

---

---

# Изучение свойств центров окраски в алмазах

Дмитрий Бобрышев,<sup>1</sup> Мусса Боллуев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701

Аннотация—Данная работа посвящена изучению центров окраски в алмазах. Здесь будет приведена основная информация о структуре решётки алмаза с центром окраски, о зависимости спектра люминесценции электронов в центрах окраски. Экспериментальная часть работы состоит в определении зависимости спектра люминесценции алмаза с центрами окраски от температуры.

Ключевые слова и фразы: Центры окраски в алмазах

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Центрами окраски в алмазах называют инородные атомы, внедрённые в кристаллическую решётку алмаза. Наиболее интересными центрами окраски в настоящий момент являются NV-, SiV- и GeV-центры. Наличие таких центров в кристаллической решётке приводит к люминесценции алмаза (наиболее выраженным свойством люминесценции обладают центры NV<sup>-</sup>, SiV<sup>-</sup>, GeV<sup>-</sup>, далее мы будем рассматривать именно их). Температурная зависимость спектра излучения позволяет определять температуру алмаза, а значит, и окружающей среды. Температурные датчики, в основе которых лежит алмаз с центрами окраски, могут заменять обычные полупроводниковые датчики температур, в том числе и в экстремальных условиях. Кроме того, маленький размер таких устройств позволяет использовать их для исследования внутриклеточных процессов живых организмов, или, например, для исследования активности мозга.

Другим способом использования люминесценции является измерение магнитного поля. Вследствие эффекта Зеемана наблюдается расщепление энергетических уровней электронной оболочки. Зная это расщепление, можно определить величину и направление внешнего магнитного поля. Такие датчики могут быть использованы, например, для геологической разведки.

Схема уровней оптического перехода электронной оболочки GeV-центра представлена на рис. 1. Основной и первый возбуждённый уровни расщеплены на два вследствие спин-орбитального взаимодействия: спин электронной оболочки  $s_z = \pm 1/2$ , а момент импульса  $l_z = \pm 1$ . Каждый из этих уровней дважды вырожден. При нулевой температуре можно наблюдать 4 линии (A, B, C и D на рис. 1), однако при повышении температуры происходит уширение линий вследствие эффекта Яна-Теллера, и линии тонких структур перестают быть различимыми. Этот эффект проявляется в поглощении или испускании фонона при переходе электрона между подуровнями тонкой структуры. На рис. 2 изображены возможные переходы электрона: в случае (a) поглощается один фонон, соответствующий энергии перехода. В случаях (b) и (c) поглощаются 2 фонона, имеющих такие энергии, чтобы их сумма была равна энергии перехода. В исследуемых GeV-центрах процесс (b) не происходит.

Таким образом, приведённый эффект при известных константах позволяет определять температуру по ширине линии люминесценции. Кроме того, имеется зависимость положения пика люминесценции и расстояния между пиками от температуры. Целью данной работы является исследование этих зависимостей для GeV-центров окраски алмаза.

При низких температурах ширины оптических линий шире для переходов A и B, чем для переходов с более низкой энергией C и D. Это происходит из-за тепловой релаксации, сокращающей эффективное время жизни верхнего уровня посредством скорости распада  $\gamma_-^u$ , которая быстрее, чем  $\gamma_+^u$  на фактор Больцмана  $\gamma_-^u = \gamma_+^u \exp(\lambda_{so}^u/k_B T)$ .

