоненты бесфононной линии

как примесный атом, расположенный между двумя вакансиями. В NV-центрах положение примесного атома практически перекрывается с одним из вакантных узлов, в то время как в межвакансионных центрах примесный атом располагается практически в середине отрезка, соединяющего две вакансии. Таким образом, два типа центров имеют разную тригональную группу симметрии ( $C_{3v}$  и  $D_{3d}$ , см. рис. 2). Фотолюминесценция в этих центрах вызвана переносом электрона с полностью заполненного примесного уровня на более высокий частично заполненный уровень и последующей релаксацией этого возбужденного состояния.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к сильному расщеплению бесфононной линии (до 260 ГГц в  $\text{SiV}^-$  и 1.1 ТГц в  $\text{GeV}^-$ ). Таким образом, при температурах жидкого азота бесфононная линия наблюдается как квадруплет, превращающийся в дублет при дальнейшем понижении температуры (рис. 3). При достаточно низких температурах также можно наблюдать слабый сателлит, вызванный локальной вибронной модой примесного атома (рис. 3). Появление этой моды обусловлено электрон-фононным взаимодействием колеблющегося примесного атома. Расстояние между бесфононной линией и локальной модой прямо связано с кривизной потенциальной ямы, в которой находится примесный атом. Для примесного

центра с тригональной симметрией можно ожидать появление, по крайней мере, двух локальных колебательных мод: соответствующих колебаниям примесного атома вдоль тригональной оси и в плоскости перпендикулярной ей (соответственно  $Z$ - и  $XY$ -моды, см. рис. 3). Однако предыдущие теоретические исследования межвакансионных центров [36] показали, что только одна из них ( $E_u$  мода, соответствующая осцилляциям вдоль плоскости  $XY$ ) может наблюдаться в фононном крыле.

## 2. МЕТОДЫ

В наших *ab initio*-расчетах был использован пакет QuantumESPRESSO [37]. Примесный центр моделировался с помощью периодической суперячейки состоящей из 83 атомов с  $P\bar{3}$  пространственной группой симметрии. Для вычислений методом функционала плотности был использован обменно-корреляционный функционал (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) с сохраняющими норму псевдопотенциалами для углеродных и примесных атомов с энергией обрезания 70 Ридбергов и энергией обрезания электронной плотности 300 Ридбергов. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована несмещенная  $4 \times 4 \times 2$ -решетка Монкхорста–Пэка (Monkhorst–Pack). В процессе вычислений выполнялась оптимизация положения ионов и размеров ячейки (при фиксированной симметрии и фиксированном давлении) пока остаточная сила на каждый атом не превышала 0.001 Ридбергов/бор и дополнительное механическое напряжение не превышало 0.5 кбар. Затем проводился дополнительный этап вычислений, состоящий в расчете методом гибридного HSE06-функционала (со значениями по умолчанию  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  и  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  соответственно для параметров смешивания и экранировки) энергии электронных состояний при фиксированной геометрии ячейки. Для этих вычислений использовались только значения в центре зоны Бриллюэна. Как было показано ранее [13, 38–40], вычисления с помощью гибридного функционала методом HSE06 дают значения энергий возбуждения, сравнимые с экспериментальными в диапазоне около 0.1 эВ.

Несмотря на ограниченный объем вычислительной суперячейки и дискретность решетки Монкхорста–Пэка, можно показать, что отклонения, вызванные этим обстоятельством, оказываются на порядок меньшими, чем наблюдаемые эффекты. Сходящиеся значения энергии возбуждения, полученные методом PBE-функционала для  $k$ -решеток  $4 \times$

$\times 4 \times 2$  и  $1 \times 1 \times 1$  различались между собой всего на 5 мэВ. Таким образом, это значение оказывается существенно меньшим, чем типичная разница значений энергий возбуждения, полученных методом HSE06, при разных давлениях, которая для разницы давлений в 10 ГПа равна примерно 25 мэВ. Следовательно, различное разбиение зоны Бриллюэна при оптимизации геометрии ячейки и расчете энергии возбуждения не влияет существенным образом на конечный результат. Сравнение же результатов, полученных при нормальном давлении, на 83-атомной и 233-атомной суперячейках показывает сходимость энергии возбуждения в пределах 1 мэВ.

