

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 621.315.612

**АТОМАРНО-СТРУКТУРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ  
АЛМАЗНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ [NV]<sup>-</sup>-ЦЕНТРЫ**В.А. ПУШКАРЧУК<sup>1</sup>, С.Я. КИЛИН<sup>2</sup>, А.П. НИЗОВЦЕВ<sup>2</sup>,  
А.Л. ПУШКАРЧУК<sup>3</sup>, А.Б. ФИЛОНОВ<sup>1</sup>, В.Е. БОРИСЕНКО<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
пр. Независимости, 68, Минск, 220072**<sup>3</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
Сурганова, 13, Минск, 220072**Поступила в редакцию 19 ноября 2008*

Исследованы способы генерации наборов кластеров алмаза для изучения [NV]<sup>-</sup>-центров в наноалмазе и построены оптимальные наборы кластеров, содержащих и не содержащих [NV]<sup>-</sup>-центры, а также пассивированных и не пассивированных атомами водорода. Проведена оптимизация геометрических параметров построенных кластеров в рамках полуэмпирических методов квантовой химии и метода функционала плотности. Изучены особенности изменения структурных свойств изучаемых кластеров до и после оптимизации геометрических параметров в зависимости от их величины, наличия примесного центра и пассивации оборванных связей.

*Ключевые слова:* наноалмаз, квантовая химия, функционал плотности, квантовый компьютер, [NV]<sup>-</sup>-центр.

**Введение**

В последнее время большое внимание в квантовой оптике уделяется изучению одиночных дефектов "азот-вакансия" ([NV]<sup>-</sup>-центров, где N обозначает атом азота, V — вакансию, знак "<sup>-</sup>" означает, что центр имеет отрицательный заряд) в алмазе, которые, благодаря высокому квантовому выходу флуоресценции и исключительной фотостабильности, оказались перспективными для создания генераторов одиночных фотонов [1], применения в качестве источников света в спектроскопии ближнего поля [2], а также для реализации процессора квантового компьютера на ближайших к [NV]<sup>-</sup>-центру ядерных спинах <sup>13</sup>C [3].

Особенностью квантового компьютера на одиночных [NV]<sup>-</sup>-центрах является работа с "чистыми" спиновыми состояниями, а также возможность оптического инициирования и считывания спиновых состояний [NV]<sup>-</sup>-центра [4, 5]. Недавно были экспериментально исследованы оптически детектируемые нутации одиночного электронного спина [NV]<sup>-</sup>-центра [6], а также нутации одиночного ядерного спина <sup>13</sup>C [7] в системе "одиночный [NV]<sup>-</sup>-центр + одиночный ядерный спин <sup>13</sup>C" (одиночный [NV]<sup>-</sup>+<sup>13</sup>C центр) под действием импульсных микроволнового (МВ) и радиочастотного (РЧ) полей. Эти эксперименты стали важным шагом на пути реализации идеи [3] о создании квантового компьютера на NV-центрах, поскольку дали информацию, необходимую для формирования МВ и РЧ импульсов с заданными характеристиками и благодаря этому позволили впервые продемонстрировать реализацию [7] логической операции

CROT над двумя q-битами, физическими носителями которых были одиночные электронный и ядерный спины  $[NV]^{-+^{13}C}$  центра. Кроме того, в [6, 7] были измерены скорости дефазировки электронного и ядерного спинов одиночных  $[NV]^{-}$  и  $NV+^{13}C$  центров под действием флуктуирующего спинового окружения, величина которых критична для реализации квантового процессора на  $[NV]^{-}$ -центре. Несмотря на то, что  $[NV]^{-+^{13}C}$  уделяется все больше внимания, большинство их характеристик еще слабо изучено как теоретически, так и экспериментально.

В связи с этим создание адекватной модели для изучения свойств  $[NV]^{-}$ -центров в алмазных нанокластерах представляет большой интерес.

До сих пор подобные исследования были выполнены в работах [8–13], но они не носили систематического характера и ограничивались рассмотрением одного кластера, либо выполнялись в приближении суперячейки.

В данной статье описан принцип построения модели алмазных нанокластеров, содержащих  $[NV]^{-}$ -центры, а также приведены основные атомарные и структурные свойства построенной модели. Кроме того, нанокластеры алмаза с размерами порядка нанометра могут иметь существенно иные структурные свойства по сравнению с объемными образцами, что также является основанием для выполнения расчетов атомной структуры нанокластеров алмаза, не содержащих и содержащих  $[NV]^{-}$ -центр.