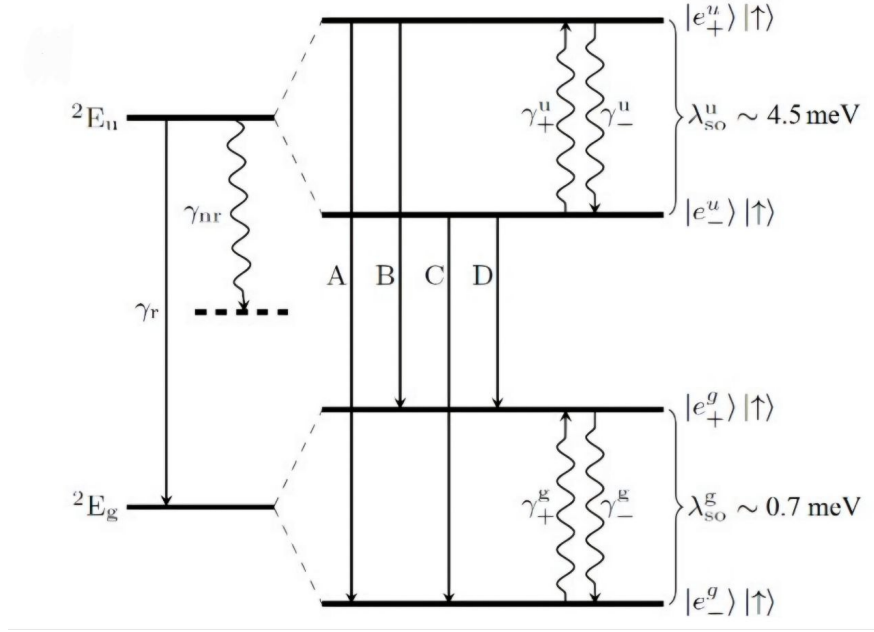


Figure 1. Схема уровней оптического электронного перехода в GeV-центре. Сплошными прямыми линияй отмечены оптические переходы, волнистыми – нерадияционные переходы.

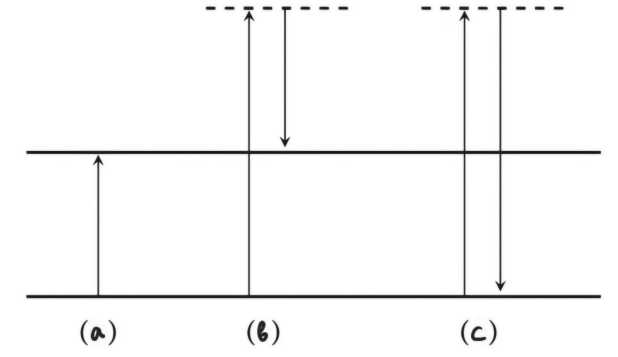


Figure 2. (a) – прямой однофононный процесс, (b) – двухфононный Рамановский процесс, (c) – упругое рассеяние фононов

## 2. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В данном разделе мы рассмотрим модель электрон-фононного взаимодействия, которая позволяет правильно описать температурные зависимости спектра. По существу, электрон-фононное взаимодействие аналогично электрон-фотонному. Есть известные выражения для распределения фононов по энергиям при заданной температуре (распределение Бозе-Эйнштейна), которое, в конечном счёте, используется для нахождения соответствующих характеристик спектра.

Невозмущённый гамильтониан спин-орбитального взаимодействия для нулевого и первого возмущённого уровней с заданным спином даётся формулой 1. Здесь  $\hbar\Delta$  – величина соответствующего тонкого расщепления,  $\sigma_z$  – матрица Паули. Отметим, что электрон-фононное взаимодействие не изменяет спинового состояния электрона, поэтому можно рассматривать тонкое расщепление с одним заданным спиновым состоянием, но с разными проекциями момента импульса.

$$H_0 = \pm \frac{1}{2} \hbar \Delta \sigma_z. \quad (1)$$

Гамильтониан фоонного газа описывается формулой 2. Здесь суммирование проводится по двум поляризациям  $p$  и по всем волновым векторам  $k$ ;  $\hbar\omega_k$  – энергия соответствующего фоона с волновым вектором  $k$ ,  $a_{p,k}^\dagger$  и  $a_{p,k}$  – операторы рождения и уничтожения.

