
Изучение свойств центров окраски в алмазах

Дмитрий Бобрышев,¹ Андрей Алехин,¹ Михаил Алдушонков¹

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 типа центров окраски в конкретных алмазных пластинах.

Ключевые слова и фразы: Центры окраски в алмазах

1. ВВЕДЕНИЕ

Работа выполнена в лаборатории "Оптика сложных квантовых систем" Отделения Оптики под руководством Ивана Кожокару. На первом занятии нам провели экскурсию по лабораториям – показали квантовые компьютеры, атомные часы, резонаторы для создания ультрастабильных лазерных систем, и, собственно, лабораторию по изучению центров окраски. На следующем занятии именно в последней нам выдали задание: в лабораторию пришли образцы алмазных пластин с внедрёнными центрами окраски, но производитель не указал, какие именно атомы внедрены в кристаллическую решётку. Нам предстояло это выяснить.

Центры окраски в алмазах – это атомы, внедрённые в кристаллическую решётку алмаза. Наиболее интересными изученными центрами окраски являются NV-, GeV- и SiV-центры. Уровни энергии электронов, связанных с этими центрами, имеют ряд свойств, которые могут быть использованы в практических целях. Например, зависимость вида спектра люминесценции от температуры может быть основой для микроскопического датчика температуры, который применяется в исследовании внутриклеточной активности живых существ [1]. Кроме того, такой датчик может быть использован как замена существующих полупроводниковых термометров, в том числе в экстремальных условиях. Алмаз с центрами окраски может быть использован для измерения магнитного поля, что в перспективе открывает новые возможности для геологических исследований.

Системы электронных уровней GeV-центров и SiV-центров имеют одинаковую структуру, см. рис. 1, 2. NV-центры в данной работе не рассматриваются: для использования их в качестве микроскопического датчика температуры требуется воздействие микроволнового излучения, каковое не может быть сфокусировано на одну клетку и, кроме того, может её разрушить [1]. Основной переход γ_r имеет длину волны $\lambda_{GeV} \approx 605$ нм, $\lambda_{SiV} \approx 740$ нм соответственно у GeV и у SiV центров.

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 (А, В, С и D на рис. 1, 2), 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. 3 изображены возможные переходы электрона: в случае (а) 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 центрах окраски 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. Одной из целей работы

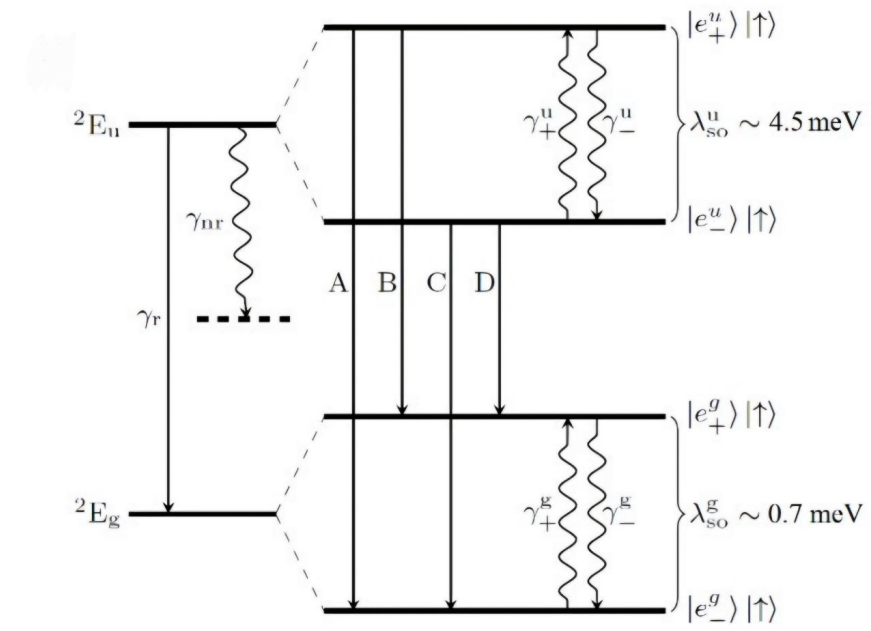


Figure 1. Схема уровней оптического электронного перехода в GeV-центре. Сплошными прямыми линияй отмечены оптические переходы, волнистыми – нерадационные переходы.

