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

На правах рукописи

Большедворский Степан Викторович

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАНОАЛМАЗАХ И ИХ АГРЕГАТАХ

Специальность 1.3.19 – Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

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

Научный консультант: кандидат физико-математических наук Акимов Алексей Владимирович

Оглавление

Введение				
Глава 1. L	Центры окраски в алмазе			
1.1 Алма	аз13			
1.2 NV I	центры окраски в алмазе 18			
1.2.1	Структура энергетических уровней NV центра			
1.2.2	Структура основного состояния NV центра 24			
1.3 SiV 1	центры окраски в алмазе			
1.3.1	Спектральные свойства SiV центра 30			
1.3.2	Структура энергетических уровней SiV центра 31			
1.4 Выво	оды главы			
Глава 2. М	Летодика проведения экспериментов			
2.1 Дете	сктирование однофотонного излучения			
2.1.1	Статистика однофотонного излучения 35			
2.1.2	Измерение статистики однофотонного излучения			
2.1.3	Конфокальный микроскоп 41			
2.1.4	Аппаратная функция установки и процедура деконволюции			
2.2 Подг	сотовка образцов для исследования45			
2.2.1	Первичная очистка 46			
2.2.2	Химическая обработка наноалмазов 46			
2.2.3	Подготовка подложки перед нанесением наноалмазов 47			
2.2.4	Процесс нанесения наноалмазов 47			
2.3 Выво	оды главы			
Глава 3. N	VV центры в агрегатах детонационных наноалмазов 50			

3.1 Детонационные наноалмазы 50				
3.2 Люминесцентные свойства NV центров в агрегатах детонационных				
наноалмазов				
3.3 Вероятность нахождения NV центра в детонационных наноалмазах 60				
3.4 Свойства электронного спина NV центров окраски в агрегатах				
детонационных наноалмазов				
3.5 Выводы главы 67				
Глава 4. SiV центры в наноалмазах размером около 10 нм 68				
4.1 Наноалмазы из органических компонент				
4.1.1 Синтез наноалмазов из органических компонент				
4.1.2 Исследование кристаллической решетки наноалмазов				
4.1.3 Прямое исследование размеров наноалмазов				
4.2 Свойства SiV центров в ультрамаленьких наноалмазах				
4.3 Вероятность нахождения SiV центра в одиночном наноалмазе				
4.4 Спектральные особенности SiV центров 84				
4.5 Выводы главы				
Заключение				
Благодарности				
Список литературы91				
Список рисунков				
Список таблиц 104				

Введение

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 работы

При бурном развитии физики твердого тела в 20-м веке выделяется область, в которой изучались физические свойства алмазов. Помимо уникальных физикомеханических свойств, алмаз является интересным материалом с точки зрения электронных и квантовых технологий, так как он широкозонный полупроводник. В запрещенной зоне алмаза могут 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 чиптехнологией; 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

5

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 направленна 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 ключевым параметром при взаимодействии наноалмазов, является с метаповерхностями, создании внешних резонаторов, эффективном сборе В излучения. 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.

6

Цели и задачи диссертационной работы

<u>Целью</u> 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 <u>задачи</u>:

- 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.
- 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 временя 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 бесфононной линии SiV центров в наноалмазах, полученных при синтезе из органических компонент методом ВДВТ. Оценить вероятность нахождения одиночного SiV центра в кристалле наноалмаза, 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 наноалмазов и впервые проведено количественное сравнение с NV центрами в наноалмазах, полученных дроблением синтетического алмаза.
- Впервые измерены время поперечной релаксации T₂^{*} и время когерентности T₂ электронного спина в одиночных NV центрах окраски в агрегатах детонационных наноалмазов при комнатной температуре.
- Измерены распределения ширины и положения бесфононной линии спектра люминисценции SiV центров окраски в наноалмазах 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 наноалмазами.

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

Наноалмазы, 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, наноалмазы содержащие SiV центры окраски имеют высокий потенциал использования в качестве биомаркеров, так как разрешение в данном случае определяется размером наноалмаза.

Положения, выносимые на защиту

- При комнатной температуре максимальный световой поток от одиночных NV центов окраски в агрегатах детонационных наноалмазов размером 40÷120 нм в 2.16±0.14 раза больше, чем в наноалмазах таких же размеров, полученных дроблением синтетического алмаза.
- Значения времен поперечной релаксации T₂^{*} и когерентности T₂ электронного спина одиночных NV центров окраски в агрегатах детонационных наноалмазов при комнатной температуре, лежат в диапазонах 0.9÷1.3 мкс и 3÷5 мкс соответственно.
- Положение бесфононной линии в спектре люминесценции SiV центров в наноалмазах, 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.

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.

Апробация работы

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

- «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
- «Investgation 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
- «Investigation of optical properties in ulstrasmall nanodiamonds carring 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 Butning, Single Molecule, and Related Spectroscopies 2018, 6-12 August 2018, Suzdal-Moscow
- «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
- «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

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 рецензируемых научных статьях, индексируемых Web of Science.

- 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)
- 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)
- 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)

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 104 страниц, включая 37 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 97 наименований.

Глава 1. Центры окраски в алмазе

В данной главе будет приведено описание алмаза как материала-платформы для точечных квантовых дефектов, детально разобраны два типа центров окраски в алмазе: центр окраски Азот-Вакансия (NV центр) и Кремний-Вакансия (SiV центр).

1.1 Алмаз

Алмаз является одной из двух кристаллических форм углерода. При нормальных условиях графит является термодинамически стабильной формой углерода, в то время как алмаз метастабилен [21]. При нарушении условий термодинамической стабильности алмаз переходит в графит [21]. Природные алмазы образуются на глубине порядка 200 км под Землей при давлении 70-80 кбар и температурах 1400-1600 °C [22]. Синтез алмаза методом высоких давлений и высоких температур происходит при схожих условиях и был впервые реализован в 1955 году [23]. Так же алмаз является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 5.5 эВ при комнатной температуре и показателем преломления 2.4 [3]. Широкая запрещенная зона делает алмаз полностью прозрачным для длин волн от глубокого ультрафиолета до далекого инфракрасного света. Кубическая гранецентрированная решетка с постоянной решетки 0.357 нм состоит из атомов углерода в состоянии sp³ гибридизации [24]. Каждый атом углерода в структуре алмаза расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома углерода.

Первичная классификация алмазов может осуществляться по следующим параметрам: по способу получения материала, по количеству и типу примесей, по кристаллической структуре, по изотопическому составу.

Классификация по способу получения:

- Природные: алмазы, образовавшиеся в природе, как правило на большой глубине под землей. Добываются из россыпных месторождений и в кимберлитовых трубках [22].
- Синтетические: алмазы, получаемые в результате искусственного процесса, как правило воссоздающего условия, позволяющие атомам углерода переходить из неравновесного состояния в состояние термодинамической стабильности алмаза. Синтетические алмазы также делятся на несколько категорий, соответствующих различным технология синтеза:
 - ВДВТ синтез [25]: метод статического синтеза алмаза при высоком давлении и высоких температурах. Давление и температура находятся в зоне термодинамической стабильности алмаза. Как правило процесс осуществляется с участием металл-катализатора, который при плавлении растворяет углерод, закладываемый в капсулу при росте и позволяет ему перемещаться к затравке алмаза, но которой происходит рост кристалла. Является основным на данный момент времени методом получения синтетических монокристаллических алмазов.
 - Химическое осаждение из газовой фазы [26]: метод получения алмаза, в котором алмаз растет за счет осаждения углерода на алмазную затравку из водород-углеродной газовой смеси.
 - Детонационный синтез [27]: наноалмазы могут быть сформированы при детонации взрывчатки. Образование наноалмазов происходит в фронте взрывной волны, где могут выполнятся условия термодинамической стабильности алмаза. Обычно такой процесс проводится в неокислительной атмосфере, чтобы алмаз не сгорел после образования.

 Ультразвуковая кавитация [28]: способ получения, как правило, алмазов микронного размера из суспензии графита в органическом растворителе при воздействии ультразвуковой кавитации.

Классификация по типу азотных примесей:

- Категория I: алмазный материал содержит количество примесей более 5 м.д. (миллионных долей). Включает следующие 2 подкатегории:
 - Ia: содержит примеси азота с концентрацией более 1000 м.д., примеси концентрируются в пары по 2, либо в группы по 4 атома. Более 90% природных алмазов принадлежат к этой категории.
 - Ib: концентрация азотных примесей порядка 500 м.д., при этом азотные примеси распределены однородно и не образуют кластеры. Большинство алмазов этой категории производится искусственным синтезом. Только 0.1 % природных алмазов относятся к этой категории.
- Категория II: алмазный материал содержит количество примесей менее 5 м.д.. Включает следующие 2 подкатегории:
 - Па: самые чистые алмазы. Концентрация примесей азота в таких алмазах может быть снижена вплоть до 5×10⁻² м.д.
 - IIb: алмазы, содержащие примеси атомов Бора. Таким образом алмаз становится полупроводником р-типа.

Классификация по структуре кристаллической решетки:

 Монокристаллические. Монокристаллические алмазы представляют из себя однородную кристаллическую структуру. Различаются по ориентации кристаллической решетки по отношению к граням алмаза и могут быть однозначно ориентированы плоскостями граней кристалла по отношению к кристаллической решетке, в соответствиями с индексами Миллера. На *Рис. 1* представлены изображения главных кристаллографических осей, соответствующих индексам Миллера: <100>, <110>, <111>.



Рис. 1 Изображения главных кристаллографических плоскостей, соответствующих индексам Миллера (a) <100>, (б) <110>, (в) <111>.

 Поликристаллические. Поликристаллические алмазы могут состоять из множества сросшихся кристаллов различных размеров. Размеры зерен в поликристаллических алмазах могут быть от единиц нанометров до сотен микрометров. Поликристаллические алмазы обычно используют в промышленности как режущий инструмент.

Классификация по изотопическому составу:

- Природные. Алмазы, содержащие число атомов изотопа ¹³С в кристаллической решетке на уровне 1.1%, что соответствует уровню, наблюдаемому в природных алмазах.
- Изотопически модифицированные алмазы. Данный тип алмазов выращивается искусственно, в основном, методом осаждения из газовой фазы и позволяет варьировать изотопический состав атомов углерода и примесей в кристаллической структуре алмаза.

Так же в алмазе существует большое количество дефектов кристаллической решетки, влияющих на цвет кристалла при больших концентрациях [29]. Они образовываются при замещении атома углерода примесным атомом или комплексом атомов. Такие атомные комплексы в кристаллической решетке алмаза могут изменять электронную структуру возле себя и могут быть оптически активными. На данный момент в науке известны более чем 500 типов примесных центров в кристаллической решетке алмаза [1]. Всего лишь небольшое количество из них на данный момент исследованы с точки зрения применений в квантовой оптике.

Таблица 1 содержит список основных характеристик наиболее изученных одиночных центров окраски в алмазе. В частности, положение бесфононной линии (БФЛ), время жизни возбужденного состояния, ширина спектра излучения при комнатной температуре (КТ).

Центр окраски	БФЛ, нм	Макс. Отсчеты,	Время	Ширина
		Млн. отсчетов/с	жизни, нс	спектра при
				КТ, нм
<i>NV</i> ⁻ [15]	637	2.4	10-25	≈100
<i>SiV</i> ⁻ [30]	732-748	4.8	≈1	≈5
NE8 [31]	793-802	0.07	2.1	-
Дефекты с	750-770	3	1-14	4-10
атомом Cr [32]				
GeV [33]	602	0.15	6.6	-

Таблица 1 Характеристики наиболее изученных центров окраски в алмазе.

1.2 NV центры окраски в алмазе

Азот может встать в положение замещения в кристаллической решетке алмаза, заменяя атом углерода, такой дефект обозначается N_s и обычно называется P1 центром [34]. Данный дефект оптически не активен и выступает донором электронов в кристаллической решетке алмаза, поскольку азот имеет 5 электронов, что на 1 больше чем у атома углерода. При связывании атома азота с вакансией в соседнем узле кристаллической решетки образуется NV центр окраски в алмазе.

NV центры окраски в алмазе были впервые идентифицированы в 1965 году, а масштабное изучение оптических свойств ансамблей NV центров проведено Дэйвсом и Хэмером в 1976 году [35]. Однако, интерес к NV центрам окраски феноменально возрос после обнаружения в 1997 году флюоресценции от одиночного центра окраски [36].



Рис. 2 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.

Ось симметрии NV центра проходит по линии, соединяющей вакансию и атом азота, группа симметрии C_{3v} [24]. Атомная структура NV центра изображена на *Рис.* 2. Измененная кристаллическая структура решетки локально изменяет структуру запрещенной зоны алмаза. При наличии дефектного NV центра, в

запрещенной зоне образовывается структура уровней дефекта. Возбужденное состояние энергетически расположено ниже зоны проводимости алмаза, а основное выше валентной. Такая конфигурация формирует стабильную атомоподобную твердотельную систему.

NV центр может находится в одном из трёх зарядовых состояний: NV^+ , NV^0 или NV^- в зависимости от количества электронов захваченных дефектом [37]. NV^+ не обладает фотолюминесценцией и не представляет интереса. В случае нейтрального центра (NV^0) азот имеет 5 электронов, 3 из которых задействованы в химической связи и 2 свободных, а вакансия 3 электрона от соседних атомов углерода. Таким образом, результирующая система из 5-ти электронов обладает спином ¹/₂. Донорами электронов для образования NV^- обычно служат соседствующие атомы азота в кристаллической решетке алмаза [38]. Поскольку в целом система отрицательно заряженного центра обладает 6 электронами, ее результирующий спин равен 1.

Структура уровней NV^0 и NV^- зарядовых состояний NV центра в первом приближении представляет из себя трёхуровневую систему и имеет радиационный переход в видимом спектре. Бесфононная линия излучения NV^0 и NV^- составляет 575 нм и 637 нм соответственно (*Puc. 3*).

При комнатной температуре излучательные переходы сильно связаны с фононами в кристалле, что обуславливает широкий спектр излучения с шириной на полувысоте порядка 100 нм. Так же сильная связь с фононами влечет за собой факт того, что всего лишь 3% излучения NV центра сосредоточено в бесфононной линии излучения, что сохраняется и при криогенных температурах [39]. Радиационные переходы могут быть возбуждены нерезонансным лазерным излучением, обычно используются лазеры в диапазоне длин волн 480-570 нм.



Рис. 3 Спектр люминесценции NV центра при комнатной температуре, бесфононные линии NV⁰ (синий) и NV⁻ (красный) центров на 575 нм и 637 нм соответственно (отмечены звездочками). Спектры нормированы на максимум интенсивности для каждого центра.

Между зарядовыми состояниями NV центра могут быть переходы. Это вызвано процессами ионизации и захватывания электрона NV центром. Предполагается, что перенос электрона индуцируется донором электронов, соответственно акцептором в окрестности дефекта [40]. Так же этот процесс может быть индуцирован излучением накачки, зависеть от ее длины волны и мощности [41].