$$\hat{H}_P = \sum_{p,k} \hbar\omega_k a_{p,k}^\dagger a_{p,k}. \quad (2)$$

Формула 3 задаёт возмущение, вызванное электрон-фоонным взаимодействием. Здесь  $\sigma_-$  и  $\sigma_+$  – соответствующие операторы повышения и понижения орбитального состояния электрона. Ясно, что определённое изменение орбитального момента электрона сопровождается поглощением фоона с определённой поляризацией. Коэффициент  $\chi_k$  задаёт частоту электрон-фоонного взаимодействия. Известно, что  $|\chi_k|^2 \approx \chi\omega$ , где  $\chi$  – константа. Усреднение берётся по всем модам  $k$  с частотой  $\omega$ .

$$\hat{V}_{e-p} = \sum_k \hbar\chi_k \left[ \sigma_+ \left( a_{-,k} + a_{-,k}^\dagger \right) + \sigma_- \left( a_{+,k} + a_{+,k}^\dagger \right) \right]. \quad (3)$$

### 2.1. Первый порядок возмущения

Рассмотрим 3 как возмущение, зависящее от времени. Тогда в первом порядке малости имеем выражения для скоростей переходов 4 и 5. Эти величины соответствуют обратной величине времени релаксации, соответственно, именно они задают характерную ширину уровня. Здесь  $n_{-,k}$  – количество фоонов с соответствующей поляризацией и волновым вектором,  $\delta$  – дельта-функция Дирака. Заметим, что данные переходы соответствуют однофоонному поглощению (случай (а) на рис. 2).

$$\gamma_+ = 2\pi \sum_k n_{-,k} |\chi_k|^2 \delta(\Delta - \omega_k), \quad (4)$$

$$\gamma_- = 2\pi \sum_k (n_{+,k} + 1) |\chi_k|^2 \delta(\Delta - \omega_k). \quad (5)$$

Учитывая, что плотность состояний  $\rho(\omega) = \rho\omega^2$ , где  $\rho$  – константа, получаем выражения 6, 7.

$$\gamma_+ = 2\pi\chi\rho\Delta^3 n(\Delta, T), \quad (6)$$

$$\gamma_- = 2\pi\chi\rho\Delta^3 (n(\Delta, T) + 1). \quad (7)$$

Распределение Бозе-Эйнштейна даётся формулой 8. При больших температурах, таких, чтобы экспоненту можно было разложить в ряд Тейлора  $T > 2.4$  К, скорости соответствующих переходов приближённо задаются формулой 9.

$$n(\Delta, T) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\Delta}{k_B T}) - 1}. \quad (8)$$

$$\gamma_+ \approx \gamma_- \approx 2\pi\chi\rho\Delta^2 \frac{k_B T}{\hbar}. \quad (9)$$

Видно, что в первом порядке возмущения зависимость ширины линии перехода от температуры квадратична. Однако такое рассмотрение правильно описывает экспериментальные данные только до температур  $T \sim 20$  К. При температурах выше указанной доминирующим становится двухфононный процесс.

## 2.2. Второй порядок возмущения

Из вида возмущения 3 следует, что для GeV-центров допускаются только процессы рассеяния фононов (с), рис. 2, в отличие от NV-центров, где доминирующим является Рамановский процесс (b). Однако есть в алмазе есть механическое напряжение, то процесс (b) становится возможным и для GeV-центров окраски.

Во втором порядке возмущения имеем формулу 10 для скорости переходов. Из неё также следует формула 11. Здесь  $\Omega$  – максимальная частота колебаний в алмазе, или Дебаевская частота.

$$\gamma_- = 2\pi\hbar^2 \sum_{k,q} n_{-,k} (n_{+,q} + 1) |\chi_k^2| |\chi_q^2| \left| \frac{1}{\Delta - \omega_k} + \frac{1}{\Delta + \omega_k} \right|^2 \delta(\Delta - \omega_k + \omega_q) \quad (10)$$

$$\gamma_- = 2\pi\hbar^2 \int_0^\Omega n(\Delta + \omega, T) (n(\omega, T) + 1) \overline{|\gamma_k(\Delta + \omega)|^2 |\chi_q(\omega)|^2} \left| \frac{1}{\Delta - \omega} + \frac{1}{\Delta + \omega} \right|^2 \rho(\Delta + \omega) \rho(\omega) d\omega \quad (11)$$

