

Gyémántbeli ponthibák első elvű számolása

Tézisfüzet

Thiering Gergő

Témavezető: Dr. Gali Ádám



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Atomfizika Tanszék

2018

A kutatások előzménye

A kvantumtechnológia és kvantuminformáció tudománya kiemelt kutatás-fejlesztési terület az EU-ban és az egész világon, amely új számítási és kommunikációs eszközök, illetve szenzorok kifejlesztéséhez vezethet. A kvantumbitek egyik lehetséges fizikai implementációja a paramágneses és optikailag is aktív ponthibák szilárdtestekben. Ezen típusú kvantumbitek egyik úttörő képviselője a gyémántbeli nitrogén-vakancia (NV) centrum, amelynek szabályozott előállítása megvalósítható [Doherty et al., 2013].

A kvantumbit egyik ismérve az, hogy jól szabályozható módon alaphelyzetbe állítható. Az NV centrum egy $S = 1$ elektronspinű paramágneses hiba, ahol az elektronspin állapotai adják a kvantumbit állapotait. Ezen kvantumbitet optikai gerjesztés útján lehet alaphelyzetbe hozni: tipikusan zöld fény megvilágítás hatására az elektronspin az $S_z = 0$ spinállapotba hozható. Ez az optikai spinpolarizáció folyamata, ahol az optikailag gerjesztett elektronikus állapotról nem sugárzásos átmenetek segítségével az $S_z = 0$ spinállapotba történő átszórás nagyobb valószínűséggel következik be, mint az $S_z = \pm 1$ projekcióra való szórás. Azonban ezen folyamat mögötti fizikai hatásokat nem ismerjük pontosan [Doherty et al., 2013]. Ennek tisztázása alapvető fontosságú az NV kvantumbit működésének megértéséhez.

Az utóbbi években NV centrum mellett más hibacentrumokat is javasoltak kvantumtechnológiai alkalmazásokra. Ilyenek például a szilíciumhoz [Sukachev et al., 2017], germániumhoz [Bhaskar et al., 2017] köthető gyémántbeli ponthibák, amelyekben az elektronspint koherensen tudták manipulálni optikai gerjesztés segítségével. Ennek alapján érdemes az NV centrum mellett más ponthibákat is vizsgálni a gyémántban kvantumtechnológiai felhasználás céljából. Ilyen lehetséges jövőbeli szilárdtest kvantumbitek keletkezhetnek kémiai gőzleválasztás (CVD - *chemical vapor decomposition*) segítségével növesztett gyémántmintákban, ahol tipikus szennyezőanyag a hidrogén, a növesztés gyorsítására használt oxigén, de a szilícium is, mivel a gyémántnövesztést egy szilícium hordozón indítják be tipikusan a gyakorlatban. Mégis eddig kevés oxigénhez köthető ponthibát azonosítottak a gyémántkristályban, illetve a szilícium szennyezőhöz köthető ponthibákról is viszonylag keveset tudunk. Korábbi *elektron paramágneses rezonancia* (EPR) tanulmányok kimutatták, hogy szilícium-vakancia (SiV), szilícium-divakancia (SiV₂) mellett azok hidrogénezett komplexumait (SiV:H, SiV₂:H) gyémántkristályban. Ugyanakkor közel sem ismert az összes Si tartalmú ponthiba. Például, az előbb felsoroltakon túl, egy szintén szilíciumhoz köthető 1,018 eV-nál megfigyelt optikai centrumot is megfigyeltek gyémántban [D’Haenens-Johansson, 2011], melynek eredete nem tisztázott.