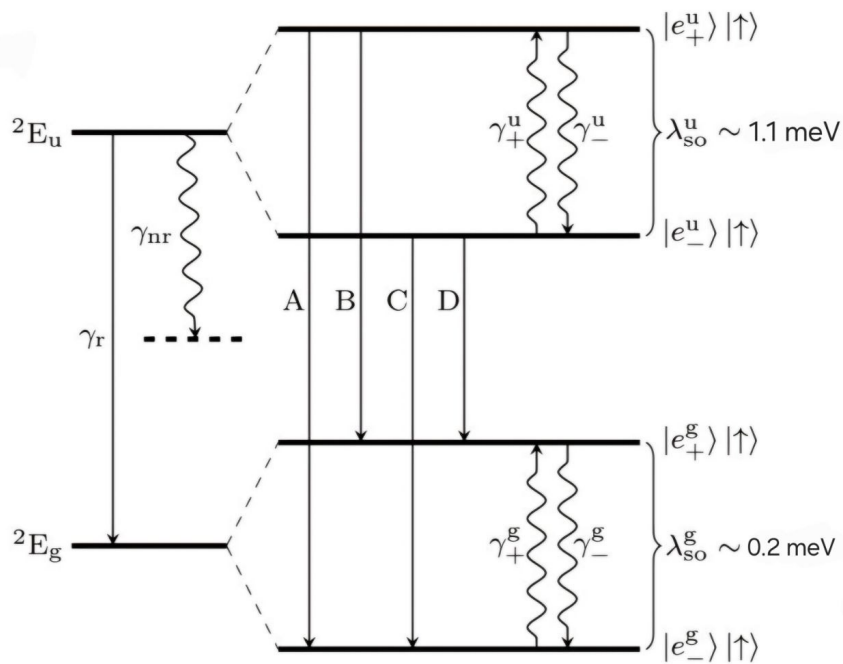


Figure 2. Схема уровней оптического электронного перехода в SiV-центре. Сплошными прямыми линияй отмечены оптические переходы, волнистыми – нерадационные переходы.

лаборатории является как можно более подробное исследование этих зависимостей для получения возможности определения температуры алмаза.

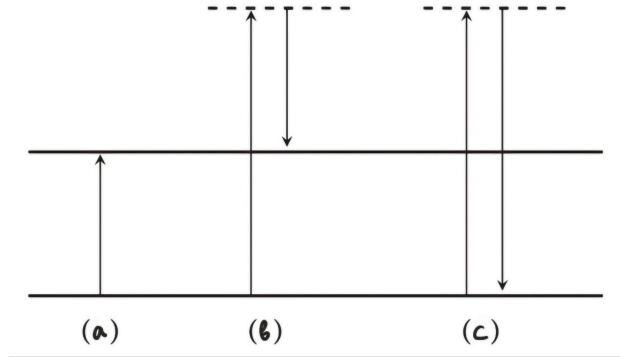


Figure 3. (a) – прямой однофононный процесс, (b) – двухфононный Рамановский процесс, (c) – упругое рассеяние фононов

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 фононного газа описывается формулой 2. Здесь суммирование проводится по двум поляризациям p и по всем волновым векторам k ; $\hbar\omega_k$ – энергия соответствующего фонона 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-фононным взаимодействием. Здесь σ_- и σ_+ – соответствующие операторы повышения и понижения орбитального состояния электрона. Ясно, что определённое изменение орбитального момента электрона сопровождается поглощением фонона с определённой поляризацией. Коэффициент χ_k задаёт частоту электрон-фононного взаимодействия. