

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.429.22:548.4:546.26-162

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ГЕРМАНИЙ-ВАКАНСИОННОГО ДЕФЕКТА В АЛМАЗЕ

В.А. Надолинный¹, А.Ю. Комаровских^{1,2}, Ю.Н. Пальянов^{2,3},
И.Н. Куприянов^{2,3}, Ю.М. Борздов^{2,3}, М.И. Рахманова^{1,2},
О.П. Юрьева¹, С.Л. Вебер^{3,4}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

⁴Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 4 апреля 2016 г.

Методами ЭПР и люминесценции исследованы алмазы, синтезированные в системе $Mg_{0,9}-Ge_{0,1}-C$ при высоких давлениях и температурах (high pressure high temperature — HPHT). В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов, легированных Ge, наряду с примесным азотом (P1 центр) и кремний-вакансионным дефектом SiV^0 (KUL1 центр) регистрируется новый парамагнитный центр GeV со спином $S = 1$ и симметрией D_{3d} . Проведенные исследования показали, что данный центр имеет структуру двойной полувакансии, в центре которой находится атом германия. Наблюдаемый центр GeV находится в нейтральном зарядовом состоянии и отвечает за систему 602 нм в спектрах фотолюминесценции (ФЛ).

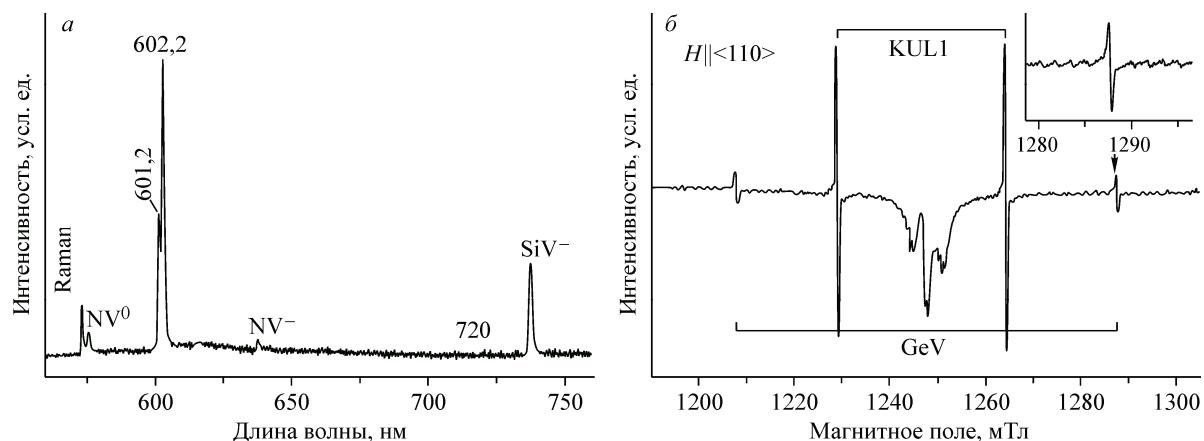
DOI: 10.15372/JSC20160528

Ключевые слова: алмаз, электронный парамагнитный резонанс, люминесценция, дефект, германий.

Оптически активные парамагнитные центры в алмазе представляют интерес в связи с перспективностью их применения в области квантовых технологий. Наиболее изученными оптически активными центрами в алмазе являются азот- и кремний-вакансионные центры. Однако в настоящее время продолжается интенсивный поиск новых парамагнитных центров в алмазе, обладающих интенсивной люминесценцией, которые по ряду параметров, таких как времена релаксации, квантовый выход и монохроматичность эмиссии, превосходили бы известные оптически активные центры [1–4].

Недавно в спектрах люминесценции кристаллов алмаза, легированных германием, был обнаружен центр с интенсивной узкой безфононной линией 602 нм [5–8]. В настоящей работе кристаллы алмаза, синтезированные в системе $Mg-C$ с добавлением Ge, были изучены методами ЭПР и люминесценции. Следует отметить, что исследование методом ЭПР алмазов, легированных германием, представляет особый интерес, поскольку, согласно теоретическим расчетам, наблюдаемый оптически активный германиевый дефект обладает структурой, аналогичной структуре парамагнитного кремний-вакансионного дефекта.