Tapasztalatok alapján a CVD gyémántnövesztési eljárás abban az esetben indul be, amennyiben az O és C atomok azonos sztöchiometriai arányban vannak jelen az alapanyagul szolgáló gázokban [Bachmann et al., 1991]. Oxigén nélküli CVD növesztés esetén legalább 99% hidrogén jelenlét szükséges. Eszerint várható, hogy oxigénhez és hidrogénhez

is köthető ponthibák is megjelenjenek a gyémántkristályban. A paramágneses centrumok azonosítását megnehezíti az a tény, hogy a természetben előforduló ^{16}O oxigénizotóp nem rendelkezik mágneses momentummal. Egyedi hiperfinom felhasadást az EPR spektrumban csak a ^{17}O izotóp okoz, amelyet magas költsége miatt többnyire ion implantációval juttatnak be a gyémántkristályba. Az egyedüli kétséget kizáróan oxigénhez köthető KUL12-vel jelölt $S = 1/2$ spinű EPR centrumot is ^{17}O izotópokkal való implantációval hozták létre [Iakoubovskii and Stesmans, 2002], melynek geometriai struktúrája, töltésállapota eddig nem ismert. A WAR5 EPR centrumot ^{16}O izotóppal szennyezett CVD mintákban mérték ki. Tulajdonságai közel azonosak az NV centrummal: mindkét EPR centrum esetében nagyon hasonló a közeli ^{13}C magokkal való hiperfinom felhasadás és hasonló ún. zérustér-felhasadással rendelkeznek, így a WAR5 a semleges oxigén-vakancia (OV) hibának feleltették meg [Cann, 2009]. Továbbá a WAR5 EPR jelét egy 2 eV körüli optikai átmenet kíséri a lumineszcencia spektrumokban hasonlóan az NV centrumhoz. Megvizsgálták az OV centrum optikai spinpolarizálhatóságát is, azonban azt tapasztalták, hogy a hasonlóságok ellenére a WAR5 EPR centrumot nem lehet optikai módon spinpolarizálni [Hartland, 2014]. A jelenség mögött megbújó fizikai folyamatokat nem értették. Más oxigénhez köthető EPR centrumot véltek megfigyelni magas nyomáson és magas hőmérsékleten előállított (HPHT - *high pressure high temperature*) gyémántokban, de az oxigén jelenlétét ezekben a mérésekben nem sikerült egyértelműen kimutatni [Komarovskikh et al., 2014].

Célkitűzések

Doktori tanulmányaim alatt, kutatásaimban először a gyémántbeli NV és SiV hibacentrumok alternatíváit kerestem a kvantumtechnológiai felhasználásokhoz. Ennek értelmében első célként a szilíciumhoz köthető gyémántbeli ponthibákat és szilícium-hidrogén komplexumokat vizsgáltam meg. Munkám során feltártam az általam megvizsgált centrumok fizikai tulajdonságait, és azok lehetséges képződési módjait.

Ezek után kutatásaim célja az oxigén és oxigén-hidrogén centrumok vizsgálata lett. Itt különös figyelem övezte a semleges oxigén-vakancia (OV) centrumot, amely elektronszerkezete azonos (*izoelektronikus*) az negatívan töltött NV centrummal, amely következtében várható lenne, hogy mindkét ponthiba $S = 1$ elektronspinje hasonló optikai spinpolarizációs folyamattal rendelkezik. Továbbá megvizsgáltam különféle ponthibák elektronspinjének a környező magokkal való mágneses dipol-dipol kölcsönhatását, amely az adott centrumra jellemző EPR spektrumának ún. hiperfinom felhasadását okozza. Munkám során megvizsgáltam az egyes ponthibákban előforduló kvantumalagutazás jelenségét is, és azoknak hatását az EPR spektrumokra.

Harmadik célkitűzésben az NV centrum spinpolarizációs folyamatát vizsgáltam meg, ahol az optikai spinpolarizáció fizikai hátterére kerestem a választ. Az optikai spinpolari-

záció folyamata nem-sugárzásos úton történik a szingulett állapotokon keresztül, amely folyamatot a spin-pálya kölcsönhatás és a JAHN-TELLER effektus együttesen befolyásolja. Ennek értelmében e két kölcsönhatás első elvű meghatározására kerestem kvalitatíve és kvantitatíve is helyes módszert.