### Методика

В качестве набора кластеров, передающих локальную атомную структуру алмаза, были выбраны кластеры, содержащие 35, 38, 71 и 86 атомов углерода. Их формировали путем выделения группы атомов углерода из идеальной кристаллической решетки алмаза, после чего проводили релаксацию их геометрической структуры при наличии и отсутствии насыщения оборванных связей на поверхности кластера атомами водорода. В дальнейшем для таких кластеров будем использовать стандартное обозначение  $C_X$ , где  $X$  - количество атомов углерода в кластере. При этом кластеры с  $X=38, 86$  относятся к так называемой BC (bond centered) группе кластеров, характерной особенностью которых является то, что середина кластера находится на центре связи между двумя ближайшими атомами. Выбор кластеров с такой атомной конфигурацией позволит при рассмотрении наноалмазов, содержащих  $[NV]^{-}$ -центр, наилучшим образом учесть его локальную симметрию, располагая замещающий атом азота и вакансию в центре кластера на одинаковом расстоянии от границ. В случае кластеров  $C_{35}$  и  $C_{71}$  их центр приходится на один из атомов углерода.

На основе группы кластеров  $C_X$  была сгенерирована новая группа кластеров, содержащих атомы водорода, насыщающие оборванные связи на границах кластера. Для обозначения таких кластеров будем использовать формулу  $C_XH_Y$ , где  $X$  и  $Y$  соответствуют количеству атомов углерода и водорода в данном кластере. Таким образом, в результате проведенной структурно-атомной генерации были получены два набора кластеров  $C_{35}, C_{38}, C_{71}, C_{86}$  и  $C_{35}H_{36}, C_{38}H_{42}, C_{71}H_{84}, C_{86}H_{78}$ . После генерации упомянутых выше наборов кластеров для них проводилась предварительная оптимизация геометрической структуры в рамках метода молекулярной механики (ММ) с использованием межатомного потенциала ММ+ в дипольном приближении. После этого проводили расчеты кластеров с полной оптимизацией их геометрической структуры отвечающей минимуму полной энергии. Расчеты проводились в рамках полуэмпирического квантовохимического метода РМЗ и метода функционала плотности (ФП). Соответствующие графические изображения показаны на рис. 1. Результаты, полученные в рамках полуэмпирических методов, практически совпадают с результатами, полученными методом ФП, что позволило сделать вывод о возможности применения полуэмпирических методов для расчета атомной структуры больших кластеров (содержащих  $>100$  атомов C), для которых расчеты в рамках методов ФП не всегда возможны из-за возрастающих требований к компьютерным ресурсам.

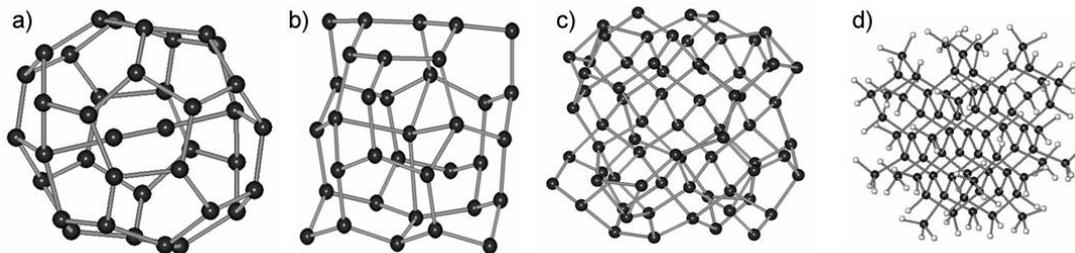


Рис. 1. Графическое представление кластеров, моделирующих кристаллическую решетку алмаза после расчетов методом ФП: *a* —  $C_{35}$ ; *b* —  $C_{38}$ ; *c* —  $C_{86}$ ; *d* —  $C_{71}H_{84}$  после насыщения поверхности кластера атомами водорода (атомы водорода выделены белым цветом)

$[NV]^-$ -центр формируется в решетке алмаза из дивакансии посредством замещения одной из вакантных позиций атомом азота. Поэтому кластеры с  $[NV]^-$ -центром в данной работе строились на основе построенных ранее (рис. 1) кластеров  $C_xH_y$  следующим образом:

– в случае ВС-кластеров один из двух ближайших к центру кластера атомов углерода замещался атомом азота, а другой удалялся из кластера, формируя вакансию;

– в случае кластеров  $C_{35}H_{36}$  и  $C_{71}H_{84}$  вакансию помещали на место центрального атома, а атом N помещали на место одного из четырех ближайших соседей центрального атома.

Таким образом, был сформирован набор кластеров  $C_xH_y[NV]^-$ . Далее были выполнены расчеты атомной структуры для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^-$ ,  $C_{36}H_{42}[NV]^-$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  и  $C_{84}H_{78}[NV]^-$ , после чего атомы водорода удалялись, и формировался набор неактивированных кластеров  $C_x[NV]^-$ . Затем проводились расчеты атомной структуры для полученных наборов неактивированных кластеров  $C_{33}[NV]^-$ ,  $C_{36}[NV]^-$ ,  $C_{69}[NV]^-$ ,  $C_{84}[NV]^-$ . Во всех случаях кластеры, содержащие NV-центры, изучались в триплетном состоянии ( $S=1$ ), заряд на кластере равнялся  $-1$ . Для всех кластеров, содержащих дефекты, также проводилась предварительная оптимизация геометрической структуры в рамках метода ММ. Окончательные расчеты дефектных кластеров проводились с полной оптимизацией их геометрической структуры в рамках полуэмпирического квантовохимического метода РМЗ и метода ФП. Графическое представление исследованных кластеров после оптимизации их геометрической структуры в рамках метода ФП с применением функционала B3LYP в базе MINI Хузинаги приведено на рис. 2.

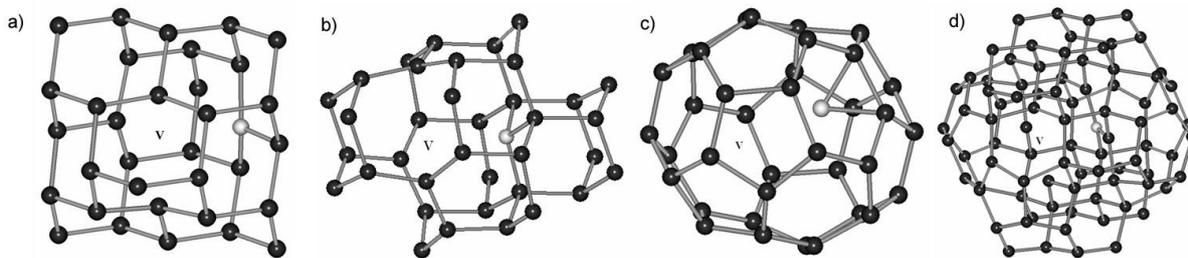


Рис. 2. Графическое представление кластеров после расчетов методом ФП (атомы водорода не показаны): *a*, *b* — группы  $C_xH_y[NV]^-$ ; *c*, *d* — группы  $C_{xVD}[NV]^-$  (темным цветом обозначены атомы С, светлым — N-, V-вакансия)

Очевидно, что структуры кластеров пассивированных и не пассивированных атомами водорода существенно отличаются друг от друга. В связи с этим проведен анализ изменения атомной структуры данных кластеров как до, так и после оптимизации геометрической структуры по отдельности.

### Результаты и их обсуждение

По результатам расчетов строения кластеров  $C_xH_y$  и  $C_xH_y[NV]^-$  проводился анализ их атомной структуры, в первую очередь рассматривались изменения для группы атомов, на месте которых будет формироваться  $[NV]^-$ -центр для кластеров  $C_x$  и  $C_xH_y$ , либо которые формируют  $[NV]^-$ -центр для кластеров  $C_x[NV]^-$  и  $C_xH_y[NV]^-$ . Кроме того, рассматривались атомы, являю-

щиеся ближайшими соседями  $[NV]^-$ -центра. Графическое представление и нумерация для данной группы атомов показаны на рис. 3.

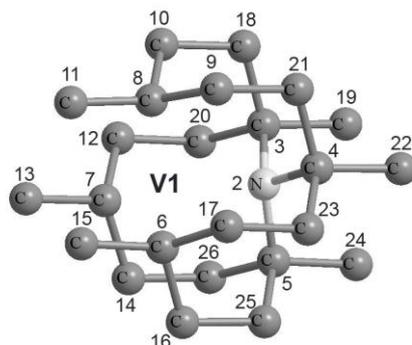


Рис. 3. Графическое представление группы атомов, составляющих ближайшее окружение (первые и вторые соседи) NV-центра для кластеров  $C_xH_y$  и  $C_xH_y[NV]^-$ . Приведена нумерация атомов, где V1 — вакансия, созданная в кластере  $C_xH_y[NV]^-$  на месте атома C, имевшего порядковый номер 1 в кластере  $C_xH_y$  (темным цветом обозначены атомы C, светлым и буквой N — атом азота)

Для представленной группы атомов принята следующая нумерация: в качестве центра группы для кластеров  $C_x[NV]^-$  и  $C_xH_y[NV]^-$ , которые до релаксации имеют одинаковую алмазоподобную структуру, выбрана вакансия, образующаяся после удаления центрального атома C. На рисунке место положения вакансии (центрального атома C для кластеров  $C_xH_y$ ) обозначено буквой V и имеет номер 1; атом N, который входит в первую координационную сферу по отношению к вакансии, имеет номер 2; три ближайших к нему атома C, входящие во вторую координационную сферу, имеют номера 3–5; три атома C, формирующих совместно с атомом N первую координационную сферу, имеют номера 6–8; атомы C с 9 по 17 формируют вторую координационную сферу и связаны с атомами C, входящими в первую координационную сферу. Наборы атомов 9–11, 12–14 и 15–17 эквивалентны между собой и поэтому при анализе изменения расстояний для второй координационной сферы будут приводиться результаты только для наборов атомов 15–17 и 3–5.

Расчеты атомной структуры для кластеров  $C_x$  и  $C_x[NV]^-$  (рис. 1, 2) показали, что после оптимизации их геометрии в рамках методов РМЗ и ФП, происходит переход от алмазоподобных структур к фуллереноподобным структурам, причем конкретная атомная конфигурация для каждого кластера своя. Поэтому для ряда кластеров с такой конфигурацией теряет смысл поиск расстояния между вакансией и остальными атомами кластера после релаксации, поскольку место положения вакансии привязано к исходной алмазоподобной структуре. В то же время представляет интерес проследить изменение расстояний между атомами C и N после релаксации.

Окончательная форма нанокристаллов алмаза без пассивации атомами водорода, полученная в результате полной оптимизации геометрической структуры, зависит от числа атомов и конкретной атомной конфигурации исходной структуры. В случае кластеров  $C_{35}$  и  $C_{38}$  после проведения оптимизации геометрической структуры формируются фуллереноподобные эндоедральные структуры  $C_1@C_{34}$  и  $C_2@C_{36}$  соответственно, с образованием ионной связи между эндоедральными атомами и фуллереноподобной оболочкой.

Для кластеров  $C_{71}$  и  $C_{86}$  формируются нанокристаллы BD-типа (bucky diamond [14]) которые обозначим как  $C_{xBD}$  ( $C_{71BD}$  и  $C_{86BD}$ ). Данные кластеры отличаются наличием алмазоподобного ядра и фуллереноподобной оболочки.

Анализ результатов для кластеров  $C_x[NV]^-$  показал, что необходимо изучать атомарную структуру отдельно для каждого кластера, как это делалось для бездефектных кластеров  $C_x$ .

Для кластеров  $C_xH_y$  получены величины, достаточно близкие к таковым для кристаллического алмаза, а именно: для всех кластеров длины связей соответствуют одинарным ковалентным связям C-C (1,54 Å), а атомная структура соответствует структуре решетки алмаза. Таким образом, для всех кластеров  $C_xH_y$  после релаксации сохраняется алмазоподобная структура.

Анализ результатов моделирования атомной структуры кластеров  $C_xH_y[NV]^-$  показал, что в этом случае в результате симметричной релаксации происходит сдвиг атома N от вакан-

сии по направлению  $\langle 111 \rangle$  примерно на 8% от длины связи  $R_1$ , что находится в хорошем согласии с результатами работ [11] Thesis (8%) и [12] Pliaki (9%), в которых расчеты проводились для объемного алмаза с использованием модели суперячейки, содержащей 54, 128 и 216 атомов. В то же время расстояние C–N для релаксированной структуры изменяется от 1,48 Å до 1,54 Å в зависимости от конкретного кластера, что укладывается в диапазон аналогичных расстояний, полученных для данного дефекта в алмазе в кластерном приближении [11] (1,44 Å), и в приближении суперячейки [12] (1,5 Å), причем направление релаксации атомов C во всех случаях одинаковое. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что локальная симметрия  $[NV]^-$ -центра в наноалмазах после релаксации совпадает с таковой в объемных структурах. В то же время показано, что характерная структура основанная на тетраэдрических ковалентных связях, для остальной части нанокластеров  $C_xH_y[NV]^-$  сохраняется, и их по-прежнему можно рассматривать как алмазоид, содержащий дефект ( $[NV]^-$ -центр).

### Заключение

Нанокластеры  $C_8H_{18}$ ,  $C_{35}H_{36}$ ,  $C_{38}H_{42}$ ,  $C_{71}H_{84}$ ,  $C_{86}H_{78}$ , у которых оборванные связи на поверхности пассивированы атомами водорода, приобретают алмазоподобную структуру независимо от числа атомов в них. При этом все атомы углерода образуют между собой одинарные тетраэдрические ковалентные связи без переноса заряда между атомами в центральной области кластера и со слабым переносом заряда на границах, который обусловлен в основном разным значением электроотрицательности для атомов C и H. Пассивированные водородом кластеры и алмазоподобные кластеры имеют структуру высших алмазоидов, в которых каждый атом C связан с другими атомами посредством тетраэдрических ковалентных связей.