С точки зрения экспериментального применения в исследованиях интересен NV центр в NV^- зарядовом состоянии. Так как 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 неоговоренно другого.

1.2.1 Структура энергетических уровней NV центра

Как уже обсуждалось, NV центр обладает 6 электронами, в области вакансии находятся 3 валентных электрона от атомов углерода, 2 валентных электрона от атома азота а так же один захваченный у донора. Два из шести электронов могут менять своё состояние, то есть спариваться или распариваться в зависимости от состояния NV центра [24]. Структура энергетических уровней NV центра (*Puc. 4*) состоит из 4-х энергетических уровней.



Рис. 4 Структура энергетических уровней NV центра окраски в алмазе.

Все 4 уровня энергии находятся внутри запрещенной зоны алмаза. Основное состояния NV центра ${}^{3}A_{2}$ является триплетом с расщеплением 2.87 ГГц в отсутствии магнитного поля. Это расщепление обусловлено спин-спиновым взаимодействием и образуется между состоянием с $m_{s} = 0$ и вырожденным в отсутствии магнитного поля дублетом с $m_{s} = \pm 1$. Возбужденное состояние ${}^{3}E$ тоже является триплетным с расщеплением 1.42 ГГц [42].

Между основным и возбужденным триплетными состояниями NV центр имеет два синглетных состояния ${}^{1}E$ и ${}^{1}A_{1}$ с электронным спином 0, соответствующие состоянию, когда все 6 электронов оказываются спаренными. Энергетически состояния ${}^{1}E$ и ${}^{1}A_{1}$ расположенны между триплетными состояниями. Их существование было экспериментально подтверждено наблюдением перехода на длине волны 1046 нм [42]. Обнаружить его очень сложно, так как интенсивность этого радиационного перехода на три порядка меньше, чем перехода в видимом диапазоне.

При нерезонансной накачке NV центра электрон переходит в фононноуширенную верхнюю зону после чего релаксирует, за время равное нескольким пикосекундам. Радиационный переход ${}^{3}A_{2} \leftrightarrow {}^{3}E$ с длинной волны около 637 нм и временем жизни порядка 14 нс является основным наблюдаемым оптическим переходом. Поляризационные измерения при комнатной температуре подтверждают, что NV центр имеет 2 оптически активных дипольных перехода перпендикулярных друг другу. Переходы между уровнями ${}^{3}A_{2} \leftrightarrow {}^{3}E$ происходят преимущественно с сохранением значения проекции электронного спина [43].

Синглетное состояние $^{1}A_{1}$ может быть заселено по средством нерадиационного перехода из возбужденного состояния (*Puc. 4*), при этом имеется зависимость вероятности такого распада от состояния проекции электронного спина [36]. Переход на ¹А₁ происходит преимущественно при ненулевой проекции электронного спина с вероятностью 1/3. Следовательно при оптическом возбуждении состояние NV центра с $m_s = \pm 1$ спустя несколько циклов накачки и спонтанной эмиссии окажется на метастабильном уровне ${}^{1}E$. Время жизни уровня ¹Е составляет 170 нс, что существенно больше чем время жизни возбужденного состояния ${}^{3}E$ и ,соответственно , при заселении уровня ${}^{1}E$ NV центр не будет излучать фотоны в видимом диапазоне и средняя люминесценция NV центра упадёт. Распад с уровня ${}^{3}E$ происходит на основное состояние с магнитным числом $m_s = 0$. Таким образом возможна оптическая поляризация и считывание состояния электронного спина NV центра.

Селективность переходов между мультиплетными подсистемами является основой механизма оптической поляризации и оптического детектирования населенности магнитных подуровней NV центра, за счет эффекта оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР).

Далее подробнее разберем эффект ОДМР. Для этого отдельно рассмотрим переходы NV центра для состояния с $m_s = 0$ и $m_s = \pm 1$. Рассмотрение этих циклов переходов отдельно обусловлена пренебрежимо малой вероятностью обменного спин-орбитального взаимодействия на уровне ³*E*.

Положим, что NV центр находится на уровне ${}^{3}A_{2}$ с проекцией электронного спина $m_{s} = 0$. При возбуждении перехода ${}^{3}A_{2} \leftrightarrow {}^{3}E$ оптическим излучением состояние NV центра будет меняться между уровнями ${}^{3}A_{2}$, ${}^{3}E$, на один поглощенный фотон NV центр будет излучать один фотон люминесценции. Значение проекции электронного спина при этом будет сохранятся ($m_{s} = 0$).

Положим, что NV центр находится на уровне ${}^{3}A_{2}$ с проекцией электронного спина $m_{s} = \pm 1$. При возбуждении перехода ${}^{3}A_{2} \leftrightarrow {}^{3}E$ оптическим излучением NV центр окажется на уровне ${}^{3}E$. Далее с вероятностью 70% он может вернуться на уровень ${}^{3}A_{2}$ с излучением фотона и сохранить проекцию электронного спина $m_{s} = \pm 1$. А также, с вероятностью 30% NV центр может перейти на синглет ${}^{1}A_{1}$, затем на синглет ${}^{1}E$. С синглета ${}^{1}E$ электрон перейдет на уровень ${}^{3}A_{2}$ с проекцией электронного спина $m_{s} = 0$.

Таким образом, после нескольких циклов возбуждения перехода ${}^{3}A_{2} \leftrightarrow {}^{3}E$ NV центр поляризуется в состояние с проекцией электронного спина $m_{s} = 0$, вне зависимости от начального состояния.

Зависимость интенсивности люминесценции NV центра объясняется долгим временем жизни синглета ¹*E* (170 нс) по сравнению с временем жизни возбужденного состояния ³*E* (13 нс). То есть если в процессе возбуждения оптического перехода ³A₂ \leftrightarrow ³*E* NV центр находился в состоянии с $m_s = \pm 1$, то рано или поздно перейдя на синглет ¹*E*, NV центр перестанет поглощать и излучать, что приводит к снижению люминесценции центра до 30%.

1.2.2 Структура основного состояния NV центра

Структура основного состояния ${}^{3}A_{2}$ представлена на *Рис. 5.* NV центр в основном состоянии обладает электронным спином 1 и нулевым орбитальным моментом. Спин-спиновое взаимодействие приводит к расщеплению в нулевом поле D \approx 2.87 ГГц. Вырождение уровней энергии с $m_{s} = \pm 1$ снимается за счёт эффекта Зеемана при приложении внешнего магнитного поля. При малых полях (<100 мТл), спин-спиновое взаимодействие является доминирующим, ось квантования оператора проекции спина будет совпадать с осью симметрии NV центра. Данный факт приводит к тому, что эффект Зеемана будет линейным для проекции магнитного поля на ось NV центра и квадратичным для магнитного поля в ортогональных направлениях.

В структуре основного состояния так же выделяются подуровни, обусловленные взаимодействием с ядром атома ¹⁴N, входящим в состав NV центра. Ядро атома азота имеет спин 1 и ненулевой квадрупольный момент. Таким образом наличие градиента электрического поля в области NV центра приводит к расщеплению ядерных подуровней. Ось квантования ядерных магнитных подуровней совпадает с осью NV центра. Природная концентрация изотопа ¹⁴N составляет 99.6% [44]. Случай NV центра, образованный атомом азота ¹⁵N не будет рассматриваться в данной работе.

Основное состояние описывается следующим Гамильтонианом:

$$H_{tot} = H_s + H_{SI} + H_I, \tag{1}$$

где H_s – определяет взаимодействие только для электронного спина, H_{SI} – определяет взаимодействие электронного спина с ядерным спином азота, H_I – определяет взаимодействие для ядреного спина.

Запишем составные части Гамильтониана по отдельности:

$$\begin{cases} H_{s} = DS_{z}^{2} + E(S_{x}^{2} - S_{y}^{2}) + g_{s}\mu_{B} \vec{B} \cdot \vec{S} \\ H_{SI} = A_{||}S_{z}I_{z} + A_{\perp}(S_{x}I_{x} + S_{y}I_{y}) \\ H_{I} = QI_{z}^{2} - g_{I}\mu_{I} \vec{B} \cdot \vec{I} \end{cases}$$
(2)

Таблица 2 содержит значения членов, входящих в состав Гамильтониана основного состояния NV центра, а также описание и ссылки на работы где они были измерены.

Таблица 2 Константы, определяющие силу взаимодействия в Гамильтониане основного состояния NV центра.

	Описание	Значение, ×h
D	Спин-спиновое взаимодействие	2,87 ГГц [45]
Е	Расщепление, вызванное напряжением в	кГц – МГц [45]
	кристалле	
g_s	g-фактор для электронного спина	2,003 [46]
g_I	g-фактор для ядерного спина азота	0,403 [46]
$A_{ }$	Продольная компонента тензора сверхтонкого	-2,17 МГц [46]
	взаимодействия	
A_{\perp}	Поперечная компонента тензора сверхтонкого	-2,6 МГц [47]
	взаимодействия	
Q	Квадрупольный сдвиг ядерных магнитных	-4,945 МГц [48]
	подуровней	

Подробная диаграмма уровней (*Puc. 5*) содержит тонкую и сверхтонкую структуры. Основное состояние разделено на величину D \approx 2.87 ГГц, вызванное спин-спиновым взаимодействием между неспаренными электронами в NV центре. При построении диаграммы уровней значение E=0, взято в предположении сохранения идеальной C_{3v} симметрии NV центра. Случай несоответствия дефекта C_{3v} симметрии рассмотрен в работах [49,50] и выходит за рамки исследований проводимых в данной работе.



Рис. 5 Структура основного состояния NV центра. Разрешенные магнитодипольные переходы отмечены сплошными стрелками.

В присутствии небольшого осевого магнитного поля $B_z \ll D/g_s \mu_B$, уровни с проекцией электронного спина $m_s = \pm 1$ расходятся на величину $2g_s \mu_B B$ из-за эффекта Зеемана. Так же присутствуют уровни энергии, обусловленные взаимодействием с ядром азота ¹⁴N, уровень с $m_I = 0$ отстоит от уровня с $m_I = \pm 1$ на величины $Q \pm A_{||}$.

Правила отбора для магнитных дипольных переходов между подуровнями: $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Данные переходы могут быть возбуждены переменным магнитным полем перпендикулярным оси симметрии NV центра. Для одиночного NV центра разрешены 6 переходов (*Puc. 5*). Для ансамбля NV центров существует 4 различные ориентации NV центров для которых возможны 24 различных перехода при приложении внешнего магнитного поля. Все сенсоры на основе NV центра обычно работают на методике оптического детектируемого магнитного резонанса. На *Puc. 21*(б) изображен типичный ОДМР сигнал с одиночного NV центра при сканировании микроволновым полем и постоянной накачке зеленым лазером. В магнитном поле уровни с $m_s = \pm 1$ раздвигаются с коэффициентом 2.8 МГц/Гс за счет эффекта Зеемана. При изменении температуры линии двигаются в одну сторону с коэффициентом 77 кГц/°С [13].

При измерении магнитных полей [51] и термометрии [52] измеряется микроволновая частота ОДМР резонанса. Ширина контура резонанса ОДМР, обратно пропорциональна времени поперечной релаксации T_2^* и является одним из параметров определяющих чувствительность сенсоров на базе NV центра. Время поперечной релаксации T_2^* может быть измерено путем измерения скорости затухания сигнала свободной прецессии NV центра [53]. На время поперечной релаксации влияет наличие атомов углерода ¹³С, обладающими ненулевым спином ядра, а так же наличие примесных атомов азота, имеющих ненулевой электронный спин [54].

При измерении переменных магнитных полей обычно прибегают к методики наблюдения спинового эха [55]. Метод спинового эха частично устраняет влияние паразитного магнитного поля, создаваемого примесями в алмазе, и позволяет считывать состояние NV центра в течение времени когерентности T_2 . Поэтому при наличии парамагнитных примесей в алмазе $T_2 > T_2^*$.

Вместе с тем, есть ещё взаимодействие электронного спина NV центра с ядерным спином азота. Существуют методы инициализации и манипулирования ядерным спином, посредством электронного, а также его считывание [34,56,57]. Особенностью ядерного спина является его невероятно длинное время когерентности (более 2 секунд [17]) при комнатной температуре, что является существенным преимуществом при создании сенсоров и дает возможность использовать NV центр для квантовых вычислений.

1.3 SiV центры окраски в алмазе

Открытие SiV центра окраски было сделано в Физическом Институте им. П.Н. Лебедева. В 1980 году Вавилов с соавторами опубликовал наблюдение линии 1.68 эВ при изучении катод-люминесценции с алмазов, выращенных методом осаждения из газовой фазы [58]. Через год они отнесли эту линию к центру окраски, связанному с наличием атомов кремния. В своей работе они имплантировали ионы кремния в чистый алмаз и наблюдали люминесценцию, только области с имплантированным кремнием наблюдали люминесценцию с энергией кванта 1.68 эВ [59]. Авторы обнаружили квадратичную зависимость интенсивности излучения от количества имплантированных ионов. Авторы интерпретировали свои результаты, как необходимость участия двух атомов кремния в образовании дефекта, а также возможную необходимость участия вакансий [59].

Атом кремния может встраиваться в кристаллическую решетку алмаза, при этом кремний достаточно большой и не замещает атом углерода в решетке, а встраивается между её узлов и связывается с 2 вакансиями в соседних узлах [3]. Такая система называется сплит-вакансионной и атом кремния становится «зажат» между вакансиями с двух сторон [30,60]. Полученная конфигурация образует SiV центр окраски. Он относится к группе D_{3d} симметрий [3]. Атомная структура SiV центра изображена на *Puc. 6*.



Рис. 6 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.

SiV центр может находится в 2-х зарядовых состояниях. Теоретические расчеты показывают, что линия 1.68 эВ (738 нм) относится к SiV центру в отрицательном зарядовом состоянии SiV⁻, имеет 1 неспаренный электрон и дублетные линии (S=1/2) [61]. Так же это подтверждается в эксперименте [62]. SiV центр в нейтральном зарядовом состоянии SiV⁰ имеет линию на 1.31 эВ (946 нм) и был идентифицирован как триплет с 2 неспаренными электронами (S=1) [62,63]. Особенностью зарядовых состояний SiV центра является то, что линия на 738 нм SiV⁻ в 23 раза сильнее чем 946 нм SiV⁰ [62]. Переход между зарядовыми состояниями продемонстрирован только для ансамблей SiV центров. В частности, SiV⁻ зарядовое состояние образуется при нагреве выше 800°С [63] и связано с SiV^0 состояние возбужденных электронов. термально захватом может образоваться при фотоионизации ультрафиолетовым излучением с энергией фотона больше запрещенной зоны алмаза и связано с образованием электрондырочных пар и захватом дырки SiV⁻ центром [63].

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.

1.3.1 Спектральные свойства SiV центра

Излучение дефектов в твердом теле отличается от излучения атомов из-за взаимодействия с фононами (так называемое спин-фононное взаимодействие). Вследствие спин-фононного взаимодействия излучение дефекта в твердом теле может быть смещено как в «красную», так и в «синюю» область спектра.

Ранее отмечено, что бесфононная линия SiV центра находится на 738 нм, данное значение было измерено для ансамблей SiV центров и значение для одиночных центров может отличаться. При комнатной температуре ширина бесфононной линии для ансамбля SiV центров обычно составляет 4-8 нм, для одиночных центров стандартное значение около 5 нм [19]. Одной из привлекательных особенностей SiV центра является то, что в бесфононной линии сконцентрировано большая часть излучения центра.

Для оценки величины спин-фононного взаимодействия обычно используют Huang-Rhys фактор S, определенный следующим выражением:

$$e^{-S} = \frac{I_{\mathrm{B}\Phi\Lambda}}{I_{\mathrm{B}\Phi\Lambda} + I_{\Phi\Lambda}},\tag{3}$$

Где $I_{\rm БФЛ}$ – интенсивность сосредоточенная в бесфононной линии спектра, $I_{\Phi \Lambda}$ – интенсивность части спектра уширенной фононами. Huang-Rhys фактор для SiV центра лежит в диапазоне от 0.08 до 0.24 [30,64,65]. Такие низкие значения являются признаком слабого спин-фононного взаимодействия. Фактически бесфононный переход является основным для SiV центра. В нем сосредоточено 70-88% всего излучения центра окраски.

Прежде чем перейти к структуре энергетических уровней SiV центра рассмотрим способы возбуждения центра окраски. В частности, было показано возможность оптической накачки SiV центра источниками с длинами волн в диапазоне от 495 нм до 730 нм [66]. Эффективность накачки растет с приближением к длине волны бесфононного перехода на 738 нм. Характерный спектр люминесценции SiV центра при нерезонансной накачке приведен на *Puc. 7*.



Рис. 7 Нормированные спектры люминесценции SiV центра при комнатной и криогенной температурах. Синие квадраты соответствуют низкотемпературным измерениям, позволяющим разрешить все четыре разрешенных оптических перехода. Красные треугольники соответствуют спектру при комнатной температуре.

Также важно отметить, что время жизни возбужденного состояния у SiV центра лежит в диапазоне от 0.2 нс до 3 нс, что определяет максимальную скорость эмиссии фотонов на уровне 5×10^9 фотонов/сек [30].

1.3.2 Структура энергетических уровней SiV центра

Внутри запрещенной зоны алмаза на 2.05 эВ от зоны проводимости формируется атомоподобная структура энергетических уровней SiV центра (*Puc*. 8) [30,67].

Энергетические уровни как основного, так и возбужденного состояния является дублетами, с расщеплением в 48 ГГц и 242 ГГц соответственно [68]. Это приводит к четырем оптически разрешенным радиационным переходам из возбужденного состояния в основное, которые можно увидеть при криогенной температуре (*Puc. 7*) [30].



Рис. 8 Структура энергетических уровней SiV центра окраски в алмазе.

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 случае SiV центра за счёт узкой бесфононной линии возможна реализация спин-фотонного интерфейса на оптических переходах [69]. Время использование SiV центра в качестве ячейки для квантовой памяти ограничивается на уровне 50 нс ввиду перемешивания уровней в основном состоянии за счет фононов, даже при температуре 4К. Однако, время когерентности можно увеличить до 13 мс при понижении температуры до уровня 100 мК [70].

1.4 Выводы главы

В заключении главы 1 «Центры окраски в алмазе» приведем достоинства и недостатки разобранных центров окраски в алмазе.

NV центры окраски обладают следующими важными свойствами при комнатной температуре:

- Высокая квантовая эффективность люминесценции, то есть вероятность излучить фотон на один фотон накачки составляет почти 100%.
- Обладает оптически детектируемым магнитным резонансом с контрастом до 30%.
- Длительное время когерентности.

Однако, NV центрам так же присущи следующие недостатки:

 Ширина спектра люминесценции порядка 100 нм, что затрудняет использование резонаторов и других узкополосных структур для увеличения светового потока от NV центра.

NV центр окраски является одним из перспективных кандидатов на роль строительного блока для квантовых технологий. А также является одним из лучших кандидатов в сенсорных приложениях, так как может быть использован для внутриклеточных исследований с высокими требованиями к пространственному разрешению. На NV центрах есть возможность построения эффективных сенсоров температуры и магнитного поля.

SiV центры окраски обладают следующими важными свойствами при комнатной температуре:

- В бесфононной линии SiV центра шириной около 5 нм содержится 70-88% всей люминесценции центра.
- Стабильностью положения энергетических уровней центра по отношению к внешним магнитных и электрическим шумам благодаря структурной симметрии центра.

SiV центрам присущи и следующие недостатки:

- Низкая квантовая эффективность центра, так как только в 5% поглощения накачки SiV центра происходит люминесценция.
- Низкое время когерентности, которое ограниченно фононами даже при криогенных температурах.

Несмотря на перечисленные недостатки, SiV центр окраски является одним из перспективных кандидатов на роль строительного блока для квантовых технологий. В частности, при создании эффективных источников одиночных фотонов, так как узкополосная бесфононная линия позволяет использовать резонаторы и фотонно-кристаллические структуры для увеличения скорости излучения SiV центра.

Глава 2. Методика проведения экспериментов

Экспериментальные исследования в рамках диссертационной работы проводились в лаборатории сложных квантовых систем Физического Института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук.

2.1 Детектирование однофотонного излучения

2.1.1 Статистика однофотонного излучения

До 1950 года основной измеряемой величиной в оптических экспериментах была интенсивность и амплитудная интерференция сигнала. Измерялась функция корреляции первого порядка:

$$G_1(r_1, r_2, t_1, t_2) = \langle E(r_1, t_1) E^*(r_2, t_2) \rangle, \tag{4}$$

где $E(r_1, t_1)$ и $E^*(r_2, t_2)$ - значение электрического поля в точках r_1, r_2 в моменты времени t_1, t_2 . Отличия между однофотонным излучением и когерентным в случае измерения функции корреляции первого порядка не проявляются, что видно на рисунке 1.1. Рисунок взят из [71].

В 1954-56 годах Ханбери-Браун и Твисс, используя звездный интерферометр интенсивностей, изучали угловые размеры звезд. В оптическом аналоге интерферометра впервые была измерена функция корреляции сигнала второго порядка:

$$G_2(r_1, r_2, t_1, t_2) = \langle I(r_1, t_1) I^*(r_2, t_2) \rangle,$$
(5)

,где I(ri, ti) интенсивность света в соответствующих точках.

В 1963 году Роем Глаубером [72] для выявления одиночных фотонов была предложена автокорреляционная функция второго порядка $g_2(\tau)$. Она получается из корреляционной функции второго порядка G_2 при $r_1=r_2$, $\tau=t_2-t_1$ и нормировке:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^-(t)\hat{E}^-(t+\tau)\hat{E}^+(t+\tau)\hat{E}^+(t)\rangle}{\langle \hat{E}^-(t)\hat{E}^+(t)\rangle} = \frac{\langle I(t+\tau)I(t)\rangle}{\langle I(t)\rangle^2}$$
(6)

Такая функция описывает вероятность обнаружения фотона в канале до или после очередного обнаружения фотона в зависимости от времени задержки τ . Асимптотика функция автокорреляции второго порядка стремится к 1, то есть $g_2(\tau) \rightarrow 1$ при $\tau \rightarrow \infty$. Фактически это означает, что процесс полностью «теряет память» на больших временных промежутках.



Рис. 9 Результат эксперимента по интерференции излучения на двойной щели. На изображении функция видно, что корреляции первого порядка этом однофотонного излучения соответствует автокорреляционной функции когерентного излучения. а) Интерференция ослабленного до однофотонного б) Интерференция ослабленного уровня когерентного излучения. <u>д</u>о однофотонного уровня когерентного излучение, длительное накопление. в) интерференция когерентного излучения.

Для разных типов излучательных процессов (*Puc. 10*) функция автокорреляции второго порядка имеет разный вид:

 В случае термальных процессов появляется явление группировки фотонов - g₂(0) > g₂(τ). Данное поведение обусловлено наличием сильных флуктуаций интенсивности. Во время всплесков интенсивности фотоны приходят по несколько штук за раз.
- В случае когерентного излучения, а так же в случае независимого излучения g₂(0) = 1. Это характерно для источников с распределением Пуассона для числа фотонов в излучении.
- В случае когда излучение генерируется источником одиночных или нескольких независимых квантовых объектов наблюдается эффект анти-группировки фотонов g₂(0) < g₂(τ). Для испускания следующего фотона системе требуется время на переход в возбужденное состояние. Испущенные таким образом фотоны распространяются с некоторой временной задержкой по отношению друг к другу. Эта задержка связана с временем затухания люминесценции и временем, требуемым для накачки системы в возбужденное состояние.



Рис. 10 Статистика фотонов для различных типов процессов и соответствующая им автокорреляционная функция второго порядка: тепловой источник света с фотонами, испущенными группами при флуктуациях интенсивности, когерентный лазер с пуассоновской статистикой для фотонов, квантовый источник света с строго одиночными фотонами.

В свою очередь функцию автокорреляции второго порядка можно представить для состояний с определённым числом фотонов в следующем виде:

$$g_2(0) = \frac{\langle n(n-1)\rangle}{\langle n\rangle^2},\tag{7}$$

где п-число фотонов. Если излучатель содержит больше одного источника уровень $g_2(0)$ может отличаться от 0. Если излучатель содержит N источников и принимая, что каждый источник излучает в случайный момент времени и является независимым от остальных источников, то число фотонов, излученных таким излучателем будет:

$$|n\rangle = \frac{\alpha}{2^N} \sum_{k=0}^N C_N^k |k\rangle, \qquad (8)$$

Здесь α -вероятность излучить фотон в данный момент времени, C_N^k - биномиальный коэффициент. Данное выражение позволяет найти уровень сигнала функции автокорреляции второго порядка в 0 в зависимости от числа оптически активных NV центров равной интенсивности:

$$g_{2}(0) = \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^{2}} = 2^{N} \frac{\sum_{k=1}^{N} k(k-1)C_{N}^{k}}{\left(\sum_{k=1}^{N} kC_{N}^{k}\right)^{2}} = \frac{N-1}{N}$$

$$N = 1, \ g_{2}(0) = 0$$

$$N = 2, \ g_{2}(0) = \frac{1}{2}$$

$$N = 3, \ g_{2}(0) = \frac{2}{3}$$

$$\dots$$
(9)

При проведении экспериментальных работ обычно присутствует паразитная засветка от экспериментального образца, рассеянный свет от возбуждающего излучения и аппаратные шумы электроники, что в свою очередь при измерении функции автокорреляции второго порядка приводит к отличному от 0 значению $g_2(0)$. Поэтому в дальнейшем мы будем считать излучатель одиночным при соблюдении условия $g_2(0) < 0.5$.

2.1.2 Измерение статистики однофотонного излучения

Экспериментальное определить однофотонное излучение технически непростая задача. Установка должна быть сбалансирована в отношении сигнал/шум и времени жизни возбужденного состояния излучателя по отношению к мертвому времени детектора.

Впервые в 1977 группа Л. Манделя экспериментально наблюдала эффект антигруппировки фотонов [73]. В установке использовался перестраиваемый лазер на красителях, накачивающий атомы натрия. Схема установки приведена на *Рис*. *11* и взята из оригинальной работы.

Авторы работы применили ряд технических приемов, позволивших им измерить статистику прихода фотонов в однофотонном излучении при помощи детектора с мертвым временем гораздо больше времени между приходами фотонов. Идея эксперимента заключается в использовании схемы интерферометра Ханбури-Брауна и Твисса (ХБТ), аппаратуры для счета одиночных фотонов и электронного блока корреляции, работающего в режиме "Старт - Стоп", данные с которого накапливаются и отображаются в виде гистограммы, нормированной на общее количество измерений. Основная техническая проблема заключалась в том, чтобы уменьшить шум от возбуждающего излучения, и добиться того, чтобы в фокусном пятне объектива находился только один излучатель. В качестве излучателя использовались атомы натрия, продуваемые узким пучком в окрестности фокуса. Скоростью продува и концентрацией регулировалось количество атомов, одновременно находящихся в фокусном пятне. А для уменьшения засветки пучок накачки был ортогонален положению съема сигнала с атомов.

Таким образом этот эксперимент явно подтвердил квантование света и наличие однофотонных состояний света. Проведенный эксперимент доказал теоретические гипотезы о поведении одиночной двухуровневой квантовой системы под воздействием резонансного излучения.



Рис. 11 Оригинальное изображение экспериментальной установки по измерению одиночных фотонов. Где Phototube - фотоумножитель, Amp. and Discrim.усилитель и дискриминатор, TDC - временной коррелятор, Scaler - линия задержки*, CAMAC Control - система сбора данных, PDP 11/40 Computer - компьютер, Microscope Objective - объектив микроскопа, Na Atoms - поток атомов натрия, Optical Pre-Pumping Beam - пучок преднакачки, Exciting Beam - пучок накачки.

В настоящее время установки, базирующиеся на интерферометре ХБТ, имеются в большинстве лабораторий, изучающих явления квантовой оптики. На *Puc. 12* изображена общая схема конфокального микроскопа, совмещенного с интерферометром ХБТ для исследования квантовых корреляций света одиночных твердотельных излучателей, построенного в лаборатории. Установка использовалась для выполнения работы, представленной в диссертации.

2.1.3 Конфокальный микроскоп

Принципы конфокальной микроскопии были предложены и разработаны в 60х и 70-х годах прошлого столетия. Одним из ключевых элементов конфокальной микроскопии является апертура в блоке детектирования сигнала, которая позволяет убрать паразитную засветку из всей фокальной плоскости объектива микроскопа. Такая особенность конфокального микроскопа исключительно полезна в задачах при изучении одиночных квантовых систем.



Рис. 12 Схема конфокального микроскопа, использовавшаяся при проведении экспериментальных работ.

Все экспериментальные работы по исследованию свойств центров окраски в наноалмазах проведены на самодельном конфокальном микроскопе (*Puc. 12*).

Установка собрана на базе следующего оборудования:

 Непрерывный лазер Coherent Compass 100, длина волны 532 нм, мощностью 100 мВт.

- Импульсный лазер Pico Quant PDL-800, длинна волны 532 нм, длина импульса 70 пс, частота повторений импульсов до 80 МГц.
- Акусто-оптический модулятор Crystal Technology 3200-126.
- Иммерсионный объектив Nikon Plan Apo TIRF 100X, числовая апертура 1.49.
- Коррелятор Рісо Quant РісоНагр300.
- Лавинные фотодиоды Perkin Elmer SPCM-AQRH-14FC.
- Гальвозеркала Cambridge Technologies.
- Спектрометр Jarrell Ash 82-422 с ПЗС камерой Starlight Express.
- Генератор Stanford Research System SG 384.
- Усилитель Minicercuits ZHL-16-43- S^+ мощностью 16 Вт.
- Модуль LabView.