Vizsgálati módszerek

Kutatásaim során az általam megvizsgált hibacentrumokat tipikusan 512 szénatomot tartalmazó gyémánt szupercellában modelleztem nagymértékben párhuzamosított számítógépes módszerekkel. Félezer atomból álló rendszer elektronszerkezetének meghatározása a Schrödinger egyenletből lehetetlen feladat, a számítási idő belátható időre való csökkentéséhez mindenképpen közelítések sorát kell alkalmazni. Munkám során alapvetően sűrűségfüggvény elméleten (DFT) alapuló módszereket használtam fel, amelynek értelmében az általam megvizsgált rendszerek elektronszerkezetét a DFT elmélet HSE06 funkcionáljával határoztam meg, amely már tized eV pontossággal írta le a negatív töltött NV(-) és SiV(-) ponthibák elektronikus gerjesztési energiáit [Gali et al., 2009, Gali and Maze, 2013]. Az elektronszerkezetről az atomi pozíciókat elektronszerkezet számolásaim során a BORN-OPPENHEIMER közelítés segítségével választottam le, de kutatásaim során e közelítésen túli JAHN-TELLER effektus hatását is tanulmányoztam a megvizsgált ponthibák esetére, ahol az elektronpályák, és a rezgési állapotok összefonódott állapotokat hozhatnak létre.

Új tudományos eredmények

1. Szilícium és szilícium-hidrogén komplexumok tömbi gyémántkristályban

Gyémántkristályban szilícium és szilícium-hidrogén komplexumokat vizsgáltam sűrűségfüggvény elméleten alapuló számítógépes módszerekkel. 512 szénatomot tartalmazó szupercellákban elhelyezkedő, SiV₂ és SiVH, SiV₂H komplexumok elektronszerkezetét meghatároztam, geometriai struktúrájukat relaxáltam megfelelő töltésállapotokban. Számolásaim alapján az alábbi megállapítást tettem:

(a) Kiszámoltam a fent említett szilícium-hidrogén komplexumok lehetséges vibrációit leíró dinamikus mátrixait. Ennek segítségével meghatároztam a hibacentrumokra lokalizált vibrációs módusait, és azok energiáját. Megmutattam, hogy az 1,018(1)eV abszorpciós jel a SiV₂H(-) nyílthéjú szingulett $S = 0$ centrumhoz köthető, és mellékcsúcsai a Si atom 340 cm⁻¹ lokális rezgési módussal csatolódnak tömbi CVD gyémánt mintákban. [T1]

2. Oxigén és oxigén-hidrogén komplexumok tömbi gyémántkristályban

Gyémántkristályban oxigén és oxigén-hidrogén komplexumokat vizsgáltam sűrűség-

funkcionál elméleten alapuló számítógépes módszerekkel. 512 szénatomot tartalmazó szupercellákban elhelyezkedő oxigén -interszitiális (O_i), -szubsztitúciós (O_s), -vakancia (OV), hibacentrumok mellett (O_sH_n), (OVH_n) komplexumok elektronszerkezetét meghatároztam, geometriai struktúrájukat relaxáltam megfelelő töltésállapotokban. Eredményeim alapján a következő megállapításokat tettem:

(a) Képződési energiák első elvű meghatározása során beláttam hogy az egy hidrogént tartalmazó O_sH_n és OVH_n komplexumok mellett a több hidrogént tartalmazó hibacentrumok is stabilak. Beláttam, hogy a semleges $O_s(0)$ ponthiba alapállapota $S = 0$ szingulett, amely optikai úton 1,38 eV nagyságrendű energiával gerjeszthető. [T2]

(b) Meghatároztam az általam vizsgált oxigén-hidrogén komplexumok hiperfinom állandóit. Ennek segítségével beláttam hogy a CVD gyémánt vékonyrétegekben előforduló KUL12 $S=1/2$ EPR centrum a C_{3v} szimmetriával rendelkező $O_s(+)$ oxigén szubsztitúciós ponthibához köthető. Az elméleti úton számolt hiperfinom tenzor szimmetriája, főtengelyeinek orientációja, és értékei ($A_{\parallel} = -223$ MHz $A_{\perp} = -189$ MHz) jól egyezik a kísérletekben észlelt KUL12 centrum adataival ($A_{\parallel} = \pm 238$ MHz $A_{\perp} = \pm 207$ MHz). [T2]

(c) Első elvű számolások segítségével kiszámítottam az $OVH(0)$ és az $O_s(+)$ ponthibák különböző lehetséges orientációit a gyémántkristályban, majd ezen orientációkat összekötő gátenergiákat a potenciális energia felületen. Ennek segítségével meghatároztam az OVH hibacentrum hidrogénjeinek alagutazási sebességét a három ekvivalens szén lógó kötés között. Továbbá meghatároztam ugyanezt az alagutazási rátát az $O_s(+)$ centrumra is. Az $OVH(0)$ centrumban az alagutazás sebessége gyorsabbnak adódott (26 THz), mint az EPR mérésben alkalmazott elektromágneses tér időbeli változása, addig az $O_s(+)$ esetében az alagutazás frekvenciája (0,3 GHz) elhanyagolható volt az elektromágneses tér frekvenciájához (X-band ~ 10 GHz) képest. Ennek segítségével beláttam, hogy a számolásokban C_s szimmetriával rendelkező OVH komplexum kísérletekben megfigyelhető EPR jele C_{3v} -re kiátlagolódik a H atom alagutazása folytán. Ezzel szemben az $O_s(+)$ centrum EPR jele nem átlagolódik ki C_{3v} -ről T_d szimmetriára a kísérleti tényekkel összhangban, mivel annak alagutazási frekvenciája is kisebb. [T2]

(d) Meghatároztam az $OV(0)$ ponthiba alapállapotának és optikai gerjesztett állapotának geometriáját és elektronszerkezetét. Meghatároztam az $OV(0)$ $S = 1$ spinű centrum és zérustér felhasadását ($D = 2989$ MHz) és ^{13}O -hoz tartozó hiperfinom tenzorát ($A_{\parallel} = \pm 188$ MHz, $A_{\perp} = \pm 102$ MHz), amely a várakozásoknak megfelelően jó közelítéssel megegyezik a kísérletben lemerített WAR5 centrum adataival ($D = 2888$ MHz, $A_{\parallel} = \pm 197$ MHz, $A_{\perp} = \pm 118$ MHz). Így, az eddigi feltételezést hogy a WAR5 centrum geometriai struktúrája az $OV(0)$ szerkezet, megerősítettem. Ez azt mutatja, hogy az $OV(0)$ és az $NV(-)$ centrumok alapállapotai egymással izo-elektronikusak, ezáltal közel azonos értékű hiperfinom paraméterekkel és zérus tér felhasadással rendelkeznek. Optikailag gerjesztett állapotokról azonban ez nem mondható el: az $OV(0)$ és az $NV(-)$ gerjesztett állapotának elektronszerkezete szignifikánsan eltér. Számolásaim alapján az $OV(0)$ ger-

jesztett állapota geometriailag instabil, a potenciális energiafelületen direkt relaxációs út vezet a gerjesztett állapotból vissza az alapállapotba. Így a várakozásokkal ellentétesen, a számolásaim azt mutatják, hogy a WAR5 EPR centrum nem köthető össze a 2,282 eV fotolumineszcencia centrummal. Az OV(0) legerjesztődése nem-sugárzásos úton történik amely gyorsabb az optikai útnál, szemben az NV(-) centrummal, ahol ez a fajta instabilitás nem lép fel. [T2]

3. Spin-pálya kölcsönhatás az NV(-) centrumban.

(a) Beláttam hogy az NV(-) hibacentrum *intrinszik* spin-pálya kölcsönhatásának értéke $\lambda_z^*(L) = Ae^{-aL} + \lambda_z$ exponenciális lecsengés mellett konvergál köbös szupercella L rácsállandójának függvényében a végtelen méretű tömbi eset spin-pálya értékéhez. [T3]

(b) Az NV(-) optikailag gerjesztett állapotára beláttam hogy a elektronpályákból számolt *intrinszik* ($\lambda_z = 15,8$ GHz) spin-pálya kölcsönhatást a dinamikus JAHN-TELLER effektus részlegesen redukálja a $p = 0,304$ Ham faktoron keresztül. A teljesen *ab initio* módszerrel számolt JAHN-TELLER effektus által redukált spin-pálya kölcsönhatás ($\lambda_z p = 4,8$ GHz) értéke összeegyeztethető a kísérletekben megfigyelhető $\lambda_z^{\text{exp.}} = 5,3$ GHz értékkel. [T3]

(c) Az NV(-) gerjesztett állapotának spin-pálya és az elektron-fonon kölcsönhatások együttes hatására kialakuló nem-sugárzásos $\Gamma_{E_{1,2}}$ és Γ_{A_1} átmeneteiről beláttam, hogy a JAHN-TELLER effektus kormányozza. Kvantitatív eredményeim kísérletekkel összhangban vannak, a kétféle szórási ráta $\Gamma_{E_{1,2}}/\Gamma_{A_1} \approx 0,5$ értékét teljesen *ab initio* módszerekkel magyaráztam meg. [T3]

Az eredmények hasznosítása

Eredményeim várhatóan nagyban hozzájárulnak ahhoz, hogy optimális kvantumbitet hozzanak létre szilárdtestekben, amelyeket a kvantuminformációban jeltovábbítás területén és annak eltárolásában hasznosíthatnak. Az általam megvizsgált ponthibákat továbbá a ultraérzékeny mérés technika területén, illetve biológiai jelzőrendszerként az orvostudományokban is felhasználhatják.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] Gergő Thiering and Adam Gali. Complexes of silicon, vacancy, and hydrogen in diamond: A density functional study. *Physical Review B*, 92(16), oct 2015.
- [T2] Gergő Thiering and Adam Gali. Characterization of oxygen defects in diamond by means of density functional theory calculations. *Physical Review B*, 94(12), sep 2016.
- [T3] Gergő Thiering and Adam Gali. Ab initio calculation of spin-orbit coupling for an NV center in diamond exhibiting dynamic Jahn-Teller effect. *Physical Review B*, 96(8), aug 2017.

További tudományos közlemények

- [4] Gergő Thiering, Elisa Londero, and Adam Gali. Single nickel-related defects in molecular-sized nanodiamonds for multicolor bioimaging: an ab initio study. *Nanoscale*, 6(20): 12018-12025, 2014.
- [5] Adam Gali, Tamás Demján, Márton Vörös, Gergő Thiering, Elena Cannuccia, and Andrea Marini. Electron-vibration coupling induced renormalization in the photoemission spectrum of diamondoids. *Nature Communications*, 7:11327, apr 2016.
- [6] Matthias Pfender, Nabeel Aslam, Patrick Simon, Denis Antonov, Gergő Thiering, Sina Burk, Felipe Fávaro de Oliveira, Andrej Denisenko, Helmut Fedder, Jan Meijer, Jose A. Garrido, Adam Gali, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Marcus William Doherty, Audrius Alkauskas, Alejandro Gallo, Andreas Grüneis, Philipp Neumann, and Jörg Wrachtrup. Protecting a diamond quantum memory by charge state control. *Nano Letters*, 17(10): 5931-5937, sep 2017.
- [7] Stefan Häußler, Gergő Thiering, Andreas Dietrich, Niklas Waasem, Tokuyuki Teraji, Junichi Isoya, Takayuki Iwasaki, Mutsuko Hatano, Fedor Jelezko, Adam Gali, and Alexander Kubanek. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV- and GeV- color center in diamond. *New Journal of Physics*, 19(6):063036, jun 2017.
- [8] Péter Udvarhelyi, Gergő Thiering, Elisa Londero, and Adam Gali. Ab initio theory of the N₂V defect in diamond for quantum memory implementation. *Physical Review B*, 96(15), oct 2017.
- [9] Gergő Thiering and Adam Gali. Ab Initio Magneto-Optical Spectrum of Group-IV Vacancy Color Centers in Diamond. *Physical Review X*, 8, 021063 2018.
- [10] Brendon Rose, Gergő Thiering, Alexei Tyryshkin, Andrew Edmonds, Matthew Markham, Adam Gali, Stephen Lyon, Nathalie de Leon. Strongly anisotropic spin relaxation in the neutral silicon vacancy center in diamond. *e-print arXiv:*, quant-ph/1702.01590.