Вибрационные свойства примеси вычислялись путем смещения примесного атома вдоль оси  $Z$  (оси, соединяющей два вакантных узла в межвакансионном центре) или вдоль плоскости, перпендикулярной ей ( $XY$ ), при фиксированных положениях остальных углеродных атомов. В этих вычислениях неявно предполагается, что локальная мода не включает в себя колебания углеродных атомов. Для межвакансионных комплексов это предположение подтверждено экспериментальными данными по изотопическому замещению углеродных и примесных атомов [13, 22, 41]. В то же время мы допускаем, что для более легких атомов, сравнимых по массе с углеродом, таких как азот, это предположение не является хорошо обоснованным. Для расчета энергии локальной моды применялось интегрирование по зоне Бриллюэна только в точке Г. Использование более частой сетки в этих вычислениях не влияло существенно на конечный результат. Однако следует отметить, что соответствие между рассчитанными и экспериментальными энергиями колебаний значительно менее надежно, чем для энергий электронного возбуждения, что, по всей видимости, обусловлено ограниченностью вычислительной суперячейки. Несмотря на то что механические силы в кристаллах являются короткодействующими, в работе [42] было показано, что для аккуратного описания колебательных свойств  $NV^-$ -центра требуется суперячейка, состоящая из 512 атомов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В наших расчетах учитывалось только перераспределение электронной плотности с ростом давления. Другие факторы (которые будут рассматриваться ниже) или малы, или их зависимость от давления является очень слабой, так что они приводят к эффектам на порядок меньшим по величине. Та-

ким образом, наш подход воспроизводит основной тренд и значения барических коэффициентов отрицательно заряженных  $SiV^-$ - и  $GeV^-$ -центров и в целом неплохо повторяет экспериментально полученные значения (см. таблицу). Интересно также отметить, что почти все центры кроме нейтрального  $NV$ -комплекса создают в образцах дополнительное механическое напряжение в алмазной решетке, которое может быть оценено из относительного изменения объема отрелаксировавшей суперячейки по сравнению с решеткой чистого алмаза (см. таблицу).

Нейтральные  $SiV$ - и  $GeV$ -дефекты со значением спина  $S = 1$  обычно наблюдаются с помощью электронного парамагнитного резонанса в образцах, где оптические методы показывают только наличие отрицательно заряженных комплексов [43–45]. Для сравнения с отрицательно заряженными центрами мы также рассчитали электронные и колебательные свойства нейтральных центров (см. таблицу). Непосредственно из этого сравнения можно сделать вывод, что энергия оптического возбуждения слабо зависит от зарядового состояния примесно-вакансионных комплексов. Таким образом, это наблюдение противоречит отождествлению кремниевого примесного центра с бесфононной линией 1.32 эВ с другим зарядовым состоянием  $SiV$ -центра [46]. Вычисления методом функционала плотности с нелокальными поправками (HSE06-метод) предсказывают для межвакансионных комплексов вариацию энергии возбуждения в диапазоне примерно 100 мэВ, что примерно совпадает с экспериментально наблюдаемой разницей в энергиях возбуждения  $NV^0$ - и  $NV^-$ -центров (1.95–2.15 эВ). Разница же между оптическими энергиями возбуждения нейтрального  $SiV$ -центра (1.32 эВ) и отрицательно заряженного (1.68 эВ) находится за пределами этого диапазона, что не может быть объяснено недостатками вычислительных методов. По всей видимости причиной столь большого расхождения является мультидетерминантный (multi-determinant) характер электронной волновой функции  $SiV^0$ -центра, т.е. его волновая функция не описывается единственным слэтеровским детерминантом, что приводит к принципиальной невозможности вычисления методами функционала плотности и необходимости рассмотрения дополнительных членов в обменно-корреляционном функционале (подробнее см. [47]). В частности, мультидетерминантные электронные состояния привлекали к себе внимание применительно к различным зарядовым состояниям  $NV$ -центра [38, 48, 49] и нейтрального  $SiV$ -комплекса [40]. Следует также отметить, что о небольшой раз-

**Таблица.** Положение примесных уровней изученных центров окраски и положение дна зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна по отношению к максимуму валентной зоны

	$P$ , ГПа	$V$ , $\text{\AA}^3$	$I_1$	$I_2$	$E_g$ , эВ	$\Delta E$ , мэВ	$E_{exp}$ , эВ	$E_{exc}$ , эВ	$\gamma$ , мэВ/ГПа	$\gamma'$ , мэВ/ГПа	$\nu$ , мэВ	$Z$ , мэВ	$XY$ , мэВ
NV <sup>0</sup>	0.0	473.45	1.016	3.018	7.296	43.32	2.150	2.002	5.3	2.2		78.50	111.05
	10.0	462.75	1.004	3.059	7.385	46.64		2.055				81.37	113.66
	20.0	453.11	0.997	3.087	7.458			2.090					
NV <sup>-</sup>	0.0	480.62	1.497	3.643	7.286	111.09	1.950	2.146	6.5	5.8	67	78.44	111.09
	10.0	469.46	1.477	3.688	7.375	115.37		2.211				79.24	113.75
	20.0	459.46	1.469	3.730	7.449			2.261					
SiV <sup>0</sup>	0.0	476.74	-0.154	1.473	7.290	13.8	1.32	1.627	1.6		40(?)	46.54	61.13
	10.0	466.03	-0.167	1.476	7.371	14.5		1.643				49.17	63.05
SiV <sup>-</sup>	0.0	483.42	-0.062	1.552	7.112	23.3	1.683	1.614	1.5	1.1	65	50.35	64.04
	10.0	472.28	-0.078	1.551	7.192	21.2		1.629				52.58	65.87
	20.0	462.20	-0.089	1.554	7.264			1.643					
GeV <sup>0</sup>	0.0	479.18	-0.133	1.784	7.274			1.918	3.0			28.63	38.72
	10.0	468.32	-0.152	1.796	7.357			1.948				30.19	39.93
GeV <sup>-</sup>	0.0	485.59	-0.005	1.911	7.098	10.68	2.059	1.916	3.1	3.2	45	30.47	39.47
	5.0	480.29	-0.016	1.916	7.137			1.932				31.10	39.98
	10.0	474.34	-0.025	1.922	7.179	10.74		1.947				31.94	40.59
SnV <sup>0</sup>	0.0	484.16	0.051	1.939	7.190			1.888	3.4			29.01	33.83
	10.0	473.14	0.040	1.962	7.268			1.922				30.13	34.77
SnV <sup>-</sup>	0.0	491.36	0.214	2.081	7.046	8.37	2.005	1.867	3.5	3.5	33	29.43	33.60
	10.0	479.87	0.203	2.105	7.127	7.87		1.902				30.52	34.50

*Примечание.*  $I_1$  — полностью заполненный и  $I_2$  — частично заполненные примесные уровни,  $E_g$  — значение прямой запрещенной зоны,  $\Delta E$  — рассчитанная релаксационная энергия,  $E_{exc} \equiv I_2 - I_1$  и  $E_{exp}$  — рассчитанные и экспериментальные энергии возбуждения,  $\gamma \equiv dE_{exc}/dP$  и  $\gamma'$  — рассчитанный и экспериментальный барический коэффициент бесфононной линии,  $P$  — давление,  $V$  — срелаксировавший объем суперячейки (в чистом алмазе он в 10.5 раз больше объема условной кристаллической ячейки и равен  $476.54 \text{\AA}^3$ ),  $\nu$  — примерное экспериментальное значение кванта колебаний локальной фононной моды,  $Z$  и  $XY$  — частоты колебательных мод примесного атома в тригональной симметрии. Экспериментальные значения энергий бесфононных линий и локальных колебательных мод взяты из работ [2, 14, 15, 19, 55], барических коэффициентов из работ [17, 30, 31, 33–35].

нице между энергиями SiV<sup>-</sup>-центра и однодетерминантного состояния SiV<sup>0</sup>-центра с  $M_S = 1$  ранее сообщалось в работе [40].

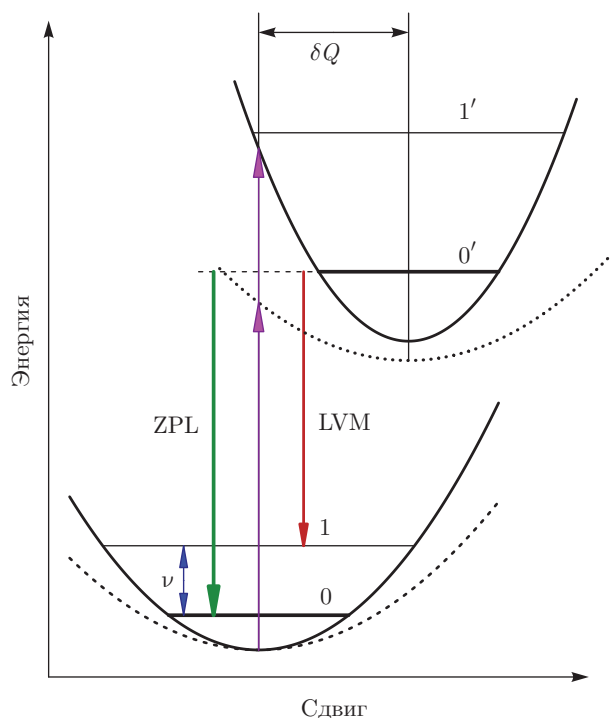
В наших вычислениях не учитывались эффекты, вызванные релаксацией позиций атомов в возбужденном электронном состоянии. Сопутствующая релаксационная энергия, известная как стоков сдвиг, должна вычитаться из энергии вертикального возбуждения, полученной в наших расчетах. Одна-