Как известно, температура дебая для алмаза  $\Theta = 2230$  К, что позволяет использовать приближение  $\Omega \gg \omega \gg \Delta$ . В таком случае формула 11 переходит в формулу 12. Отсюда исходит, что ширина линии зависит от температуры  $\propto T^3$ .

$$\gamma_- \approx \gamma_+ \approx 2\pi\hbar^2 \Delta^2 \chi^2 \rho^2 \int_0^\Omega n(\omega, T) (n(\omega, T) + 1) \omega^2 d\omega = \frac{2\pi^3}{3\hbar} \Delta^2 \chi^2 \rho^2 k_B^3 T^3. \quad (12)$$

## 2.3. Вычисление энергетических сдвигов

Как было показано выше, здесь применима аналогия с КЭД, только для фононов. Электрон-фононные взаимодействия также возмущают энергии орбитальных состояний во втором порядке теории возмущений. Сдвиги энергии во втором порядке  $\delta E_-$  ( $\delta E_+$ ) для состояний  $|e_- \rangle$  ( $|e_+ \rangle$ ) могут быть выражены в простой форме с использованием линейного фононного  $\{x, y\}$  поляризованного базиса. Сдвиг энергии из-за фононных мод с волновым вектором  $k$  и заселенностью  $n_{x(y),k}$  описан в формулах 13, 14.

$$\delta E_-(x(y), k) = \hbar^2 \chi_k^2 \left( \frac{n_{x(y),k}}{\omega - \Delta} - \frac{n_{x(y),k} + 1}{\omega + \Delta} \right), \quad (13)$$

$$\delta E_+(x(y), k) = \hbar^2 \chi_k^2 \left( \frac{n_{x(y),k}}{\omega + \Delta} - \frac{n_{x(y),k} + 1}{\omega - \Delta} \right), \quad (14)$$

где каждая поляризация вносит вклад независимо. Предполагая, что только моды с частотами  $\Omega \gg \omega \gg \Delta$  вносят значительный вклад в интеграл, затем, с точностью до наименьшего порядка по  $\Delta$ , тепловые средние сдвигов в энергиях орбиталей по всем (акустическим) колебательным уровням указаны в формулах 15 и 16.

$$\overline{\delta E_-} = \hbar^2 \chi \rho \left( -\frac{1}{3} \Omega^3 + \frac{\Delta}{2} \Omega^2 + \frac{\pi^2 k_B^2}{3\hbar^2} T^2 \right), \quad (15)$$

$$\overline{\delta E_+} = -\hbar^2 \chi \rho \left( \frac{1}{3} \Omega^3 + \frac{\Delta}{2} \Omega^2 + \frac{\pi^2 k_B^2}{3 \hbar^2} T^2 \right), \quad (16)$$

Это приводит к температурному сдвигу в тонком расщеплении, который пропорционален  $T^2$ , и не зависит от температуры средней энергии орбитальных состояний  $(\overline{\delta E_+} + \overline{\delta E_-})/2 = -\hbar^2 \chi \rho \Omega^3/3$  (формула 17). Это корректно предсказывает наблюдаемую зависимость от  $T^2$  для тонкой структуры из эксперимента, но не может предсказать зависимость от  $T^3$  положения пика.

$$\delta \Delta = \overline{\delta E_+} - \overline{\delta E_-} = -\hbar^2 \chi \rho \Delta \left( \Omega^2 + \frac{2\pi^2 k_B^2}{3 \hbar^2} T^2 \right), \quad (17)$$