- [11] Gergő Thiering and Adam Gali. Theory on the optical spinpolarization loop of the nitrogen-vacancy center in diamond. *e-print arXiv:*, quant-ph/1803.02561.
- [12] Londero Elisa, Gergő Thiering, Adam Gali, and Audrius Alkauskas. Vibrational modes of negatively charged silicon-vacancy centers in diamond from ab initio calculations. *e-print arXiv:*, quant-ph/1605.02955.

Hivatkozások

Peter K Bachmann, Dieter Leers, and Hans Lydtin. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 1(1):1–12, 1991. ISSN 0925-9635. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635\(91\)90005-U](http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(91)90005-U).

M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, M. J. Burek, C. T. Nguyen, L. J. Rogers, P. Siyushev, M. H. Metsch, H. Park, F. Jelezko, M. Lončar, and M. D. Lukin. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide. *Physical Review Letters*, 118(22), may 2017. doi: [10.1103/physrevlett.118.223603](https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.223603).

Bradley Lyall Cann. *Magnetic resonance studies of point defects in diamond*. PhD thesis, University of Warwick, 2009.

Ulrika Francine Stephanie D’Haenens-Johansson. *Optical and Magnetic Resonance Studies of Point Defects in CVD Diamond*. PhD thesis, University of Warwick, 2011.

Marcus W. Doherty, Neil B. Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd C.L. Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1):1–45, jul 2013. doi: [10.1016/j.physrep.2013.02.001](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001).

Adam Gali and Jeronimo R. Maze. *Ab initio* study of the split silicon-vacancy defect in diamond: Electronic structure and related properties. *Phys. Rev. B*, 88:235205, Dec 2013. doi: [10.1103/PhysRevB.88.235205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.235205).

Adam Gali, Erik Janzén, Péter Deák, Georg Kresse, and Efthimios Kaxiras. Theory of spin-conserving excitation of the nv-center in diamond. *Physical Review Letters*, 103(18), oct 2009. doi: [10.1103/physrevlett.103.186404](https://doi.org/10.1103/physrevlett.103.186404).

Christopher Brett Hartland. *A study of point defects in CVD diamond using electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy*. PhD thesis, University of Warwick, 2014.

K. Iakoubovskii and A. Stesmans. Dominant paramagnetic centers in ^{17}O -implanted diamond. *Physical Review B*, 66(4), jul 2002. doi: [10.1103/physrevb.66.045406](https://doi.org/10.1103/physrevb.66.045406).

Andrey Komarovskikh, Vladimir Nadolinny, Yuri Palyanov, Igor Kupriyanov, and Alexander Sokol. EPR study of the hydrogen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium. *Phys. Status Solidi A*, 211(10):2274–2278, jun 2014. doi: 10.1002/pssa.201431163.

D. D. Sukachev, A. Sipahigil, C. T. Nguyen, M. K. Bhaskar, R. E. Evans, F. Jelezko, and M. D. Lukin. Silicon-vacancy spin qubit in diamond: A quantum memory exceeding 10 ms with single-shot state readout. *Physical Review Letters*, 119(22), nov 2017. doi: 10.1103/physrevlett.119.223602.