ко можно продемонстрировать, что релаксационная энергия либо мала (как в межвакансионных комплексах), либо слабо меняется при изменении давления (как в центрах азот-вакансия). Оба эти факта известны из эксперимента и могут быть подтверждены расчетами *ab initio*. В наших расчетах стокова сдвига первоначальная позиция примесного атома в возбужденном электронном состоянии смещалась вдоль плоскости  $XY$  и варьировались



только позиции примесного атома и его ближайших соседей. Малость релаксационной энергии (стоксова сдвига) в SiV- и GeV-комплексах приводит к слабой интенсивности вибронного крыла линии люминесценции. В работе [40] была предложена оценка для стоксова сдвига SiV<sup>-</sup>-центра 30 мэВ (что близко к полученному нами значению 23 мэВ, см. таблицу). Таким образом, вполне правдоподобной выглядит и оценка вклада в барический коэффициент от вариации стоксова сдвига с давлением, которая составляет примерно 2 мэВ на 10 ГПа. Более того, изменение стоксова сдвига на величину, сравнимую с самим стоксовым сдвигом (что для SiV-центра составляет 60 мэВ для изменения давления от 0 до 60 ГПа) должно было бы существенно сказаться на интенсивности бокового крыла линии люминесценции, что, однако, не наблюдалось в экспериментах. Эти соображения применимы и к отрицательно заряженному NV-центру [30], где не было зафиксировано никаких изменений бокового крыла при изменении давления до 8 ГПа. Малость этого вклада в барический коэффициент NV-центра также подтверждается расчетами *ab initio* [32], где этот вклад также оказался существенно меньше самого барического коэффициента бесфононной линии. Кроме того, в работе [32] было показано, что обобщенная координата примесного центра в возбужденном состоянии ( $\delta Q$  на рис. 4) остается неизменной вплоть до очень высоких давлений порядка 100 ГПа. Следовательно, в этом случае барический коэффициент релаксационной энергии главным образом определяется барической зависимостью энергии колебаний.

Экспериментальные данные по барической зависимости локальной колебательной моды могли бы дать уникальную информацию об изменении кривизны потенциальной поверхности примесного центра и относительном вкладе колебательной энергии в бесфононную линию. Однако к настоящему времени экспериментально изучена только вариация с давлением фононного крыла линии люминесценции NV<sup>-</sup>-центра [30]. Следует подчеркнуть, что, строго говоря, эти данные соответствуют изменению антистоксовой компоненты бесфононной линии, обусловленному деформацией потенциальной поверхности в основном электронном состоянии. Обычно предполагается, что стоксова компонента (связанная с потенциальной поверхностью в возбужденном электронном состоянии) примерно такая же или связана с ней мультипликативной константой близкой к единице. Кроме того, из двух возможных мод, обусловленных колебаниями примесного атома, только одна из них дает вклад в фононное крыло линии лю-

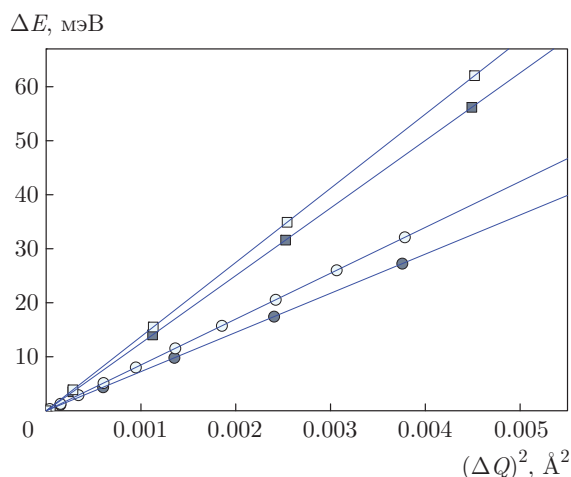


**Рис. 4.** Схематическая картина эволюции потенциальных поверхностей NV<sup>-</sup>-центра согласно расчетам [32]. Толстые сплошные и пунктирные кривые соответствуют энергетическим поверхностям NV<sup>-</sup>-центра соответственно при высоком и низком давлении. Толстые стрелки соответствуют энергиям бесфононной линии (ZPL) и локальной фононной моды (LVM), наблюдаемой в люминесценции. Их разность, обозначенная как  $\nu$ , отвечает энергии локальной моды, приведенной в таблице. Рассчитанные энергии возбуждения обозначены тонкими стрелками. Колебательные уровни энергии примесного атома отмечены числами. Штрих у символа означает величину, имеющую отношение к возбужденному электронному состоянию

минесценции в качестве локальной колебательной моды [24, 36, 42, 50]. В нашей статье мы описываем барическую зависимость обеих колебательных мод, связанных с колебаниями примесного атома вдоль тригональной оси (мода Z в таблице) и в плоскости, нормальной к ней (мода XY в таблице).

Срезы потенциальной поверхности SiV<sup>-</sup>-центра вдоль оси Z и в плоскости, перпендикулярной ей, показаны на рис. 5. Было установлено, что при малых отклонениях от равновесия (сравнимых по энергии с квантом колебаний) потенциальная поверхность близка к гармонической, так что квант колебаний  $\Delta$  может быть получен из коэффициента наклона линий  $k = \delta E / \delta Q^2$  (см. рис. 5) согласно известной формуле (где M — масса примеси)

$$\Delta = \hbar \sqrt{2k/M}. \tag{1}$$



**Рис. 5.** Рассчитанные относительные энергии разных зарядовых состояний SiV-центра в зависимости от смещения примесного атома вдоль оси Z (○) или в плоскости XY (□). Темные и светлые символы обозначают соответственно нейтральное и отрицательно заряженные состояния

В гармоническом приближении нулевой колебательный уровень расположен по энергии на расстоянии  $\Delta/2$  над минимумом потенциальной поверхности дефекта в основном электронном состоянии. Таким образом, изменение  $\Delta$  с давлением также приводит к изменению положения бесфононной линии (энергия которой, в свою очередь, есть разница между нулевыми колебательными уровнями в основном и возбужденном электронных состояниях), однако этот вклад не превышает нескольких мэВ на 10 ГПа. В то же время, сам квант колебаний представляет собой величину меньше 100 мэВ, так что локальная колебательная мода хорошо вписывается в область низкой плотности фононных состояний на фононном спектре алмаза. Благодаря этому обстоятельству и тому факту, что локальная мода представляет собой узкий и острый пик, изменение его положения с ростом давления может быть зарегистрировано экспериментально при условии, что изменение давления будет проводиться с большой дискретностью.

В пределе высоких давлений,  $P > 100$ , как показывают теоретические расчеты [32] применительно к  $NV^-$ -центру, происходит насыщение энергии возбуждения и барическая зависимость кванта колебаний становится основным фактором, ответственным за изменение с давлением энергии бесфононной линии. По всей видимости, такая же тенденция должна наблюдаться и в других примесно-вакансионных комплексах в алмазе. В то же время следует отме-

тить, что в более раннем экспериментальном исследовании [30] не было выявлено никакого изменения кванта колебаний в диапазоне давлений до 10 ГПа, что, в свою очередь, подтверждает наш вывод о малости соответствующего барического коэффициента при умеренных давлениях.

Интересно отметить, что нейтральный SiV-центр выпадает из общего ряда как по значению энергии возбуждения, так и по частоте его локальной колебательной моды (см. таблицу). В таблице значение экспериментально наблюдаемой локальной моды отмечено знаком вопроса, потому что в оригинальной статье появление этого пика было приписано расщеплению бесфононной линии за счет локальных механических напряжений. Однако наблюдаемое расщепление (порядка 40 мэВ) и отношение интенсивностей бесфононной линии и его сателлита слишком велико, чтобы можно было согласиться с таким выводом. Таким образом, как нам кажется, более правдоподобным было бы связать наблюдаемый пик с локальной фононной модой этого кремниевого центра. Однако большая разница в частотах локальной колебательной моды двух кремниевых центров означает сильное различие между ними. Действительно, принимая во внимание уравнение (1), можно сделать вывод о том, что энергия локальной моды меняется как корень квадратный из ее энергии связи  $k$ . Простые соображения, изложенные в работе [51], связывают эту энергию с числом связей между примесным атомом и кристаллической решеткой алмаза. Очевидно, что для центров, различающихся только зарядовым состоянием, отношение числа связей будет равно отношению числа валентных электронов, образующих эти связи. Таким образом, для отрицательно и нейтрально заряженных межвакансионных примесных комплексов это отношение будет примерно равно  $\sqrt{11/10}$ , где 11 и 10 — число электронов, принимающих участие в образовании шести ковалентных связей для двух зарядовых состояний примесного атома и кристаллической решетки. Интересно отметить, что гораздо более точные расчеты *ab initio*, результаты которых приведены в таблице, также воспроизводят этот тренд и разница между частотами локальных мод одного и того же отрицательно заряженного и нейтрального центров близка к величине 5%, предсказываемой приведенными выше грубыми оценками. Таким образом, по всей видимости теоретическое описание SiV<sup>0</sup>-центра, так же как и других нейтральных примесно-вакансионных комплексов, требует более тонких соображений и более тщательного теоретического описания.

#### 4. ВЫВОДЫ

Мы можем заключить, что барическая зависимость бесфононной линии в центрах окраски в алмазе, рассмотренная в настоящей работе, главным образом обусловлена перераспределением электронной плотности под давлением. Соответствующий барический коэффициент зависит от индивидуальных свойств примесного атома (например, числа электронов) и варьируется в диапазоне 1.5–6.5 мэВ/ГПа. Эти значения сравнимы, но все же меньше, чем барические коэффициенты прямой [52] и непрямой [53, 54] щели в алмазе. Было обнаружено, что приведенные аргументы неприменимы к люминесцентной линии с энергией 1.32 эВ, приписываемой нейтральному SiV-центру. Это может указывать как на более сложную природу этого центра (возможно обусловленную мультидетерминантным характером электронной волновой функции этого центра), так и на более сильные спиновые корреляционные эффекты, не учтенные в данном рассмотрении. Мы можем сделать вывод о том, что барические коэффициенты бесфононной линии и локальной колебательной моды предоставляет полезную информацию, которая может быть использована для характеристики примесных центров.

**Финансирование.** Авторы благодарят за поддержку Российский научный фонд (грант № 19-12-00407).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Phys. St. Sol. (a)* **203**, 3207 (2006).
2. M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney et al., *Phys. Rep.* **528**, 1 (2013).
3. V. S. Vavilov, A. A. Gippius, A. M. Zaitsev et al., *Sov. Phys. Semicond.* **14**, 1078 (1980).
4. C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi et al., *Phys. Rev. B* **51**, 16681 (1995).
5. J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3041 (1996).
6. J. P. Goss, P. R. Briddon, M. J. Rayson et al., *Phys. Rev. B* **72**, 035214 (2005).
7. C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 036405 (2014).
8. L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. W. Doherty et al., *Phys. Rev. B* **89**, 235101 (2014).
9. L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. H. Metsch et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 263602 (2014).
10. T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto et al., *Sci. Rep.* **5**, 12882 (2015).
11. Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov et al., *Sci. Rep.* **5**, 14789 (2015).
12. V. G. Ralchenko, V. S. Sedov, A. A. Khomich et al., *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **42**, 165 (2015).
13. E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev et al., *Письма в ЖЭТФ* **102**, 811 (2015).
14. T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 253601 (2017).
15. S. D. Tchernij, T. Herzig, J. Forneris et al., *ACS Photonics* **4**, 2580 (2017).
16. E. Ekimov, S. Lyapin, and M. Kondrin, *Diam. Relat. Mater.* **87**, 223 (2018).
17. Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, and Y. M. Borzdov, *Carbon* **143**, 769 (2019).
18. S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger et al., *New J. Phys.* **13**, 035024 (2011).
19. E. A. Ekimov and M. V. Kondrin, *Physics Uspekhi* **60**, 539 (2017).
20. F. Treussart and I. I. Vlasov, in *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, ed. by J.-C. Arnault, Micro and Nano Technologies, Elsevier (2017), p. 155.
21. E. Neu, C. Hepp, M. Hauschild et al., *New J. Phys.* **15**, 043005 (2013).
22. E. A. Ekimov, V. S. Krivobok, S. G. Lyapin et al., *Phys. Rev. B* **95**, 094113 (2017).
23. V. Sedov, K. Boldyrev, V. Krivobok et al., *Phys. St. Sol. (a)* **214**, 1700198 (2017).
24. E. A. Ekimov, P. S. Sherin, V. S. Krivobok et al., *Phys. Rev. B* **97**, 045206 (2018).
25. T. Karin, S. Dunham, and K.-M. Fu, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 053106 (2014).
26. S. Meesala, Y.-I. Sohn, H. A. Atikian et al., *Strain Coupling of Diamond Nitrogen Vacancy Centers to Nanomechanical Resonators*, in CLEO: 2015, p. FTh3B.4, Optical Society of America (2015).
27. S. Meesala, Y.-I. Sohn, H. A. Atikian et al., *Phys. Rev. Appl.* **5**, 034010 (2016).
28. S. Meesala, Y.-I. Sohn, B. Pingault et al., *Phys. Rev. B* **97**, 205444 (2018).