Принцип работы установки:

Излучение от одного из оптических источников накачки используется для возбуждения оптического перехода в центрах окраски в алмазе. Для получения карты люминесценции с поверхности образца проводится сканирование с помощью гальванозеркала, которое сопряжено с фокальной плоскостью объектива и за счёт изменения угла падения излучения накачки позволяют изменять положение точки сбора сигнала люминесценции. Собранная оптическая система позволяет сканировать области размером порядка 100×100 мкм.

Канал сбора люминесценции в конфокальном микроскопе сопряжен с интерферометром Ханберри-Брауна и Твисса (ХБТ), позволяющий измерять функцию автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$. Интерферометр ХБТ в экспериментальной установке состоит из 2-х каналов, каждый из которых содержит по 2 оптических фильтра (Semrock NF03-532E-25 и Semrock LP02-633RU-25) для фильтрации излучения центров окраски от рассеянного излучения накачки и выделения длинны волны излучения центров окраски. Далее люминесценция в каждом канале микроскопа заводится в одномодовое оптическое волокно (Thorlabs SM800) и поступает на лавинные фотодиоды (Perkin Elmer SPCM-AQRH-14FC). Эффективность сбора люминесценции в экспериментальной

установке составляет порядка 1%. Сигнал с лавинных фотодиодов передается на плату сбора данных NI LabView DAQ-MX и блок измерения временных корреляций Pico Quant PicoHarp300. Данные обрабатываются на персональном компьютере.

Для измерения g₂(т) используется Pico Quant PicoHarp300 в режима работы «Старт-Стоп». В качестве сигнала «Старт» используется сигнал ФД1 (см XXX) в качестве сигнала «Стоп» используется сигнал с ФД2 (см XXX). После прихода сигнала «Старт» запускается таймер, который останавливается при регистрации сигнала в канале «Стоп». При превышении таймером значения 600 нс таймер сбрасывается.

Для измерения времени жизни возбужденного состояния квантовой системы в качестве источника возбуждения используется импульсный лазер Pico Quant PDL-800. Выход лазера SYNC в данном случае подключается к каналу «Старт» в схеме измерения. Сигнал с ФД2 используется в качестве сигнала в канале «Стоп».

Собранная установка позволяет проводить измерения функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$, времени жизни возбужденного состояния, спектров люминесценции, прикладывать к квантовым системам управляющие последовательности импульсов в видимом и СВЧ диапазоне.

2.1.4 Аппаратная функция установки и процедура деконволюции

Одной из проблем при исследовании одиночных квантовых систем, обладающих коротким временем жизни, например, SiV центр окраски (время жизни возбужденного состояния порядка 1 нс) является мёртвое время измерительных приборов в установке, в частности, лавинных фотодетекторов.

Для анализа аппаратной функции установки было проведено следующее измерение: излучение импульсного лазера с частотой повторения 5 МГц и длительностью импульса 70 пс было сфокусировано на золотую маску и измерена функция автокорреляции второго порядка для отраженного света (*Puc. 13*).



Рис. 13 Автокорреляционная функция второго порядка, полученная при измерении излучения от импульсного лазера. Ширина линии на полувысоте составила – 0.7 нс.

Время между импульсами лазера составляет 200 нс и в случае нулевого мертвого времени лавинных фотодетекторов отраженный сигнал должен был быть с шириной равной длительности лазерного импульса. Однако, ввиду конечного временного разрешение системы регистрации фотонов в экспериментальной установке наблюдается сигнал гауссовой формы, заметно шире длительности лазерного импульса [74]. Экспериментальные данные (*Puc. 13*) были аппроксимированы следующей модельной функцией:

$$f(t) = offset + amp \times \frac{e^{-\frac{(t-t_1)^2}{2t_j^2}}}{\sqrt{2pt_j^2}},$$
(10)

где t_j – временное разрешение системы регистрации фотонов. Из аппроксимации экспериментальных данных было установлено, что мертвое время установки составляет 0.7 нс.

Чтобы учесть мертвое время системы детектирования фотонов при анализе экспериментальных данных, производится процедура деконволюции, то есть используется свёртка функции автокорреляции второго порядка и временное разрешение системы регистрации фотонов следующим образом:

$$f(t) = g_2(\tau) \times \frac{e^{-\frac{(t-\tau)^2}{2t_j^2}}}{\sqrt{2pt_j^2}}.$$
 (11)

Данная процедура позволяет снять ограничение на глубину провала функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$, связанного с временным разрешением системы регистрации фотонов. Данная процедура применялась при исследовании свойств SiV центров окраски.

2.2 Подготовка образцов для исследования

В данном разделе описывается процедура подготовки алмазного материала для исследований, включая процесс первичной очистки, пассивации поверхности наноалмазов, нанесение наноалмазов на поверхность покровного стекла с заранее подготовленными метками для возможности корреляции оптических измерений и топологической карты поверхности образца, снятой с помощью атомно-силового микроскопа.

Процесс подготовки раствора наноалмазов перед нанесением на образец включал в себя 2 стадии:

- Первичная очистка
- Химическая обработка (пассивация) поверхности наноалмазов.

Эти стадии оказались необходимыми для подготовки растворов наноалмазов для эффективного нанесения на экспериментальные образцы.

2.2.1 Первичная очистка

Раствор наноалмазов представляет из себя непрозрачную суспензию серого цвета, алмазы в которой имеет тенденцию к выпадению в осадок и агрегации. Также внутри раствора находятся углеродные частицы и грязь, образованные в процессе роста, которые могут затруднять поиск наноалмазов с одиночными центрами окраски. Первичная очистка проводится с целью удаления мелких частичек грязи и примесей из раствора. Для этого пробирка с раствором раскручивается до скорости 7000 об/с в центрифуге, что эквивалентно ускорению 50000 g для частичек в растворе. В итоге наиболее крупные частички алмаза выпадают в осадок в то время, как мелкая грязь и прочие примеси остаются во взвешенном состоянии. Затем верхняя часть раствора удаляется, а к оставшимся алмазам добавляется деионизованная вода, полученная с мощью дистиллятора (Milli-Q). Оставшийся осадок разбивается в ультразвуковой ванне. Данная процедура повторяется до тех пор, пока раствор над осажденными наноалмазами не остается прозрачным, обычно это занимает 3-4 итерации.

2.2.2 Химическая обработка наноалмазов

В качестве второй стадии подготовки растворов наноалмазов перед размещением проводилась химическая обработка поверхности наноалмазов. В работе использовался метод пассивации поверхности наноалмазов карбоксильными (*COOH⁻*) группами, имеющими отрицательный заряд [75]. Отрицательный заряд карбоксильных групп способствует деагрегации частиц в растворе наноалмазов.

Процесс, использовавшийся в эксперименте, состоит из следующих этапов:

• Заменить воду в растворе наноалмазов на смесь концентрированных серной H₂SO₄ и азотной HNO₃ кислот в соотношении 3:1 соответственно.

- Держать пробирку в водной бане при температуре 90 С° в течение 3 дней.
- Заменить раствор кислот на 0.4% раствор NaOH и держать в водной бане при температуре 90 С° в течение 2 часов.
- Заменить раствор NaOH на 0.4% раствор HCl и держать в водной бане при температуре 90 С° в течение 2 часов.
- Заменить раствор HCl на воду.

В результате данной процедуры получается раствор наноалмазов поверхность которых покрыта карбоксильными группами.

2.2.3 Подготовка подложки перед нанесением наноалмазов

В качестве подложки для нанесения наноалмазов перед исследованием использовались предметные стекла Menzel glaser, размером 18 мм × 18 мм и толщиной 170 мкм. Перед процессом нанесения наноалмазов стекла мылось в растворе «Пиранья» (смесь концентрированных серной кислоты H_2SO_4 и перекиси водорода H_2O_2 , взятых в соотношении 3:1) в течении 10 минут при температуре 120 С°. После процедуры кипячения образец промывался в деионизованной воде. Остаточная жидкость удалялась с помощью потока азота. Затем образец помещался в плазма очиститель (Harrick Plasma PDC-002) на 15 минут.

2.2.4 Процесс нанесения наноалмазов

В диссертационной работе образцы с наноалмазами для проведения исследований готовились 2 способами:

- Нанесение капли на подложку и центрифугирование образца
- Вакуумное испарение капли с наноалмазами

Для нанесения наноалмазов на кварцевую подложку методом центрифугирования 10 мкл алмазной суспензии бралось из пробирки с помощью дозатора и наносилось на подготовленную подложку. Затем используя центрифугу (Laurell CZ-650) суспензия наноламзаов равномерно наносилась на поверхность образца. Скорость вращения подложки в центрифуге составляла 2000 об/мин. Таким образом готовились образцы для исследования люминесцентных и спиновых свойств NV центров в агрегатах детонационных наноалмазов.

В случае работы с SiV центрами окраски в наноалмазах, полученных при ВДВТ синтезе из органических компонент для нанесения использовалась методика вакуумного испарения раствора наноалмазов. Метод вакуумного испарения позволяет невелировать «эффект кофейного пятна» [76] и агрегации, связанной с поверхностным натяжением на границе капля-воздух в процессе осаждения наноалмазов. Для этого на очищенный образец (пункт 2.2.3) наносилось 10 мкл суспензии наноалмазов и в камере плазма очистителя (Harrick Plasma PDC-002) включалась откачка воздуха.

При старте процесса откачки воздуха из камеры плазма очистителя и, как следствие, понижения давления начинается интенсивное испарение воды, что в свою очередь приводит к потере каплей своей внутренней энергии.

Уравнения, описывающие баланс этого процесса, выглядят следующим образом:

$$qm_1 - lm_2 = 0 (12)$$

$$m = m_1 + m_2 \tag{13}$$

$$m_1 = \frac{lm}{q+l}, m_2 = \frac{qm}{q+l} \tag{14}$$

Где q=330 кДж/кг, 1=2.5 МДж/кг – удельные теплота кристаллизации и испарения воды, соответственно, m_1 –масса испарившейся воды, m_2 – масса льда. Когда давление и температура воды, образующей каплю, достигает тройной точки воды оставшаяся в центре капли жидкость превращается в лёд. Затем лёд испаряется в вакуум за счёт процесса сублимации, минуя жидкую фазу.

2.3 Выводы главы

В главе 2 «Методика проведения экспериментов» описываются подходы, используемые при проведении экспериментов, изготовлении образцов и обработке данных, необходимых для измерения функции автокорреляции второго порядка, измерения времени жизни возбужденного состояния.

В разделе 2.1 «Детектирование однофотонного излучения» вводятся определения функций автокорреляции первого порядка $G_1(r_1, r_2, t_1, t_2)$ и второго $g_2(\tau)$. Описан процесс измерения функции автокорреляции второго порядка порядка и вид функции в зависимости от типа излучательного процесса. Далее функция автокорреляции второго порядка представляется в виде чисел заполнения, что позволяет определять число квантовых излучателей по глубине провала функции $q_2(0)$. Так же представлен способ экспериментального измерения функции автокорреляции второго порядка и схема экспериментальной установки, которая использовалась при проведении экспериментальных работ ПО исследованию NV и SiV центров в наноалмазов. Приведены результаты измерения функции экспериментальной установки, аппаратной постоянная времени регистрации фотона составила 0.7 нс.

В разделе 2.2 «Подготовка образцов для исследования» описана процедура подготовки алмазного материала (наноалмазов), включающая первичную очистку и химическую пассивацию поверхности наноалмазов. Химическая пассивация поверхности методом нагрева смеси концентрированных серной и азотной кислот позволяет покрыть поверхность наноалмазов карбоксильными группами (*COOH⁻*), что предотвращает существенное слипание частиц в водной суспензии наноалмазов. Так же в данном разделе описаны 2 метода нанесения наноалмазов на поверхность покровных стекол: методом центрифугирования образца и вакуумное испарение капли раствора с наноалмазами.

Глава 3. NV центры в агрегатах детонационных наноалмазов

В данной главе приводится описание исследования люминесцентных и когерентных свойств электронного спина NV центров в детонационных наноалмазах (ДНА).

3.1 Детонационные наноалмазы

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 [77]. При взрыве необходимые для синтеза условия длятся в течение очень короткого промежутка времени – порядка 0.3 мкс, таким образом образующиеся кристаллы ДНА имеют довольно узкое распределение по размерам [77].

Крайне неравновесные условия формирования и очень большие скорости роста кристаллов обуславливают образование алмазных частиц с дефектной структурой, в которой, наряду с вакансиями в кристаллической решетке и разорванными связями, в виде примесей имеются включенные атомы других химических элементов, в частности атомы азота, что является необходимым для формирования NV центров в ДНА [27,78–80].

Частицы ДНА имеют сложное строение и представляют собой большую молекулу, в которой углеродная часть представлена алмазным ядром, окруженным нарушенной углеродной оболочкой. Поверхность ДНА покрыта слоем функциональных групп, связанных с свободными атомами углерода (*Puc. 14*), которые могут быть изменены с помощью обработки поверхности. В частности, в

данной работе используется процесс функционализации ДНА с помощью растворов серной и азотной кислот для формирования СООН⁻ групп на поверхности частиц (пункт 2.2.2).



Рис. 14 Модель структуры частицы детонационного наноалмаза.

В данной работе использовались ДНА полученные в ООО «СКН» (г. Снежинск). Для анализа размеров кристаллов ДНА использовались снимки с электронного микроскопа, работающего на просвет (*Puc. 15*(а)). Всего были измерены диаметры 50 нанокристаллов ДНА. Гистограмма размеров представлена на *Puc. 15*(б). Размеры отдельных частиц ДНА находятся в диапазоне 2-5 нм, медианный диаметр частицы ДНА составил 3.3±0.7 нм.



Рис. 15 (а) Снимок кристаллов ДНА в электронный микроскоп, работающий на просвет. (б) Гистограмма распределения кристаллов ДНА по размерам.

3.2 Люминесцентные свойства NV центров в агрегатах детонационных наноалмазов

После подготовки образца для исследований (пункт 2.2) он устанавливался в конфокальный микроскоп (пункт 2.1.3). Исследование статистики радиационного распада возбужденного состояния и автокорреляционной функции фотонов начиналось с поиска NV центров окраски в алмазе.

Поиск NV центров окраски начинался с анализа карты люминесценции образца с нанесенными ДНА, наблюдаемой в конфокальный микроскоп при сканировании с помощью гальвано-зеркал. ДНА были нанесены на образец с золотой маской. Ориентация меток (крестов) на образце позволяет однозначно идентифицировать положение исследуемых объектов. Карта люминесценции размером 20×20 мкм представлена на *Puc. 18*(а).

Для NV центров окраски в пространственно разрешаемых точках на образце проводились измерения следующих величин: спектр оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в отсутствии магнитного поля (*Puc. 16*), время

спонтанного распада возбужденного состояния квантовой системы (*Puc. 17*(a)) и функция автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ (*Puc. 17*(б)).



Рис. 16 Спектр ОДМР NV центра в отсутствии магнитного поля.

Спектр ОДМР NV центра в отсутствии магнитного поля имеет уникальную отличительную особенность: ярко выраженную линию на частоте около 2.87 ГГц (*Puc. 16*), что соответствует переходу электронного спина NV центра $m_s=0 \rightarrow m_s=\pm 1$ и не зависит от ориентации оси NV центра в кристаллической решетке алмаза. Такое измерение позволяет немедленно идентифицировать NV центр.

Затем для агрегатов, которые, как было обнаружено, содержат NV центры по методу ОДМР, проводились измерения времени распада возбужденного состояния (*Puc. 17*(a)) путем возбуждения NV центров окраски импульсным пикосекундным лазером (длительность импульса 70 пс) и записи сигнала зарегистрированных фотонов.

Так как время жизни NV центра больше длительности импульса накачки, наблюдаемый сигнал имеет экспоненциальную форму. В частности, сигнал состоит из двух экспонент «быстрой» и «медленной». Первая часть сигнала, то есть «быстрая» экспонента соответствует фоновому излучению подложки и является паразитным сигналом. Вторая часть сигнала, то есть «медленная» экспонента обусловлена сигналом спонтанного распада NV центра. Таким образом сигнал

спонтанного распада предпочтительно анализировать в логарифмическом масштабе, где он представляет из себя сумму двух прямых (*Puc. 17*(a)).



Рис. 17 (а) Измерение времени спонтанного распада возбужденного состояния NV центра. (б) Измерение автокорреляционной функции второго порядка g₂(τ).

Для точек, содержащих оптически активные NV центры измерялась функция автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ (*Puc.* 17(б)). Значение функции $g_2(\tau)$ при нулевой задержке определяет количество излучателей в исследуемой точке (пункт 2.1.1). Однако, теоретический уровень $g_2(0)$ может отличаться от экспериментального в ввиду нескольких причин, таких как случайная ориентация NV центра относительно оптической оси конфокального микроскопа, которая определяет эффективность возбуждения и сбора излучения, различное время жизни возбужденного состояния NV центров. Так же на значение $g_2(0)$ может влиять конечное время разрешения приборов и шумы электроники.

После проведения исследований на конфокальном микроскопе для решения задачи измерения размеров наноалмазов с оптически активными NV центрами снимались карты топологии поверхности образца с помощью атомно-силового микроскопа (NTEGRA Spectra-M, кантеливер NT-MDT HA_NC). Карта топологии поверхности приведена на *Puc. 18*(б). Таким образом возможно провести корреляцию между оптически активными NV центрами и объектами, которым они принадлежат.

Было обнаружено, что ДНА образуют агрегаты на поверхности образца. Пример одномерного среза профиля агрегата ДНА, содержащего оптически активные NV центры, представлен на *Puc.* $18(\Gamma)$. В ходе исследования была проведена корреляция для 25 агрегатов, содержащих оптически активные NV центры. В качестве размера агрегата была выбрана высота (*Puc.* $18(\Gamma)$). Гистограмма распределения высот агрегатов приведена на *Puc.* 18(B). Размеры агрегатов лежат в диапазоне от 40 до 120 нм со средним размером 82.4 ± 9.9 нм. Далее в работе размеры агрегатов аппроксимировались шарообразной формой, а высота агрегата принималась за диаметр.

Эффект агрегации определяется взаимодействием между частицами ДНА в растворе, используемом при создании образца для исследований. Взаимодействие между частицами зависит от функциональных групп на поверхности ДНА и от растворителя [81–84]. В частности, использование воды в качестве растворителя способствует образованию стабильных агрегатов из частиц ДНА[82–84].



Рис. 18 (а) Конфокальная карта люминесценции NV центров в агрегатах ДНА (б) Карта топологии поверхности образца, снятая с помощью атомно-силового микроскопа (в) Гистограмма размеров агрегатов детонационных наноалмазов, содержащих оптически активные NV центры. (г) 1D срез профиля карты топологии поверхности образца. Высота h использовалась для определения размера агрегата.

В своей работы мы использовали решение уравнения (9), чтобы определить эффективное число оптически активных NV центров в исследуемой точке:

$$N_{eff} = \frac{1}{1 - g_2(0)} \tag{15}$$

Таким образом можно провести оценку количества числа NV в исследуемой точке зная значение $g_2(0)$. В частности, использовалась следующая таблица соответствия числа NV центров в зависимости от значения $g_2(0)$.

$$g_2(0) < 0.5 : 1 NV$$
 центр
 $0.5 < g_2(0) < 0.67 : 2 NV$ центра
 $0.67 < g_2(0) < 0.75 : 3 NV$ центра
(16)

Используя уравнение (15), статистику времен жизни и значение функции автокорреляции второго порядка $g_2(0)$ для исследованных NV центров в агрегатах ДНА были построены зависимости эффективного числа NV центров N_{eff} от радиуса агрегата ДНА (*Puc. 19*(a)) и зависимость времени жизни от эффективного числа NV центров в агрегате ДНА N_{eff} .



Рис. 19 (а) Зависимость числа NV центров от радиуса агрегата ДНА. Красная кривая демонстрирует кубическую зависимость. (б) Зависимость времени жизни NV центров в агрегатах ДНА от числа NV центров. Красная кривая демонстрирует зависимость типа $a/N_{eff} + b$.

Не смотря на широкое распределение эффективного числа NV центров от радиуса агрегата, видна четкая тенденция к увеличению числа оптически активных NV центров окраски с увеличением размера агрегата. Зависимость N_{eff} может

быть аппроксимирована кубической (*Puc. 19*(a)). Зависимость времени жизни возбужденного состояния NV центров в агрегатах ДНА от эффективного числа NV центров N_{eff} демонстрирует зависимость типа $a/N_{eff} + b$ (*Puc. 19*(б)). Тенденция к уменьшению времени жизни с увеличением числа NV центра может быть связана с увеличением размеров агрегата (*Puc. 19*(a)) для большего числа NV центров и соответственно приближению этого времени к времени жизни NV центра в кристаллическом алмазе.

Далее исследование сосредоточено на агрегатах с одиночными NV центрами окраски, для которых $g_2(\tau) < 0.5$. 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 от 32 агрегатов ДНА, содержащих одиночные NV центры, в точке насыщения и произведено 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.



Рис. 20 (а) Кривые насыщения для одиночных NV центров. Красная кривая соответствует NV центрам в агрегатах ДНА, оранжевая соответствует одиночных NV центрам в кристаллических наноалмазах размером 50 нм; пунктирная синяя линия — это фоновый вклад в обнаруженное излучение. (б) Гистограмма значений интенсивности одиночных NV центров окраски в насыщении; синяя – NV в кристаллических наноалмазах, оранжевая – NV в агрегатах ДНА.

Чтобы найти значение числа собираемых фотонов в насыщении для каждого NV центра, экспериментальные данные числа собираемых фотонов (*Puc. 20*(a)) аппроксимировались по следующей формуле:

$$I = I_s \frac{P}{P + P_s} + \alpha P, \tag{17}$$

Здесь коэффициент а характеризует интенсивность рассеянного света, Р мощность излучения накачки, P_s мощность при которой происходит насыщение люминесценции NV центра и I_s экстраполированное количество отсчетов в насыщении для данного NV центра. На рисунке *Puc. 20*(б) показана гистограмма статистики значения светового потока в насыщении для всех исследуемых NV центров. Было установлено, что одиночные NV в агрегатах ДНА дают значение светового потока в насыщении 2.42±0.71×10⁵ [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±0.05×10⁵ [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 [85] 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.

3.3 Вероятность нахождения NV центра в детонационных наноалмазах

При создании образца использовались подложки с предварительно нанесенными золотыми метками в виде крестов. Метки наносились для возможности корреляции карты люминесценции образца (*Puc. 18*(a)) с картой топологии поверхности образца, полученной с помощью атомно-силового микроскопа (*Puc. 18*(б)). Разрешение для карт топологии по координатам X,Y 80 нм, разрешение по высоте 0.1 нм.

В ходе работы 6 карт топологии поверхности (*Puc. 18* (б)) размером 20 мкм×20 мкм были скоррелированы с картами люминесценции (*Puc. 18*(а)). Всего на 6-ти картах было найдено 178 агрегатов ДНА, включая 25 агрегатов содержащих оптически активные NV центры окраски. Зная уровень g₂(0) и использую формулу (16) было найдено, что 25 агрегатов ДНА содержат 39 NV центров. Размер

одиночного ДНА был взят из прямого измерения размеров с помощью анализа ПЭМ снимков и составляет 3.3 нм.

Следовательно, зная распределение высот агрегатов ДНА, число всех ДНА в агрегатах можно рассчитать по следующей формуле: $N_{\text{ДНА}} = \sum_{i} \left(\frac{H_{i}}{H_{median}}\right)^{3} \times N_{i} \approx 14 \times 10^{3}$, где H_{i} - размер агрегата, N_{i} - агрегатов в этом интервале гистограммы, $H_{median} = 3.3$ нм - медианный размер одного ДНА взятый при прямом измерении с помощью ПЭМ.

С помощью полученных данных можно оценить следующие вероятности:

- Найти агрегат ДНА с по крайней мере одним оптически активным NV центром, как 39/178≈22%.
- Найти одиночный ДНА с одним NV центром окраски 39/(14 × 10³) ≈ 0.0015%.

3.4 Свойства электронного спина NV центров окраски в агрегатах детонационных наноалмазов

Исследование свойств электронного спина одиночных NV центров окраски в агрегатах ДНА начинается с исследования оптически детектируемого магнитного резонанса в отсутствии внешнего магнитного поля (Рис. 16). 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.

В отсутствии магнитного поля линия на 2870 МГц соответствует переходу $m_s = 0 \rightarrow m_s = \pm 1$ (Рис. 5). 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. 5). В дальнейшем мы будем работать с расщеплёнными энергетическими уровнями. Для получения сигнала ОДМР от одиночного NV центра использовалась последовательность управляющих импульсов, изображенная на Рис. 21(а). Накачивающий лазер включен в течение всего цикла измерения. Наблюдаемый в эксперименте сигнал ОДМР (*Puc. 21*(б)) представляет из себя 2 линии соответствующие переходам $m_s = 0 \rightarrow m_s = -1$ и $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$. В качестве сигнала NV центра используется контраст люминесценции C, рассчитанный по следующей формуле:

$$C = 2\frac{S_{ref} - S_{MW}}{S_{ref} + S_{MW}},\tag{18}$$

 S_{MW} – сигнал с лавинного фотодиода, регистрирующего люминесценцию NV центра, полученный при приложении CBЧ поля к NV центру, S_{ref} – сигнал с лавинного фотодиода, полученный после поляризации NV центра лазерным излучением накачки *Puc. 21*(а).



Рис. 21 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала ОДМР. (б) Спектр ОДМР одиночного NV центра в магнитном поле порядка 20 Гс.

Для аппроксимации сигнала ОДМР использовалась функция, представляющая из себя сумму функций Лоренца:

$$F_{ODMR}(f) = \sum_{i} \frac{\alpha}{f_{0i}^2 - f^2},$$
(19)

Здесь f_{0i} – частоты резонансов ОДМР, f – частота, α – параметр модельной функции, включающий знак и величину контраста сигнала NV центра.

Зная значения частот резонансов f_{0i} сигнала ОДМР можно оценить величину проекции внешнего магнитного поля на ось NV центра по следующей формуле:

$$B = \frac{\Delta f}{2g_s \mu_B},\tag{20}$$

где Δf – разница частот положений резонансов ОДМР соответствующих переходам $m_s = 0 \rightarrow m_s = -1$ и $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$, g_s – g-фактор для электронного спина, μ_B – Магнетон Бора.

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 длинной τ_R . Управляющая последовательность импульсов для измерения осцилляций Раби приведена на *Puc. 22*(а).



Рис. 22 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала осцилляций Раби электронного спина NV центра. (б) Осцилляции Раби для одиночного NV центра.

Для аппроксимации сигнала осцилляций Раби (*Puc.* 22(б)) для электронного спина одиночного NV центра использовалась следующая функция:

$$F_{Rabi}(\tau) = ae^{-\frac{\tau}{T_{2Rabi}^{*}}}\cos(\Omega_{Rabi}\tau + \varphi) + b,$$
(21)

где Ω_{Rabi} – частота Раби осцилляций, *a* – амплитуда осцилляций Раби, φ – фаза, T^*_{2Rabi} – характерное время затухания осцилляций Раби, b – уровень сигнала при завершении осцилляций Раби.

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.

Для измерения времени поперечной релаксации электронного спина одиночных NV центров T_2^* в агрегатах ДНА производилось измерения сигнала свободной прецессии электронного спина и последующий анализ. 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 длинной $\pi/2$ для перевода спина в суперпозиционное состояние $\frac{|m_s=0>+|m_s=1>}{\sqrt{2}}$. Затем спин свободно прецессирует в течение времени τ_r . Для считывания состояния электронного спина после свободной прецессии оно проецировалось с помощью приложения $\pi/2$ импульса. Управляющая последовательность импульсов для измерения свободной прецессии приведена на *Puc. 23*(а).



Рис. 23 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала свободной прецессии электронного спина NV центра. (б) Сигнал свободной прецессии электронного спина одиночного NV центра.

Для аппроксимации сигнала свободной прецессии (*Puc. 23* (б)) электронного спина одиночного NV центра использовалась следующая функция:

$$F_{FP}(\tau) = e^{-\frac{\tau}{T_2^*}} \sum_{i=1}^3 a_i \cos(2\pi\Delta_i \tau + \varphi_i),$$
 (22)

где T_2^* – время поперечной релаксации электронного спина NV центра, a_i – амплитуды осцилляции сигнала, соответствующие 3-м сверхтонким компонентам, Δ_i – отстройка каждой из сверхтонких компонент от частоты СВЧ поля накачки, φ_i – фаза сигнала для каждой из сверхтонких компонент.

Анализ сигнала свободной прецессии (*Puc.* 23(б)) 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 и последующий анализ. 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 длинной $\pi/2$ для перевода спина в

суперпозиционное состояние $\frac{|m_s=0>+|m_s=1>}{\sqrt{2}}$. Затем спин свободно прецессирует в течение времени $\tau_e/2$, когда состояние $|m_s = 1 >$ набирает фазу относительно состояния $|m_s = 0 >$, после спин переворачивается с помощью π импульса и спин начинает сокращать фазу состояния $|m_s = 1 >$ относительно состояния $|m_s = 0 >$ в течение времени $\tau_e/2$. Для считывания состояния электронного спина прикладывался $\pi/2$ импульс. Управляющая последовательность импульсов для измерения сигнала спинового Эха приведена на *Puc. 24*(a).



Рис. 24 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала спинового эха электронного спина NV центра. (б) Сигнал спинового эха электронного NV центра.

Для аппроксимации сигнала спинового Эха (*Puc. 24*(б)) электронного спина одиночного NV центра использовалась следующая функция:

$$F_{HE}(\tau) = C e^{-\left(\frac{\tau}{T_2}\right)^{\alpha}},$$
(23)

где T_2 – время когерентности электронного спина NV центра, α – степень скорости спадания сигнала спинового Эха NV центра варьируется в диапазоне [2,4], С – контраст сигнала.

Анализ сигнала спинового Эха (*Puc. 24*(б)) 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.

3.5 Выводы главы

В пункте 3.1 приведен метод синтеза детонационных наноалмазов, особенности структуры и поверхности частиц. Приводятся снимки, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и гистограмма распределения размеров кристаллов детонационных наноалмазов, используемых в данной работе. Размеры частиц лежат в диапазоне 2-5 нм с медианным размером 3.3±0.7 нм.

В пункте 3.2 показано, что световой поток в насыщении от одиночных NV центров в агрегатах ДНА в 2.2±0.9 раза больше, чем от одиночных NV центров в наноалмазах, полученных дроблением.

В пункте 3.3 проведена оценка вероятности обнаружить агрегат ДНА с оптически активными NV центрами ≈ 22% и найти ДНА с одиночным NV центром окраски ≈ 0.0015%.

В пункте 3.4 проведены исследования когерентных свойств электронного спина одиночных NV центров в агрегатах ДНА. Показано, что время поперечной релаксации T_2^* составило 0.95±0.1 мкс. В то время как время когерентности T_2 составило 4.5±0.15 мкс.

Глава 4. SiV центры в наноалмазах размером около 10 нм

В данной главе мы рассмотрим способ синтеза наноалмазов из органических компонент методом высокого давления и высоких температур, в частности для получения наноалмазов размерами около 10 нм затем перейдём к описанию исследования свойств одиночных SiV центров окраски, содержащихся в данных наноалмазах.

4.1 Наноалмазы из органических компонент

В данном разделе подробно описан синтез и свойства кристаллической структуры наноалмазов выращенных из органических компонент методом высокого давления и высоких температур без добавлений металлических катализаторов.

4.1.1 Синтез наноалмазов из органических компонент

Синтез наноалмазов осуществлялся В.А. Давыдовым в Институте Физики Высокого Давления Российской Академии Наук посредством термобарической обработки гомогенных 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) [86,87] с использованием аппарата высокого давления типа «Тороид» (Рис. 25). Фторированный графит в данном случае играл роль фторирующего компонента исходной смеси, понижающего (P, T) параметры образования алмаза в углеводородной системе и способствующий увеличению содержания долей ультранано- и наноразмерных фракций алмаза в продуктах превращения [88].

Тетракис(триметисилил)силан выступал в качестве кремний-содержащего легирующего компонента в ростовой смеси. Прессованные таблетки исходной

смеси (диаметром 5 мм и высотой 3 мм) помещались в графитовый контейнер, который одновременно служил нагревателем аппарата высокого давления.

Синтез алмаза осуществлялся при давлении 8.0 ГПа, температурах 1100-1400°С и с короткими (1-5 сек) временами изотермической выдержки. После охлаждения и разгрузки аппарата высокого давления полученные образцы извлекались из камеры и характеризовались при нормальных условиях методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии.



Рис. 25 Схема получение наноалмазов, содержащих SiV центры. Тетракис(триметисилил)силан с нафталином помещаются в камеру высокого давления, состоящую из: 1- зона реакции, 2 -графитовый нагреватель, 3 катлинитовый контейнер и катлинитовые термоизоляционные диски, 4 наковальни из карбида вольфрама, 5,6 - стальные опорные кольца.

Согласно данным предварительной аттестации образцов, алмаз является основным продуктом превращения исходных ростовых систем. В качестве примеси в образцах могут присутствовать незначительные (1-5%) количества графита и аморфного углерода, промежуточных продуктов превращения, не перешедших в алмаз. На *Рис. 26*(б) представлен спектр комбинационного рассеяния, полученный с материала сразу после процесса синтеза. На котором отчётливо видна линия алмаза на 1330 см⁻¹. Спектр снят с помощью спектрометра Princeton Instruments

TriVista 555 с объективом Olympus BX51, для возбуждения использовался лазер с длинной волны 488 нм.

В полученном материале присутствуют наноалмазы различных размерных фракций (*Puc. 26*(a)). Следует отметить, что размерный фракционный состав алмазных продуктов, т.е. относительное содержание в них ультранано-, нано-, субмикро- (100/1000 нм) и микро- (>1000 нм) размерных фракций алмаза, существенно зависит от состава исходной ростовой смеси, температуры и времени изотермической выдержки. Для получения наиболее мелких люминесцентных алмазов, синтез алмаза в основном осуществлялся в системе, содержащей фторирующий компонент, при температурах близких к температурному порогу начала образования алмаза и минимальных временах изотермической выдержки. Такие условия ограничивают возможности протекания процессов собирательной рекристаллизации образующихся частиц ультранано- и наноразмерных алмазов. В своей совокупности указанные меры способствуют повышению содержания наиболее мелких фракций алмаза в продуктах синтеза. Отметим также, что, учитывая наличие радиального градиента температуры в реакционной зоне аппарата высокого давления с цилиндрическим нагревателем, вследствие которого температура в центре реакционной зоны ниже, чем в зоне контакта со стенками нагревателя, выделение наиболее мелких фракций алмаза наблюдается, как правило, в центре реакционной зоны. Образование же более крупных размерных фракций алмаза происходит в зоне контакта реакционной смеси со стенками нагревателя.



Рис. 26 (а) СЭМ изображение алмазного материала сразу после выращивания. (б) Спектр комбинационного рассеяния, полученный с алмазного материала сразу после роста до процедур очистки и центрифугирования.

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 постадийного 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.

4.1.2 Исследование кристаллической решетки наноалмазов

После процедуры очистки и выделения фракции ультрамаленьких наноалмазов была проведена оценка качества получившегося материала.



Рис. 27 (а) ПЭМ-изображение с высоким разрешением одиночного наноалмаза. (б) рентген дифракционный пик вдоль оси [111] синтезированного алмазного материала, аппроксимированный функцией Лоренца (штриховая кривая).

Для оценки структуры алмазного материала использовался просвечивающий электронный микроскоп. Снимок ПЭМ высокого разрешения представлен на Рис. 27(а). На снимке видно, что исследуемый наноалмаз высокого качества, о чем можно судить по абсолютной периодичности его кристаллической структуры и отсутствию в ней краевых и винтовых дислокаций, а также наличию огранки. Чтобы лучше понимать кристаллическую решетку выращенного алмазного материала, был проделан рентген дифракционный анализ XRD (X-Ray diffraction) высушенной алмазной суспензии. Результаты анализа представлены на Рис. 27(б). Полученный профиль хорошо аппроксимируем функцией Лоренца в области угла дифракции алмаза [111] для определения положения пика и ширины линии. Пик дифракции синтезированных алмазов находится на значении $2\theta = 43,85 \pm 0.01^{\circ}$, с шириной $\gamma = 0.90 \pm 0.01^{\circ}$. Дифракционный пик от синтезированных наноалмазов симметрично уширен, а его максимум слегка смещен относительно пика дифракции от монокристаллического алмаза [111] – 43,91° [89], что является типичным результатом для наноалмазов [89]. Исходя из полученных результатов следует, что кристаллическая структура синтезированных наноалмазов почти идеальна.


Рис. 28 Спектр комбинационного рассеяния наноалмазов после процедуры очистки и центрифугирования.

В продолжении исследования алмазного материала, получившегося после процедуры очистки и центрифугирования снимался спектр комбинационного рассеяния (*Puc. 28*).

Если сравнивать спектры полученные до процедуры очистки (*Puc. 26*(б)) и после (*Puc. 28*), то по исчезновению широких крыльев в комбинационном спектре после процедуры очистки «сырого» алмазного материала, можно судить о присутствии в первоначальном алмазном материале определенного количества не алмазных форм углерода. После процедуры очистки в спектре можно выделить лишь два характерных пика: алмазный пик на 1330 см⁻¹ и пик графитоподобного углерода на 1590 см⁻¹, который соответствует G-полосе, вызванной плоскими колебаниями атомов углерода в графите [89]. По разнице интенсивностей этих пиков можно судить о чистоте финишного алмазного материала: так в нашем случае видно преобладание алмазного углерода sp³ над остальными углеродными фракциями.

Рассмотрим подробнее алмазный пик в спектре комбинационного рассеяния, поскольку по его положению можно судить о качестве кристаллической структуры,

а также оценить средний размер синтезированных алмазов, исходя из теории пространственной локализации фононов.



Рис. 29 (а) Пик комбинационного рассеяния алмазного материала, полученный для алмазного материала сразу после процесса синтеза. Профиль аппроксимирован функцией Лоренца, узкая линии соответствует положению пика, определенного из аппроксимации. (б) Пик комбинационного рассеяния алмаза для наноалмазов после процедуры очистки и центрифугирования. Профиль аппроксимирован функцией Лоренца, узкая линии соответствует положению пика, определенного из аппроксимации.

Алмазная линия в спектре комбинационного рассеяния для алмазного материала, полученным сразу после процесса синтеза (*Puc. 29*(а)) и после процедуры очистки и центрифугирования (*Puc. 29*(б)) были аппроксимированы функцией Лоренца, чтобы найти положение линии комбинационного рассеяние алмаза: $v_1 = 1330.26 \pm 0.35$ см⁻¹ с шириной на полувысоте $\Gamma_1 = 5.3 \pm 0.6$ см⁻¹ для алмазного материала до процедуры очистки и центрифугирования, и $v_2 = 1329.77 \pm 0.35$ см⁻¹ с шириной на полувысоте $\Gamma_2 = 8.5 \pm 0.7$ см⁻¹ для алмазного материала после процедуры очистки и центрифугирования. Пик комбинационного рассеяния синтезированных алмазов оказался уширен, а его положение слегка сдвинуто влево относительно пика комбинационного рассеяния

монокристаллического алмаза $v_0 = 1331,8 \text{ см}^{-1}$. Данный эффект может быть вызван такими причинами, как внутренние напряжения, дефекты кристаллической решетки, а так же пространственной локализацией фононов. Учитывая высокое качество кристаллической структуры (Рисунок 2А), мы считаем, что основной вклад вносит эффект пространственной локализации фононов, связанный с малым размером кристаллов [89–91].

Также комбинационный спектр позволяет оценить размеры синтезированных алмазов, исходя из теории пространственной локализации фононов[91,92]. Для фракции ультрананоразмерных наноалмазов, полученных после процедур очистки и центрифугирования характерный размер составил:

$$L = \frac{0.052 \cdot \text{MKM} \cdot \text{CM}^{-1}}{(\Gamma - 2.99) \cdot \text{CM}^{-1}} = \frac{0.052 \cdot \text{MKM}}{(8.45 - 2.99)} \approx 9 \pm 1 \text{ HM},$$
 (24)

Где L – характерный размер наноалмаза, Г=8.45±0.7 см⁻¹ – ширина на полувысоте, определенная из аппроксимации функцией Лоренца пика комбинационного рассеяния алмаза для очищенных ультрананоразмерных наноалмазов, 0.052 мкм см⁻¹ и 2.99 см⁻¹ – экспериментально измеренные коэффициенты.

4.1.3 Прямое исследование размеров наноалмазов

В ходе работы было произведено прямое измерение размера исследуемых наноалмазов. Для этого использовался просвечивающий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп. В частности, измерения с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) проводились на образце, используемом для проведения исследований свойств SiV центров.



Рис. 30 (а) ПЭМ изображение наночастиц, выделенной размерной фракции алмаза. (б) Гистограмма распределения наноалмазов по размерам, построенная по результатам анализа ПЭМ изображений, содержавших в общей сложности 149 наночастиц. (в) ACM карта с исследуемыми наноалмазами на стеклянной подложке. (г) Гистограмма распределения по размерам синтезированных наноалмазов, где размеры получены из анализа ACM карт, содержащих в общей сложности 1019 наноалмазов.

ПЭМ изображение наноалмазов, выделенной размерной фракции приведено на *Puc. 30*(а). Согласно полученным данным размер большинства выделенных наноалмазов не превышает 20 нм. Размерный статистический анализ, проведенный по данным четырех ПЭМ изображений включает измерения размера 149 частиц. Гистограмма распределения по размерам представлена на *Puc. 30*(б). Медианный

размер фракции наноалмазов, выделенной после очистки и центрифугирования, согласно прямым измерениям с помощью ПЭМ составляет 7.5±5 нм.

Измерения размеров, сделанные с помощью ACM проводились на образце, используемом для изучения свойств SiV центров. ACM карты были получены с помощью микроскопа NTEGRA Spectra-M с кремниевым кантилевером (NT-MDT HA_NC), работающем в бесконтактном режиме. Для анализа, наноалмазы были нанесены на стеклянную подложку (Menzel Gläser) с помощью техники испарения из коллоидного раствора в вакууме (раздел 2.2.4). Суммарно было исследовано 3 ACM карты, типичная ACM карта представлена на *Puc. 30*(в), содержащих 1019 наноалмазов и малых агрегатов этих наноалмазов. Гистограмма распределения по размерам представлена на *Puc. 30*(г). Медианное значение которой оказалось равно 5.5 нм с среднеквадратичным отклонением 5.5 нм, что согласуется с результатами ПЭM анализа.

4.2 Свойства SiV центров в ультрамаленьких наноалмазах

Исследование свойств SiV центров окраски в ультамаленьких наноалмазах началось с поиска оптически активных центров на подготовленном для исследования образце. Исследование проводилось на конфокальном микроскопе. Для уменьшения сигнала засветки при исследовании SiV центров использовались оптические фильтры с полосой пропускания 737±10 нм.

Типичная карта люминесценции, снятая с помощью конфокального микроскопа представлена на *Puc.* 35(а). Для SiV центров окраски в пространственно разрешаемых точках на образце проводились измерения следующих величин: спектр люминесценции (*Puc.* 31), время спонтанного распада возбужденного состояния квантовой системы (*Puc.* 32) и функция автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ (*Puc.* 33). Для одиночных SiV центров проводились измерения измерения интенсивности люминесценции в насыщении.



Рис. 31 Типичный спектр люминесценции SiV центра при комнатной температуре.

Измерение спектра люминесценции позволяет идентифицировать SiV центр по характерной ярко выраженной бесфононной линии на длине волны около 738 нм.

Далее для SiV центров производилось измерение времени жизни возбужденного состояния центра. Для накачки использовался пикосекундный лазер. Ввиду того, что время жизни возбужденного состояния SiV центра больше, чем длина лазерного импульса накачки (70 пс), за время импульса вероятность фотонов пренебрежимо Сигнал испускания двух мала. люминесценции, зарегистрированный после приложенного лазерного импульса, должен демонстрировать экспоненциальный спад.

На *Puc. 32* изображена типичная статистика времен регистрации фотонов на лавинном фотодетекторе, отсчитанных с момента испускания лазерного импульса. Экспериментально полученный сигнал имеет экспоненциальный вид. С характерным временем распада 1.41 нс. Фактически, наблюдаемый сигнал состоит из двух экспонент «быстрой» и «медленной». Первая часть сигнала, то есть «быстрая» экспонента соответствует фоновому излучению подложки и является паразитным сигналом. Вторая часть сигнала, то есть «медленная» экспонента

обусловлена сигналом спонтанного распада SiV центра. Таким образом сигнал спонтанного распада предпочтительно анализировать в логарифмическом масштабе, где он представляет из себя сумму двух плавно переходящих прямых (*Puc. 32*(б)).



Рис. 32 Измерение времени жизни SiV центра. (а) Нормированный сигнал люминесценции SiV центра при накачке пикосекундным лазером. (б) Логарифмированный сигнал люминесценции. Быстрое затухание в течение первых наносекунд происходит из-за фоновой флуоресценции.

Далее в точке, содержащей для SiV центры производилось измерение функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ (пункт 2.1.2). Измерение $g_2(\tau)$ позволяет идентифицировать одиночный SiV центр, по глубине провала функции.

Пример измерения функции автокорреляции второго порядка $g_2(\tau)$ приведен на *Puc. 33.* В случае измерения $g_2(\tau)$ для квантовых систем с коротким временем жизни, в данном случае 1.41 нс, временное разрешение системы регистрации фотонов (0.7 нс, пункт 2.1.4) ограничивает глубину провала автокорреляционной функции. Чтобы снять данное ограничение использовалась процедура деконволюции (пункт 2.1.4). Так при измерении $g_2(\tau)$ для одиночного SiV центра уровень автокорреляционной функции составляет $g_2(\tau)=0.59$. Однако, после процедуры деконволюции уровень составляет $g_2(\tau)=0.41$, что ниже порогового

значения 0.5. Таким образом идентифицировались наноалмазы содержащие одиночные SiV центры.



Рис. 33 Автокорреляционная функция второго порядка, полученная от одиночного SiV центра. Зеленые горизонтальные линии показывают уровень $g_2(\tau)$ *для 2, 3 и 4 излучателей.*

Далее для одиночных SiV центров проводились измерения интенсивности люминесценции в зависимости от мощности излучения накачки. Эффективность возбуждения сильно зависит от длины волны излучения накачки, 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 [66]. Тем не менее, информацию о интенсивности SiV центра в насыщении можно получить из анализа кривой насыщения.

Кривые насыщения для SiV центров снимались путем измерения среднего числа фотонов, собираемых от центра окраски за 20 с для разных мощностей накачивающего излучения (*Puc. 34*(a)). Значение средней интенсивности от мощности накачки аппроксимировалась с помощью модельной функции (17). Кривые насыщения для одиночных SiV центров представлены на *Puc. 34*(б).



Рис. 34 (а) Зависимость светового потока излучения SiV от времени, при различной мощности излучения накачки. (б) Кривые насыщения для одиночных SiV центров. Красные, оранжевые и зеленые сплошные линии соответствуют приближению к стандартной модели насыщения; пунктирная синяя линия — это фоновый вклад в обнаруженное излучение.

Аппроксимируя экспериментальные данные представленной моделью, было обнаружено, что в среднем один SiV центр обеспечивает световой поток 75±47 тыс. отсчетов/с при мощности $3,2 \pm 2,4$ мВт. Наблюдаемое насыщение светового потока сильно меняется от центра к центру (*Puc. 34*(б)). Световой поток меняется в диапазоне от 19 ± 6 тыс. отсчетов/с до 143 ± 30 тыс. отсчетов/с, а мощность излучения накачки в диапазоне от $0,6 \pm 0,3$ мВт до $6,9 \pm 2,3$ мВт.

Данные результаты оказались сравнимы с результатами, полученными от SiV центров, выращенных с помощью метода химического осаждения из газовой фазы или ионной имплантации [93].

4.3 Вероятность нахождения SiV центра в одиночном наноалмазе

При создании образца использовались подложки с предварительно нанесенными золотыми метками в виде крестов. Метки наносились для возможности корреляции карты люминесценции образца (*Puc. 35*(a)) с картой

топологии поверхности образца, полученной с помощью атомно-силового микроскопа *Puc. 35*(б) (256×256 точек, разрешение по координатам X,Y составило 40 нм, разрешение по высоте составило 0.1 нм). Корреляция положения, исследуемого SiV центра с топологией поверхности позволяет провести прямое измерение размеров наноалмазов содержащих оптически активные SiV центры и рассчитать вероятность нахождения одиночного SiV центра в одиночном наноалмазе.



Рис. 35 (а) Конфокальная карта люминесценции образца с нанесенными наноалмазами. Красные кружки обозначают наноалмазы с оптически активными SiV центрами. (б) Карта топологии поверхности образца с наноалмазами, отмеченной красным квадратом на конфокальном изображении. Синяя линия показывает направление, вдоль которого был получен 1D профиль для определения

размера частиц. (в) Гистограмма распределения по размерам наноалмазов, содержащих одиночные SiV центры. (г) Профиль наноалмаза с одиночным SiV центром по которому вычисляется размер.

В ходе работы 3 карты топологии поверхности (*Puc. 35*(6)) размером 10×10 мкм² были скоррелированы с картами люминесценции (*Puc. 35*(а)). Для определения размера наноалмаза содержащего оптически активные SiV центры измерялась высота на 1D профиле (*Puc. 35*(г)). Гистограмма размеров наноалмазов представленна на *Puc. 35*(в). Медианный размер высажденных наноалмазов, содержащих оптически активные SiV центры, составляет 9.3±2.5 нм, что совпадает с медианным размером наноалмазов 7.5±5 нм, полученным методом прямого измерения с помощью анализа ПЭМ снимков наноалмазов.

По результатам экспериментов была проведена оценка вероятности найти SiV центра в одиночном наноалмазе. Всего на 3-х картах люминесценции скоррелированных с ACM картами было найдено 24 кристалла, включая 7 наноалмазов с одиночными SiV центрами. Кроме того, на этих 3 картах ACM имеется 1625 агрегатов и отдельных наноалмазов. Для них была составлена гистограмма высот. Таким образом, может быть измерено количество одиночных наноалмазов на всех 3 картах. Размер одиночного наноалмазов был взят из прямого измерения размеров с помощью анализа ПЭМ снимков и составляет 7,5 нм. Следовательно, число всех наноалмазов можно рассчитать по следующей формуле:

 $N_{\text{сум}} = \sum_{i} \left(\frac{H_{i}}{H_{median}} \right)^{3} \times N_{i} \approx 4480$, где H_{i} - размер наноалмаза или агрегата, N_{i} количество частиц в этом интервале гистограммы, $H_{median} = 7.5$ нм - медианный размер одного наноалмаза взятый при прямом измерении с помощью ПЭМ. Таким образом можно оценить вероятность:

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

• Найти наноалмаз с одиночным SiV центров среди наноалмазов с оптически активными SiV центрами 7/24≈30%.

4.4 Спектральные особенности SiV центров

Одной характеристик, определяющих синтезированных ИЗ качество наноалмазов, являются люминесцентные свойства центров окраски в них. Для исследования спектральных особенностей SiV центров в наноалмазах ВДВТ синтеза из органических компонент производился сбор статистики спектров люминесценции SiV центров на экспериментальном образце. Каждый спектр аппроксимировался суммой трех функций Лоренца [94]. Одна из них аппроксимирует бесфононную линию, а две других характеризуют фононные крылья. На *Рис. 36* изображён характерный спектр SiV центра, разложенный по сумме трех данных функций.



Рис. 36 Спектр исследуемых SiV центров при комнатной температуре. Флюоресценция разложена по сумме трех гауссовых функций. Оранжевая линия соответствует бесфононной линии, зеленая и фиолетовая – отвечают за фононные крылья.

Описанная процедура была применена ко всем найденным SiV центрам. В итоге, статистика была собрана на 44 наноалмазах, содержащих 1-10 SiV центров.



Рис. 37 (а) Гистограмма распределения значения положения бесфононной линии для SiV-центров в различных наноалмазах. (б) Гистограмма распределения значения ширины на полувысоте бесфононной линии для SiV центров в различных наноалмазах.

По спектрам были построены гистограммы, характеризующие дисперсию положения бесфононной линии от спектра к спектру (*Puc. 37*(а)), а также ширины на полувысоте для каждой бесфононной линии (*Puc. 37*(б)). Было обнаружено, что положение бесфононной линии имеет узкое спектральное распределение на длине волны 738,06±0,27 нм, а ширина на полувысоте для бесфононной линии при комнатной температуре имеет среднее значение $5,9\pm0,8$ нм. Если второй результат является классическим для комнатной температуры, поскольку определен, главным образом, сильной связью электронов SiV-центра в возбужденных состояниях с фононами кристаллической решетки алмаза[95,96], то узкое распределение положения бесфононной линии указывает на низкий уровень внутренних напряжений в кристаллической решетки наноалмазов, так как положение бесфононной линии в целом зависит от уровня деформаций внутри алмазной решётки[30].

Оценим верхнее значение внутренних напряжений кристаллической решетки, зная дисперсию положения бесфононной линии $\sigma_{Б\Phi Л} = 0.27$ нм из гистограммы (*Puc. 37*(a)). Чтобы оценить уровень деформации в кристалле воспользуемся классической зависимостью положения бесфононной линии от внешнего давления:

$$E(P) = E_0 + \alpha P + \beta P^2, \qquad (25)$$

где коэффициенты $E_0 = 1.68$ эВ, $\alpha = 1.09 \frac{M \Rightarrow B}{\Gamma \Pi a}$ и $\beta = -5.7 \times 10^{-3} \frac{M \Rightarrow B}{\Gamma \Pi a}$ получены экспериментально[30]. В силу того, что $\alpha \gg \beta$, можно сделать линейное приближение данной зависимости, воспользовавшись лишь коэффициентом α , который для удобства можно пересчитать в нанометры: $\alpha = 0.48 \frac{HM}{\Gamma \Pi a}$. Тогда верхняя граница уровня внутренних напряжений кристаллической решетки будет равна [97]:

$$Strain = \left|\frac{\sigma_{\rm БФЛ}}{\alpha}\right| = \frac{0.27}{0.48} \frac{\rm HM}{\rm HM}/\Gamma\Pi a} = 0.56 \,\Gamma\Pi a \tag{26}$$

Тем не менее, с помощью данного метода мы не можем определить знак и направление внутренних напряжений кристаллической решетки исследуемых наноалмазов, поскольку дисперсия положения линий не может принимать отрицательные значения.

4.5 Выводы главы

В пункте 4.1 разобран метод синтеза наноалмазов с SiV центрами из органических компонент методом ВДВТ. В качестве исходных компонент использовались нафталин, фторированный углерод и тетракис(триметилсилил)силан. Так же проведено детальное исследование кристаллической структуры, выращенных наноалмазов, приведены рентгендифракционная диаграмма рассеяния, спектры комбинационного рассеяния и снимки с просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Выполнена оценка размеров, синтезированных наноалмазов, которая составило 7.5±5 нм.

В пункте 4.2 представлены результаты исследования люминесцентных свойств одиночных SiV центров окраски, измерены время жизни возбужденного состояния, функция автокорреляции второго порядка, кривые насыщения светового потока. В среднем световой поток в насыщении составил 75±47 тыс. отсчетов/с при мощности накачки 3.2 ± 2.4 мВт.

В пункте 4.3 проведена оценка вероятности обнаружить наноалмаз с оптически активным SiV центром $\approx 0.53\%$, найти наноалмаз с одиночным SiV центром $\approx 0.15\%$.

В пункте 4.4 исследованы спектральные особенности SiV центров в наноалмазах, выращенных методом ВДВТ из органических компонент. Спектры люминесценции SiV центров, снятые при комнатной температуре аппроксимировались 3-мя функциями Лоренца для выделения и анализа свойств бесфононной линии в спектре. Положение бесфононной линии находится на 738.06±0.27 нм, а ширина на полувысоте составила 5.9±0.8 нм. Так же была проведена оценка верхней границы уровня внутренних напряжений в наноалмазах, которая составила 0.56 ГПа.

Заключение

В работе были получены следующие основные результаты:

- 1. Была создана экспериментальная установка, позволяющая исследовать возбужденного статистику радиационного распада 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 T₂* и время когерентности T₂ для электронного спина NV центра.
- 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 наноалмзах синтезированных методом BДBT из органических компонент.
- 3. Реализована очистка и подготовка алмазного материала, позволяющая наблюдать люминесценцию одиночных центров окраски.
- 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 T₂^{*} и когерентности T₂ для электронного спина NV центра составили 0.9÷1.3 мкс и 3÷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 бесфононной линии 738.06 SiV центров длине для находится на волны HM co среднеквадратичным отклонением положения 0.27 нм. Ширина контура бесфононной 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%.

Благодарности

Я хочу выразить свою благодарность людям, которые на протяжении 8 лет помогали мне в работе, учебе и жизни и сделали эту работу возможной. Моему научному руководителю – Николаю Николаевичу Колачевскому за поддержку, интерес к моей работе и ценные советы. Моему научному консультанту – Алексею Владимировичу Акимову, который был моим руководителем в бакалавриате и магистратуре, и обучил меня проводить научные исследования, анализировать и подавать информацию и, безусловно, за неоценимую помощь в публикации моих исследований.

Выражаю благодарность Вадиму Николаевичу Сорокину за профессионализм и опыт, а также за уделенное время, советы и комментарии во время написания работы.

Так же я хочу поблагодарить моих коллег, с которыми я работал в лаборатории все эти годы: Антона Зеленеева, Владимира Сошенко, Вадима Воробьева, Ольгу Рубинас и Ивана Кожокару за дружелюбную атмосферу, поддержку и помощь.

Выражаю благодарность Андрею Николаевичу Смолянинову за неоценимую помощь и жизненные уроки, которые выходят за рамки научной работы, но при этом очень сильно помогают в жизни.

И, конечно же, я хочу поблагодарить своих родителей Ольгу Михайловну и Виктора Александровича, которые поддерживали меня на протяжении всей моей жизни.

Список литературы

- Zaitsev A.M. Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, № 19. P. 12909–12922.
- 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.
- Schröder T. et al. Review Article: Quantum Nanophotonics in Diamond // J. Opt. Soc. Am. B. 2016. Vol. 33, № 4. P. 65–83.
- Nemoto K. et al. Photonic Quantum Networks formed from NV- centers // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № May. P. 1–12.
- Steinert S. et al. Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution // Nat. Commun. 2013. Vol. 4.
- 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.
- Alchalabi K. et al. Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90, № 2. P. 1–4.
- 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.
- Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2006. Vol. 203, № 13. P. 3207–3225.
- Kominis I.K. et al. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer // Nature.
 2003. Vol. 422, № 6932. P. 596–599.
- 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.
- 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.

- Nielsen M. a., Chuang I.L. Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition // Cambridge University Press. 2010. 702 p.
- 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.
- Maurer P.C. et al. Room-temperature quantum bit memory exceeding one second // Science. 2012. Vol. 336, № 6086. P. 1283–1286.
- 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 chemicalvapor-deposited diamond films // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 23. P. 448–451.
- 21. White M.A. et al. The Relative Thermodynamic Stability of Diamond and Graphite // Angew. Chemie - Int. Ed. 2021. Vol. 60, № 3. P. 1546–1549.
- 22. Balmer R.S. et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 36.
- 23. Bundy F.P. et al. Man-Made diamonds // Nature. 1955. Vol. 176, № 4471. P. 51– 55.
- 24. Maze J.R. et al. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: The group theoretic approach // New J. Phys. 2011. Vol. 13.
- Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds. Springer S. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- 26. Muchnikov A.B. et al. Homoepitaxial growth of CVD diamond after ICP pretreatment // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2015. Vol. 212, № 11. P. 2572–2577.
- 27. Pichot V. et al. High nitrogen doping of detonation nanodiamonds // J. Phys. Chem.

C. 2010. Vol. 114, № 22. P. 10082–10087.

- 28. Khachatryan A.K. et al. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation // Diam. Relat. Mater. 2008. Vol. 17, № 6. P. 931–936.
- 29. Shigley J.E., Breeding C.M. Optical Defects in Diamond: A Quick Reference Chart // Gems Gomology. 2013. Vol. 49, № 2. P. 5–6.
- 30. Neu E. et al. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // New J. Phys. 2011. Vol. 13, № 2. P. 025012.
- Sildos I. et al. Spectroscopic study of NE8 defect in synthetic diamond for optical thermometry // Diam. Relat. Mater. Elsevier B.V, 2017. Vol. 76. P. 27–30.
- 32. Aharonovich I. et al. Engineering chromium-related single photon emitters in single crystal diamonds // New J. Phys. 2011. Vol. 13, № 4. P. 045015.
- 33. Iwasaki T. et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // Sci. Rep.
 Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 12882.
- 34. Fischer R. et al. Optical polarization of nuclear ensembles in diamond // Phys. Rev.
 B Condens. Matter Mater. Phys. 2013. Vol. 87, № 12. P. 1–7.
- 35. A P.R.S.L. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond // Proc. R.
 Soc. London. A. Math. Phys. Sci. 1976. Vol. 348, № 1653. P. 285–298.
- 36. Gruber A. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers // Science (80-.). 1997. Vol. 276, № 5321. P. 2012–2014.
- 37. Hauf M. V. et al. Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2011. Vol. 83, № 8. P. 1–4.
- 38. Mita Y. Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, № 17. P. 11360–11364.
- 39. Jelezko F. et al. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy
 // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, № 12. P. 2160–2162.
- 40. Gaebel T. et al. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2006. Vol. 82, № 2 SPEC. ISS. P. 243–246.

- Aslam N. et al. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection // New J. Phys. 2013. Vol. 15.
- 42. Rogers L.J. et al. Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies // New J. Phys. 2008. Vol. 10.
- 43. Alegre T.P.M. et al. Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2007. Vol. 76, № 16. P. 1–5.
- 44. Yang N. Novel Ascpects of Diamond. From Growth to Applications // Topics in Applied Physics. Springer, 2015. Vol. 121.
- 45. Acosta V.M. et al. Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2010. Vol. 104, № 7. P. 070801.
- 46. Felton S. et al. Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, № 8. P. 081201.
- 47. Chen M., Hirose M., Cappellaro P. Measurement of transverse hyperfine interaction by forbidden transitions // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2015. Vol. 92, № 2. P. 1–5.
- Smeltzer B., McIntyre J., Childress L. Robust control of individual nuclear spins in diamond // Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. 2009. Vol. 80, № 5. P. 1–4.
- 49. Batalov A. et al. Low Temperature Studies of the Excited-State Structure of Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 19. P. 1–4.
- 50. Doherty M.W. et al. Theory of the ground-state spin of the NV <math display="inline"> <msup> <mrow/> <mo>-</mo> </msup> </math> center in diamond // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, № 20. P. 205203.
- Schloss J.M. et al. Simultaneous Broadband Vector Magnetometry Using Solid-State Spins. 2018. P. 1–13.
- 52. Wang J. et al. High-sensitivity temperature sensing using an implanted single

nitrogen-vacancy center array in diamond // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2015. Vol. 91, № 15. P. 1–9.

- 53. Chakraborty T., Zhang J., Suter D. Polarizing the electronic and nuclear spin of the NV-center in diamond in arbitrary magnetic fields: Analysis of the optical pumping process // New J. Phys. IOP Publishing, 2017. Vol. 19, № 7.
- Stanwix P.L. et al. Coherence of nitrogen-vacancy electronic spin ensembles in diamond // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 7–10.
- 55. Laraoui A., Hodges J., Meriles C. Magnetometry of random AC magnetic fields using a single Nitrogen-Vacancy center // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97.
- 56. Pagliero D. et al. Recursive polarization of nuclear spins in diamond at arbitrary magnetic fields // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, № 24.
- 57. Neumann P. et al. Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin // Science (80-.).
 2010. Vol. 329, № 5991. P. 542–544.
- Vavilov V. et al. Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films // Sov. Phys. Semicond. 1980. Vol. 14. P. 1078–1079.
- 59. Zaitsev A., Vavilov V., Gippius A. Cathodoluminescence of diamond associated with silicon impurity // Sov. Phys. Lebedev Inst. Rep. 1981. Vol. 10. P. 20–23.
- 60. Wang C. et al. A Single Photon Source Based on SiV Centers in Diamond // Frontiers in Optics. Washington, D.C.: OSA, 2006. P. JWD106.
- 61. Goss J.P. et al. The twelve-line 1.682 eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 14. P. 3041–3044.
- 62. D'Haenens-Johansson U.F.S. et al. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2011. Vol. 84, № 24. P. 1–14.
- 63. D'Haenens-Johansson U.F.S. et al. EPR of a defect in CVD diamond involving both silicon and hydrogen that shows preferential alignment // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2010. Vol. 82, № 15. P. 1–10.
- 64. Gorokhovsky A.A. et al. Photoluminescence vibrational structure of Si center in chemical-vapor deposited diamond // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66, № 1.

- 65. Collins A.T. et al. The Annealing of Radiation-Damage in Debeers Colorless Cvd Diamond // Diam. Relat. Mater. 1994. Vol. 3, № 4–6. P. 932–935.
- 66. Häußler S. et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV and GeV color center in diamond // New J. Phys. 2017. Vol. 19. P. 1–9.
- 67. Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. Optical detection of defect centers in CVD diamond // Diam. Relat. Mater. 2000. Vol. 9, № February. P. 1349–1356.
- 68. Clark C.D. et al. Silicon defects in diamond // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, № 23.
 P. 16681–16688.
- 69. Sipahigil A. et al. An integrated diamond nanophotonics platform for quantumoptical networks // Science (80-.). 2016. Vol. 354, № 6314. P. 847–850.
- 70. Sukachev D.D. et al. Silicon-Vacancy Spin Qubit in Diamond: A Quantum Memory Exceeding 10 ms with Single-Shot State Readout // Phys. Rev. Lett. 2017. Vol. 119, № 22. P. 1–6.
- 71. Weis A., Dimitrova L. Wave-particle duality of light for the classroom [Electronic resource] // "http://www.sps.ch/en/articles/progresses/ wave-particle-duality-of-light-for-the-classroom-13/."
- Roy J. Glauber. The Quantum Theory of Optical Coherence // Phys. Rev. 1963.
 Vol. 130, № 6. P. 2529–2539.
- 73. Kimble H.J., Dagenais M., Mandel L. Photon antibunching in resonance fluorescence // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39, № 11. P. 691–695.
- 74. Vlasov I.I. et al. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds // Nat. Nanotechnol.
 Nature Publishing Group, 2014. Vol. 9, № 1. P. 54–58.
- 75. Cuche A. et al. Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based singlephoton tip // Opt. Express. 2009. Vol. 129, № 12. P. 1475–1477.
- Hu H., Larson R.G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 14. P. 7090–7094.
- 77. Dolmatov V.Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76, № 4. P. 339–360.
- 78. Vlasov I.I. et al. Nitrogen and Luminescent Nitrogen-Vacancy Defects in

Detonation Nanodiamond // Small. 2010. P. 687-694.

- 79. Turner S. et al. Aberration-corrected microscopy and spectroscopy analysis of pristine, nitrogen containing detonation nanodiamond // Phys. status solidi. 2013. Vol. 210, № 10. P. 1976–1984.
- 80. Chang S.L.Y. et al. Counting vacancies and nitrogen-vacancy centers in detonation nanodiamond // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 20. P. 10548–10552.
- 81. Batsanov S.S. et al. Giant dielectric permittivity of detonation-produced nanodiamond is caused by water // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 22. P. 11166.
- Batsanov S.S. et al. Water shells of diamond nanoparticles in colloidal solutions // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104, № 13.
- Inel G.A. et al. Solvent-surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with in situ infrared spectroscopy // Diam. Relat. Mater. The Authors, 2016. Vol. 61. P. 7–13.
- 84. Korobov M. V. et al. Nanophase of water in nano-diamond gel // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, № 20. P. 7330–7334.
- Beveratos A. et al. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. 2001. Vol. 64. P. 2–5.
- 86. 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.
- Bavydov 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.
- 88. 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.
- 89. Stehlik S. et al. Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm //

J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 49. P. 27708–27720.

- Liscia E.J. Di et al. Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping // Mater. Sci. Appl. 2013. Vol. 4. P. 191–197.
- 91. Yoshikawa M. et al. Raman scattering from diamond particles // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62, № 24. P. 3144–3116.
- 92. Ager J.W., Veirs D.K., Rosenblatt G.M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43, № 8. P. 6491–6499.
- 93. Li K. et al. Nonblinking Emitters with Nearly Lifetime-Limited Linewidths in CVD Nanodiamonds // Phys. Rev. Appl. 2016. Vol. 6, № 2. P. 1–7.
- 94. 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.
- 95. 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.
- 96. Nguyen C.T. et al. All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC, 2018. Vol. 112, № 20. P. 203102.
- 97. Lyapin S.G. et al. Study of optical properties of the NV and SiV centres in diamond at high pressures // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2018. Vol. 9, № 1. P. 55–57.

Список рисунков

Рис. 1 Изображения главных кристаллографических плоскостей, соответствующих Схематическое изображение атомной структуры NV центра в Рис. 2 кристаллической решетке алмаза. NV центр образован атомом азота, замещающим атом углерода и вакансией в кристаллической решетке. N – атом азота, V – Рис. 3 Спектр люминесценции NV центра при комнатной температуре, бесфононные линии NV0 (синий) и NV – (красный) центров на 575 нм и 637 нм соответственно (отмечены звездочками). Спектры нормированы на максимум интенсивности для каждого центра...... 20 Рис. 4 Структура энергетических уровней NV центра окраски в алмазе...... 21 Рис. 5 Структура основного состояния NV центра. Разрешенные магнито-Рис. 6 Схематическое изображение атомной структуры SiV центра окраски в кристаллической решетке алмаза. SiV центр образован атомом кремния и двумя Рис. 7 Нормированные спектры люминесценции SiV центра при комнатной и криогенной температурах. Синие квадраты соответствуют низкотемпературным измерениям, позволяющим разрешить все четыре разрешенных оптических перехода. Красные треугольники соответствуют спектру при комнатной Рис. 9 Результат эксперимента по интерференции излучения на двойной щели. На изображении видно, функция корреляции первого ЭТОМ ЧТО порядка однофотонного излучения соответствует автокорреляционной функции когерентного излучения. а) Интерференция ослабленного до однофотонного когерентного излучения. б) Интерференция ослабленного уровня до

однофотонного уровня когерентного излучение, длительное накопление. в) Рис. 10 Статистика фотонов для различных типов процессов и соответствующая им автокорреляционная функция второго порядка: тепловой источник света с фотонами, испущенными группами при флуктуациях интенсивности, когерентный лазер с пуассоновской статистикой для фотонов, квантовый источник света с Рис. 11 Оригинальное изображение экспериментальной установки по измерению одиночных фотонов. Где Phototube - фотоумножитель, Amp. and Discrim.усилитель и дискриминатор, TDC - временной коррелятор, Scaler - линия задержки*, САМАС Control - система сбора данных, PDP 11/40 Computer компьютер, Microscope Objective - объектив микроскопа, Na Atoms - поток атомов натрия, Optical Pre-Pumping Beam - пучок преднакачки, Exciting Beam - пучок Рис. 12 Схема конфокального микроскопа, использовавшаяся при проведении Рис. 13 Автокорреляционная функция второго порядка, полученная при измерении излучения от импульсного лазера. Ширина линии на полувысоте составила – 0.7 Рис. 14 Модель структуры частицы детонационного наноалмаза...... 51 Рис. 15 (а) Снимок кристаллов ДНА в электронный микроскоп, работающий на Рис. 17 (a) Измерение времени спонтанного распада возбужденного состояния NV центра. (б) Измерение автокорреляционной функции второго порядка $g_2(\tau)$ 54 Рис. 18 (а) Конфокальная карта люминесценции NV центров в агрегатах ДНА (б) Карта топологии поверхности образца, снятая с помощью атомно-силового микроскопа (в) Гистограмма размеров агрегатов детонационных наноалмазов, содержащих оптически активные NV центры. (г) 1D срез профиля карты топологии

поверхности образца. Высота h использовалась для определения размера агрегата.

Рис. 19 (a) Зависимость числа NV центров от радиуса агрегата ДНА. Красная кривая демонстрирует кубическую зависимость. (б) Зависимость времени жизни NV центров в агрегатах ДНА от числа NV центров. Красная кривая демонстрирует Рис. 20 (a) Кривые насыщения для одиночных NV центров. Красная кривая соответствует NV центрам в агрегатах ДНА, оранжевая соответствует одиночных NV центрам в кристаллических наноалмазах размером 50 нм; пунктирная синяя линия — это фоновый вклад в обнаруженное излучение. (б) Гистограмма значений интенсивности одиночных NV центров окраски в насыщении; синяя – NV в кристаллических наноалмазах, оранжевая – NV в агрегатах ДНА...... 59 Рис. 21 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала ОДМР. (б) Спектр ОДМР одиночного NV центра в магнитном поле порядка 20 Гс. Рис. 22 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала осцилляций Раби электронного спина NV центра. (б) Осцилляции Раби для Рис. 23 (а) Схема приложения управляющих импульсов для получения сигнала свободной прецессии электронного спина NV центра. (б) Сигнал свободной

Рис. 33 Автокорреляционная функция второго порядка, полученная от одиночного SiV центра. Зеленые горизонтальные линии показывают уровень g₂(τ) для 2, 3 и 4 излучателей.
80 Рис. 34 (а) Зависимость светового потока излучения SiV от времени, при различной мощности излучения накачки. (б) Кривые насыщения для одиночных SiV центров.

Список таблиц

Таблица 1 Характеристики наиболее изуч	иенных центров окраски в алмазе 17
Таблица 2 Константы, определяющие	силу взаимодействия в Гамильтониане
основного состояния NV центра	