#### 2.4. Вычисление сдвига пиков

Для предсказания положения пика нужно обратиться к формализму линейного эффекта Яна-Теллера. До сих пор мы считали, что фонон определяется двумя квантовыми числами:  $k$  - импульс и  $s$  - спин и работали в прямоугольных координатах  $(Q_x, Q_y)$ . Но, наша система обладает дополнительной симметрией, а именно симметрией вращения вокруг оси  $z$ . До этого мы принимали волновую функцию как  $\psi_i(Q_x)\psi_j(Q_y)$  ( $i$ - и  $j$ - независимы), которая не обладает цилиндрической симметрией. Поэтому мы переходим в полярные координаты  $(\rho, \phi)$  где волновая функция имеет вид  $\psi_{\nu,l}(\rho, \phi)$ , где  $\nu = 1, 2, \dots$  - главное вибрационное квантовое число и  $l = -\nu + 1, -\nu + 2, \dots, \nu - 1$  - квантовое число вибрационного углового момента, такое что вибрационные энергии мод с частотой  $\omega$  равны  $E_\nu = \nu \hbar \omega$ . В данном формализме распределение для мод зависит  $n$  зависит уже не от двух, а от четырех квантовых чисел, поэтому оно отличается. Получаем в итоге формулу 18, которая также хорошо предсказывает  $\propto T^2$  для сдвига тонкого расщепления.

$$\frac{1}{2} (\overline{\delta E_+} + \overline{\delta E_-}) = -2\hbar \chi \rho \int_0^\Omega \frac{2e^{\hbar\omega/k_B T} (e^{2\hbar\omega/k_B T} + 3)}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)(e^{\hbar\omega/k_B T} + 1)^2} \omega^2 d\omega \propto T^3, \quad (18)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 3. Здесь 1 - возбуждающий лазер, 2 - делительная пластина, 3 - поворотное зеркало, 4, 7 - объективы, 5 - образец на медном держателе, 6 - светофильтр, 8 - оптоволоконно. Часть лазерного излучения, попадая на делительную пластину, преломляется, проходит через поворотное зеркало и объективом фокусируется на образец. Свет от образца преобразуется объективом в параллельный пучок и проходит обратно через поворотное зеркало и делительную пластину. Светофильтр пропускает свет, излучённый от образца, но не пропускает лазерное излучение. Излучение образца фокусируется на оптоволоконно, подключённое к спектрометру. Медный держатель образца опускается в канистру с жидким азотом, охлаждая образец. Температура образца измеряется с помощью термометра.

Результат измерений спектра представлен на рис. 4. При температурах менее 200 К хорошо видно два пика, соответствующих тонкому расщеплению верхнего уровня (левый пик - переходы С и D, правый пик - переходы А и В на рис. 1). Ясно, что заселённость верхнего уровня ниже, чем заселённость нижнего, поэтому левый пик обладает большей интенсивностью. При температурах более 200 К эти два пика перестают быть различимыми. В любом случае эти пики (или один пик при больших температурах) аппроксимируется лоренцевским контуром. Исследуются зависимости ширины профиля на полувысоте и положения максимума от температуры.

Основные вклады в погрешность вносят неточность измерения температуры и неточность измерения длины волны. Во-первых, охлаждение при помощи жидкого азота проводилось очень быстро, поэтому скорости "обновления показателей" термометра не хватало для точного определения температуры в данный момент времени. К примеру, показания термометра

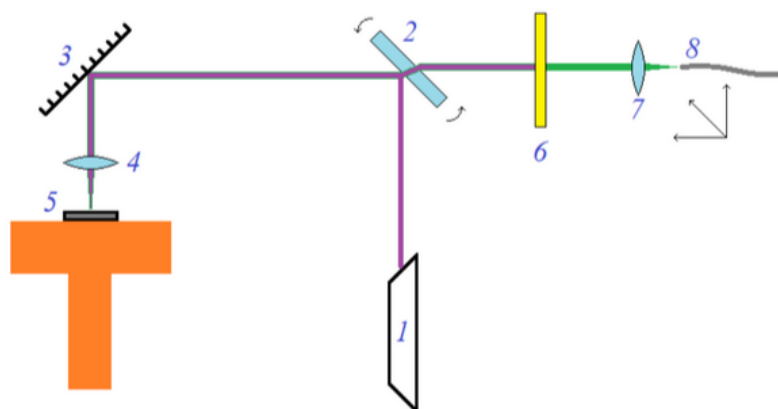
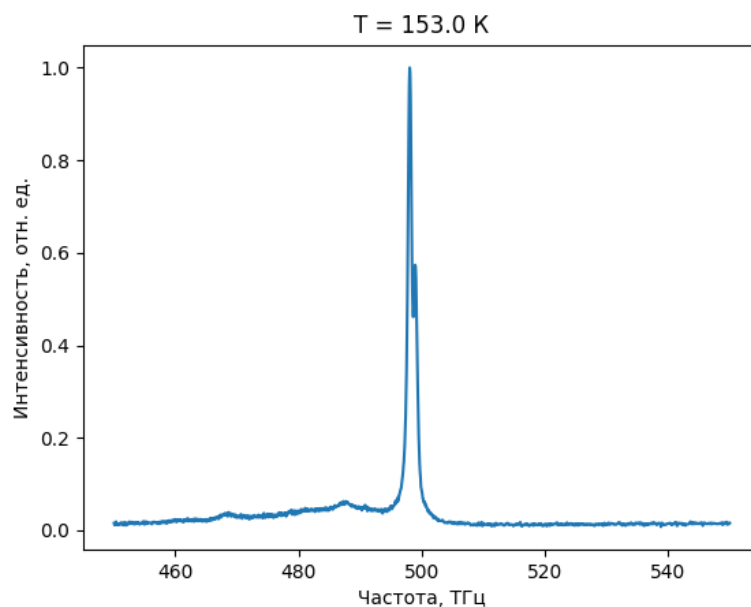


Figure 3. Схема установки

могли измениться за "один кадр" на более чем 2 градуса. Во-вторых, используемый спектрометр измеряет интенсивность с шагом 0.1 нм, а ширина пика составляет  $\sim 1$  нм, то есть в исследуемой области находится примерно 30 точек на 2 пика. Последнее обстоятельство усугубляется тем, что слева в спектре имеются ещё дополнительные переходы на другие колебательные уровни, которые, конечно, подавлены по сравнению с основными переходами, но существенно ограничивают область, в которой есть возможность аппроксимировать пик лоренцианом. Аппроксимация для различных температур приведена на рис. 5.

Figure 4. Спектр люминесценции при температуре  $T = 153$  K.

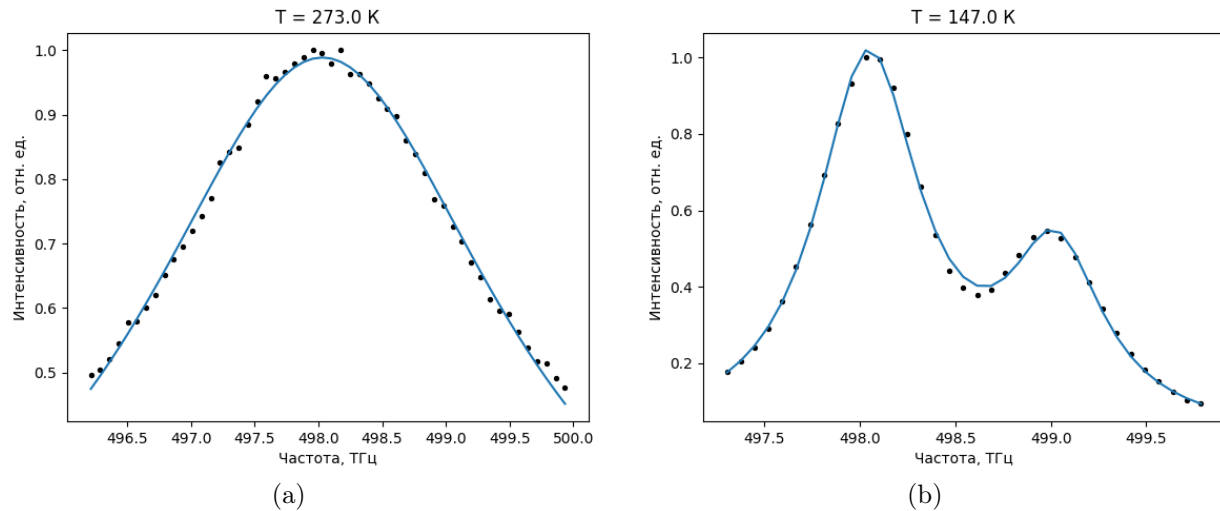


Figure 5. Аппроксимация лоренцианами пиков спектра люминесценции при температурах (a) 273 K, (b) 147 K

### 3.1. Зависимость ширины пика от температуры

Построим зависимость ширины пика от температуры. Температуры от 210 K до 240 K исключены, так как эти температуры являются "переходными" от двух пиков к одному, аппроксимация в таком случае затруднена. Погрешность измерения температуры оценим в 1 K, погрешность ширины пика – корень из дисперсии определения параметра ширины пика в функции `curve_fit` библиотеки `scipy, python`. Результат приведён на рис. 6 Зелёная линия – функция вида  $a + bT^3$ , приближающая исследуемую зависимость. Из графика  $a \approx 100$  МГц – ширина линии при нулевой температуре, что, разумеется, может соответствовать действительности. При попытке аппроксимировать зависимость функцией  $y \sim \alpha + \beta T^4$  естественная ширина линии получается в несколько раз больше, а при функции  $y \sim \alpha + \beta T^2$  вообще отрицательной. Ясно, что этот приведённый результат соответствует построенной теоретической модели.

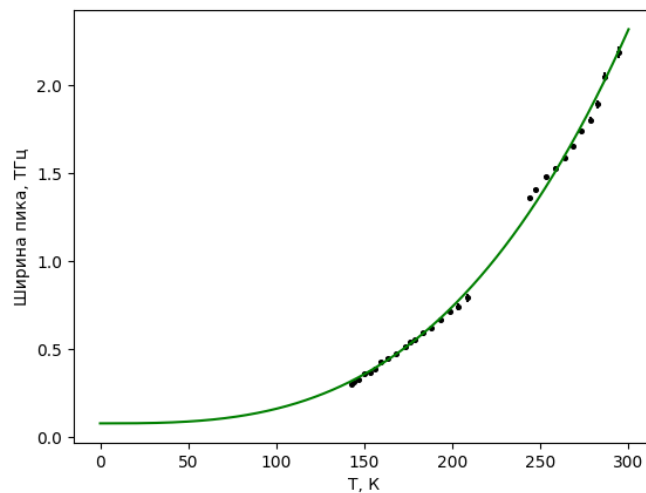


Figure 6. Зависимость ширины пика от температуры

### 3.2. Разность частот тонкого расщепления

На рис. 7 приведён график зависимости величины тонкого расщепления от температуры с аппроксимацией функцией  $\alpha + \beta T^2$  (зелёная линия). Из графика  $\alpha \approx 1.2$  ТГц  $\approx 5$  мэВ. Видно, что при температуре около 200 К ошибка начинает резко возрастать. Связано это с тем, что при такой температуре два пика уже перестают быть хорошо различимыми. Таким образом, величина тонкого расщепления при 0 К составляет примерно 5 мэВ.

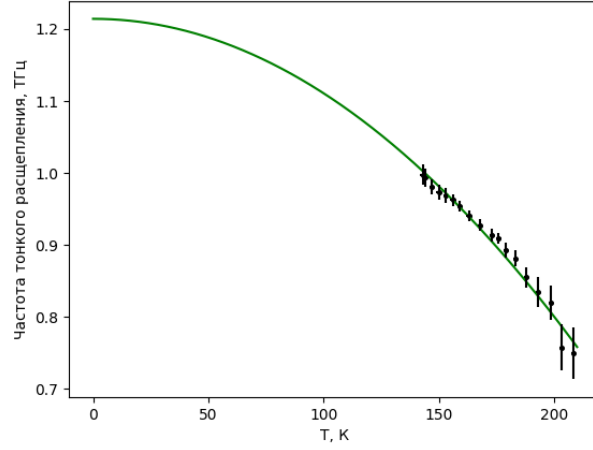


Figure 7. Зависимость частоты тонкого расщепления от температуры

### 3.3. Длина волны пика

График зависимости длины волны пика от температуры приведена на рис. 8. Зелёной линией обозначена аппроксимация функцией вида  $y = c + dT^3$ . Ясно, что экспериментальные результаты подтверждают построенную теоретическую модель.

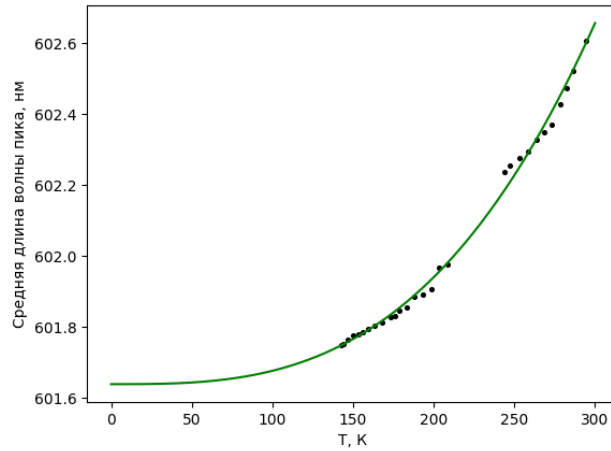


Figure 8. Зависимость длины волны пика от температуры



#### 4. ВЫВОД

В данной лабораторной работе была проверена применимость теоретической модели электрон-фоонного взаимодействия на примере GeV-центров окраски алмазов. Зависимость сдвига тонкого расщепления уровней от температуры  $\propto T^2$ , а сдвига самих энергий и ширин переходов  $\propto T^3$ . Основой развития эксперимента является усовершенствование оборудования: более точный спектрометр и возможность получить более низкие температуры. При помощи этого можно исследовать зависимость ширины пика при малых температурах (проверить линейность ширины пика от температуры). Также дополнительно можно исследовать спектр слева от главных пиков.

Эксперимент мы считаем удачным. Всем спасибо.

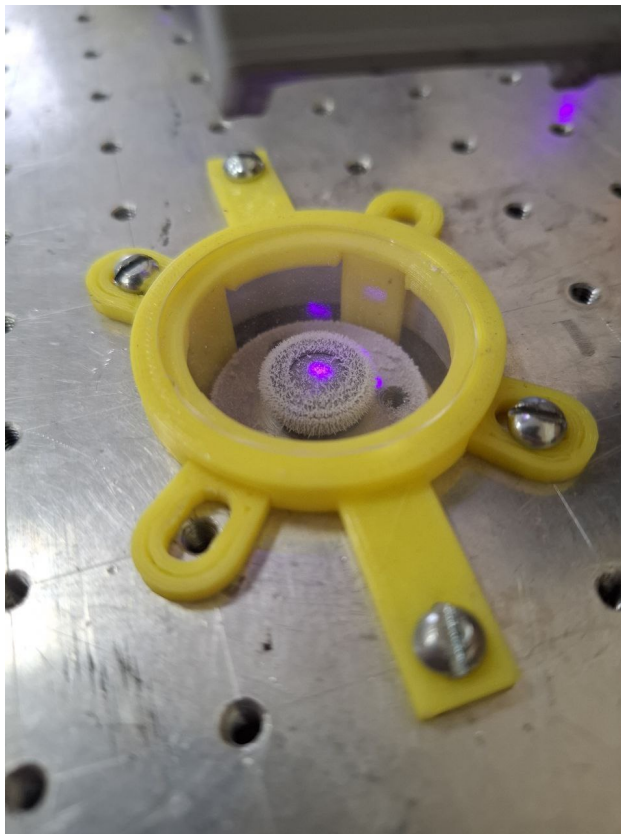


Figure 9. Замёрзший объектив