Структура непассивированных водородом кластеров зависит от числа атомов. В случае кластера  $C_{38}$  после проведения оптимизации геометрической структуры формируется фуллереноподобная структура  $C_2@C_{36}$  с образованием ионной связи между эндогедральными атомами и оболочкой. Для кластеров  $C_{71}$  и  $C_{86}$  формируются нанокристаллы BD – типа ( $C_{71BD}$  и  $C_{86BD}$ ), которые отличаются наличием алмазоподобного ядра и фуллереноподобной оболочки, у которой правильная геометрическая структура фуллерена искажается с неэквивалентным изменением расстояний между атомами.

Для ядра  $C_{71BD}$  характерны межатомные расстояния, соответствующие одинарной межатомной связи и отсутствие зарядового переноса. В свою очередь, оболочка характеризуется наличием двух- и трехкоординированных атомов, а также перераспределением электронной плотности и, как результат, появлением отрицательного и положительного заряда на ряде атомов.

Для ядра  $C_{86BD}$  характерен разрыв C–C связи между центральными атомами, что приводит к тому, что ядро перестает быть алмазоподобным и данный кластер состоит из трех слоев: в центре находится ядро, состоящее из четырех трехкоординированных атомов, далее формируется алмазоподобный слой, и последний слой представляет собой фуллереноподобную оболочку. Нулевой заряд образуется на четырехкоординированных атомах второго слоя. В свою очередь, перераспределение электронной плотности характерно как для ядра данного нанокластера, так и для его оболочки.

Локальная симметрия  $[NV]^-$ -центра в алмазоподобных кластерах, пассивированных водородом, после релаксации совпадает с таковой в объемных структурах.

Атомная конфигурация и локальная симметрия кластеров, не пассивированных водородом и содержащих  $[NV]^-$ -центр, зависит от числа атомов в них.

Работа выполнялась при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф08М-151).

# ATOMIC-STRUCTURE GENERATION OF DIAMOND NANOCLUSTERS, CONTAINING THE [NV]<sup>-</sup>-CENTERS

V.A. PUSHKARCHUK, S.YA. KILIN, A.P. NIZOVITSEV,  
A.L. PUSHKARCHUK, A.B. FILONOV, V.E. BORISENKO

## Abstract

The results of systematic theoretical studies of atomic configurations of various diamond nanoclusters with single [NV]<sup>-</sup>-center obtained by semiempirical and DFT quantum-chemical methods are presented. The hydrogen-passivated and non-passivated diamond nanoclusters were considered. In all the cases cluster structures were optimized by using the total energy minimization of the system. The dependence of the cluster atomic structure on their size, the structure passivation conditions and on the presence of the [NV]<sup>-</sup>-center was shown.

## Литература

1. Kurtseifer C., Mayer S., Zarda P., Weinfurter H. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 290–293.
2. Kühn S., Hettich C., Schmitt C. et al. // J. Microscopy 2001 Vol. 202. P. 2–6.
3. Wrachtrup J., Kilin S.Ya., Nizovtsev A.P. // Opt. Spectr. 2001. Vol. 91. P. 429–437.
4. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Jelezko F. et al. // Opt. Spectr. 2003. Vol. 91. P. C. 895–905.
5. Wrachtrup J., Jelezko F. // J. Phys: Condens. Matter 2006. Vol.18. P. S807-S824.
6. Jelezko F., Gaebel T., Popa I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 076401-1–076401-4.
7. Jelezko F., Gaebel T., Popa I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 130501-1–130501-4.
8. Messmer R.P., Watkins G.D. // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7 P. 2568–2590.
9. Mainwood A. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 7934–7941.
10. Goss J.P., Jones R., Breuer S.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, P. 3041–3044.
11. Goss J.P., Briddon P.R., Jones R. and Sque S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. S2903–S2911.
12. Papagiannidis S. // A theoretical thesis submitted to the University of Newcastle upon Tyne for the degree of Doctor of Philosophy. Savvas Papagiannidis. Ab Initio Modeling of Defect Complexes in Semiconductors. July, 2003. P. 1–175.
13. Luszczek M., Laskowski R., Horodecki P. // Physica B. 2004. Vol. 348. P. 292–298.
14. Raty J.-Y., Galli G., Bostedt C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 037401-1–037401-4.