29. S. A. Grudinkin, N. A. Feoktistov, M. A. Baranov et al., *Nanotechnology* **27**, 395606 (2016).
30. M. Kobayashi and Y. Nisida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 279 (1993).
31. M. W. Doherty, V. V. Struzhkin, D. A. Simpson et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 047601 (2014).
32. B. Deng, R. Q. Zhang, and X. Q. Shi, *Sci. Rep.* **4**, 5144 (2014).
33. И. Ильечев, С. Ляпин, В. Давыдов и др., *Исследование фотолуминесценции SiV-центра в алмазе при высоком давлении*, в сб. *Труды 57 конференции МФТИ Проблемы фундаментальной и прикладной науки в современном информационном обществе*, 24–29 ноября, Москва (2014).
34. А. Разгулов, С. Ляпин, А. Новиков и др., *Исследование фотолуминесценции в алмазах с комплексами германий-вакансия при высоком давлении*, в сб. *Труды 59 конференции МФТИ Проблемы фундаментальной и прикладной науки в физике*, 21–26 ноября, Москва (2016).
35. S. G. Lyarin, A. A. Razgulov, A. P. Novikov et al., *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **9**, 67 (2018).
36. E. Londero, G. M. H. Thiering, L. Razinkovas et al., *Phys. Rev. B* **98**, 035306 (2018).
37. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 395502 (2009).
38. A. Gali, M. Fyta, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **77**, 155206 (2008).
39. A. Gali, E. Janzén, P. Deák et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186404 (2009).
40. A. Gali and J. R. Maze, *Phys. Rev. B* **88**, 235205 (2013).
41. A. Dietrich, K. D. Jahnke, J. M. Binder et al., *New J. Phys.* **16**, 113019 (2014).
42. A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom et al., *New J. Phys.* **16**, 073026 (2014).
43. U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green et al., *Phys. Rev. B* **84**, 245208 (2011).
44. V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov et al., *Phys. St. Sol. (a)* **213**, 2623 (2016).
45. V. A. Nadolinny, A. Y. Komarovskikh, Y. N. Palyanov et al., *J. Struct. Chem.* **57**, 1041 (2016).
46. U. F. S. D’Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, M. E. Newton et al., *Phys. Rev. B* **82**, 155205 (2010).
47. L. Gagliardi, D. G. Truhlar, G. Li Manni et al., *Acc. Chem. Res.* **50** (2017).
48. A. S. Zyubin, A. M. Mebel, M. Hayashi et al., *J. Comp. Chem.* **30**, 119 (2009).
49. J. R. Maze, A. Gali, E. Togan et al., *New J. Phys.* **13**, 025025 (2011).
50. A. Norambuena, S. A. Reyes, J. Mejía-López et al., *Phys. Rev. B* **94**, 134305 (2016).
51. A. M. Zaitsev, *Phys. Rev. B* **61**, 12909 (2000).
52. S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60**, 5404 (1999).
53. I. A. Trojan, M. I. Eremets, M. Y. Korolik et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 282 (1993).
54. A. Onodera, M. Hasegawa, K. Furuno et al., *Phys. Rev. B* **44**, 12176 (1991).
55. B. L. Green, S. Mottishaw, B. G. Breeze et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 096402 (2017).