
Изучение свойств центров окраски в алмазах

Дмитрий Бобрышев,¹ Мусса Боллуев¹

¹Московский 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⁻, SiV⁻, GeV⁻, 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.

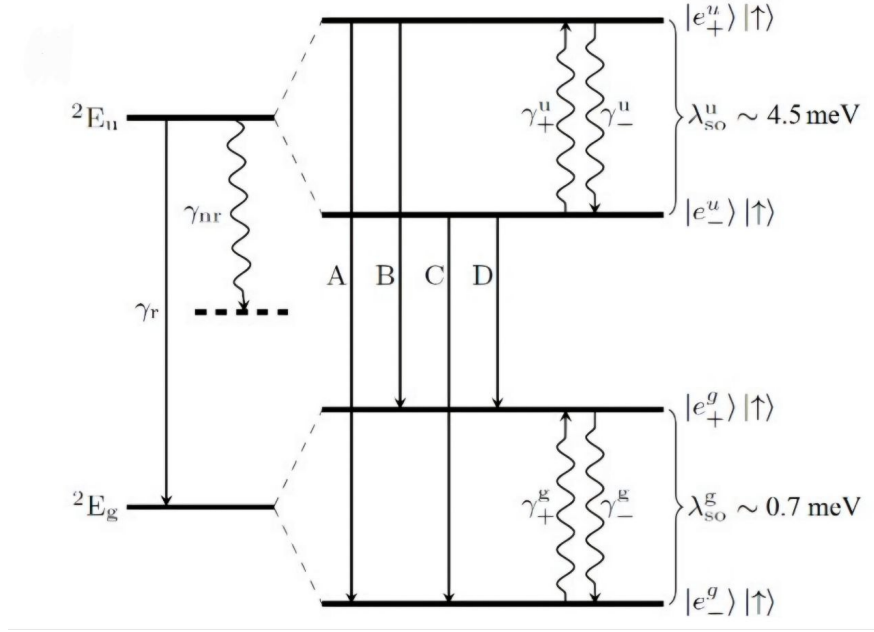


Figure 1. Схема уровней оптического электронного перехода в GeV-центре. Сплошными прямыми линияй отмечены оптические переходы, волнистыми – нерадияционные переходы.

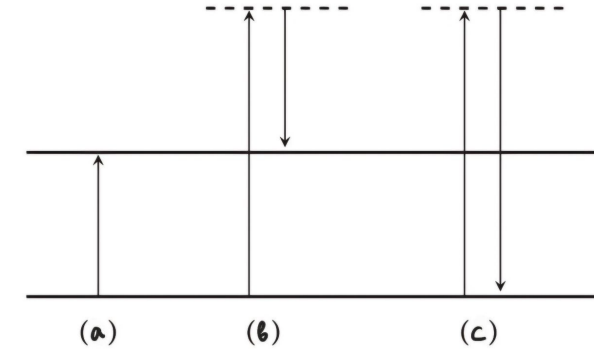


Figure 2. (a) – прямой однофононный процесс, (b) – двухфононный Рамановский процесс, (c) – упругое рассеяние фононов

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

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

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, δ – 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 ρ – 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 Ω – 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 $\propto T^3$.

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Результат измерений спектра представлен на рис. 3. 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 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 ~ 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. 4.

Итак, построим зависимость ширины пика от температуры. Температуры от 210 К до 240 К исключены, так как эти температуры являются "переходными" от двух пиков к одному, аппроксимация в таком случае затруднена. Погрешность измерения температуры оценим в 1 К, погрешность ширины пика – корень из дисперсии определения параметра ширины пика в функции `curve_fit` библиотеки `scipy`, `python`. Результат приведён на рис.

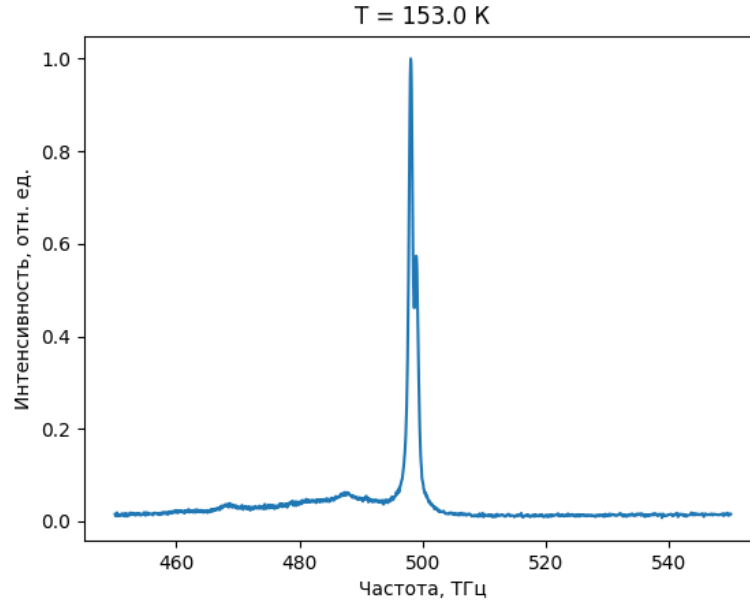


Figure 3. Спектр люминесценции при температуре $T = 153$ K.

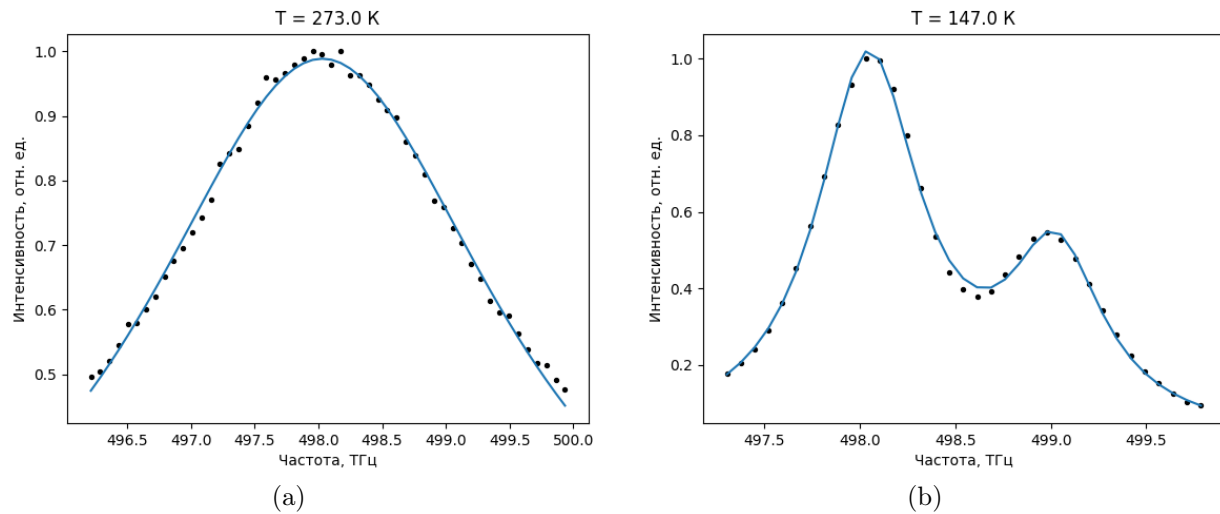


Figure 4. Аппроксимация лоренцианами пиков спектра люминесценции при температурах (a) 273 K, (b) 147 K

5 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.

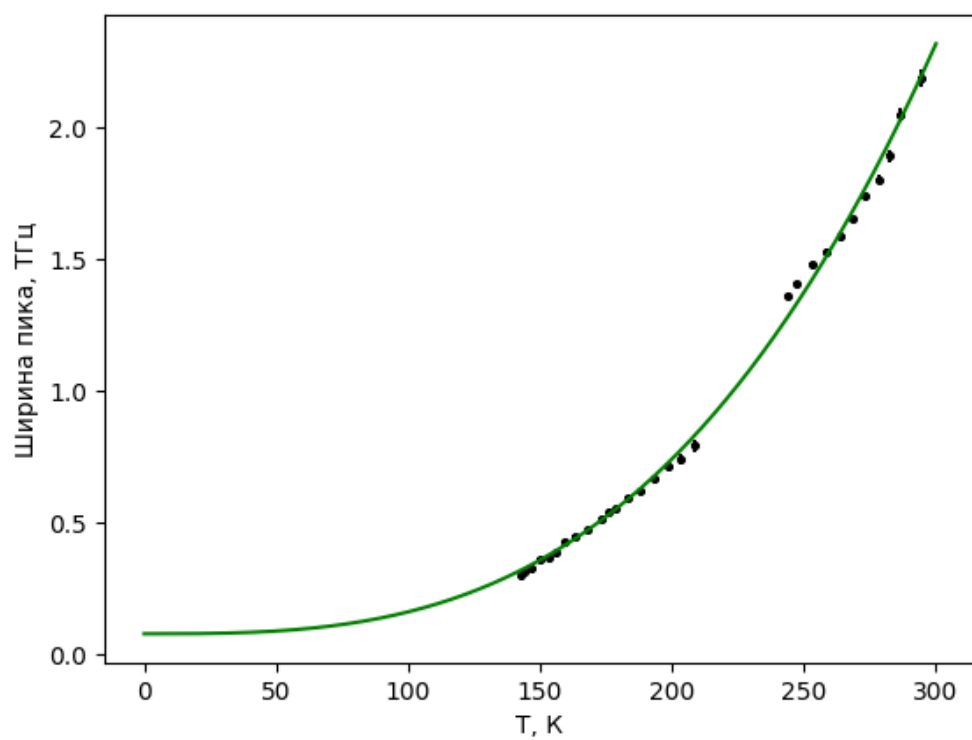


Figure 5. Зависимость ширины пика от температуры