Экспериментальная часть. Кристаллы алмаза, изученные в данной работе, были синтезированы в системе $Mg_{0,9}-Ge_{0,1}-C$ с использованием аппарата высокого давления типа "разрез-



Спектр ФЛ кристалла алмаза, записанный при $T = 80$ К и $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм (а); спектр ЭПР кристалла, записанный при $T = 300$ К для ориентации кристалла $H \parallel \langle 110 \rangle$ (б). На вставке показана сверхтонкая структура от одного атома германия (содержание изотопа ^{73}Ge ($I = 9/2$) 50 %)

ная сфера" [9]. Ростовые эксперименты проводились при давлении 7,0 ГПа и температуре в диапазоне 1970—2070 К с длительностью выполнения 1—10 ч. Размер полученных кристаллов алмаза достигал 2—3 мм. ЭПР спектры регистрировали на спектрометрах Varian E-109 и Bruker Elexsys E580 в Q -диапазоне частот в непрерывном режиме в интервале температур 6—298 К. Спектры ФЛ регистрировали при помощи спектрофотометра ДФС-24 при температуре 80 К ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм).

Результаты и их обсуждение. Все кристаллы алмаза, синтезированные в системе $\text{Mg}_{0,9}\text{—Ge}_{0,1}\text{—C}$, имеют характерную систему 602 нм в спектрах ФЛ, отнесенную ранее к проявлению германиевого центра (см. рисунок, а) [5—8]. Исследование кристаллов методом ЭПР показало наличие в них азотных P1 и кремний-вакансионных KUL1 центров. Кроме того был обнаружен новый парамагнитный центр GeV с электронным спином $S = 1$ (см. рисунок, б). Концентрация центров GeV по данным ЭПР оценена на уровне ~ 2 ppm, что совпадает с данными, полученными методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ) [7]. Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, что он характеризуется симметрией D_{3d} с осью симметрии, параллельной $\langle 111 \rangle$. Спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом:

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

со следующими параметрами: $S = 1$, $g_{\parallel} = 2,0025$, $g_{\perp} = 2,0027$, $D = 80,3$ мТл, $E = 0$.

Как известно, атомы с большими атомными радиусами, такие как кремний, никель или кобальт, образуют в алмазе дефекты в виде расщепленной вакансии, в центре которой находится примесный атом. Поскольку новый парамагнитный спектр имеет ту же симметрию и спиновое состояние, что и кремний-вакансионный центр SiV^0 (KUL1) [10], его можно отнести к нейтральному дефекту со структурой двойной полувакансии, в центре которой расположен атом германия.

Отжиг кристаллов алмаза при высоких P, T -параметрах показал, что германиевый центр стабилен вплоть до температуры 2250 К. Эксперименты с облучением кристаллов алмаза рентгеном и светом в УФ диапазоне показали, что, в отличие от азот-вакансионных и кремний-вакансионных центров [11, 12], германиевый центр GeV не участвует в перезарядке с примесным азотом, что делает его перспективным оптически активным центром в различных квантовых приложениях.

Заключение. В данной работе были проведены исследования методами ЭПР и люминесценции кристаллов алмаза, синтезированных в системе $\text{Mg}_{0,9}\text{—Ge}_{0,1}\text{—C}$ при высоких P, T -параметрах. В спектрах ЭПР обнаружен новый центр GeV с электронным спином $S = 1$. Данный

центр имеет симметрию D_{3d} . Учитывая тот факт, что концентрация германиевого центра по данным ЭПР совпадает с полученными при помощи метода ДРСДВ (~ 2 ppm), было высказано предположение, что весь примесный германий входит в структуру алмаза в виде расщепленной вакансии, в центре которой находится атом германия. Центр GeV находится в нейтральном зарядовом состоянии и отвечает за проявление люминесценции 602 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabeau J.R., Chin Y.L., Prawer S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**. – P. 131926.
2. Aharonovich I., Castelletto S., Johnson B.C. et al. // *New J. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 045015.
3. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D. et al. // *New J. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 035024.
4. Orwa J.O., Greentree A.D., Aharonovich I. et al. // *J. Lumin.* – 2010. – **130**. – P. 1646.
5. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y. et al. // *Scientific Reports.* – 2015. – **5**. – P. 12882.
6. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Khomich A.A. et al. // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* – 2015. – **42**. – P. 165.
7. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M. et al. // *Scientific Reports.* – 2015. – **5**. – P. 14789.
8. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N. et al. // *JETP Lett.* – 2015. – **102**. – P. 811.
9. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – **10**. – P. 3169.
10. Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **77**. – P. 245205.
11. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y. et al. // *Phys. Status Solidi A.* – 2015. – **212**. – P. 2460.
12. Robledo L., Bernien H., Weperen I. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – **105**. – P. 177403.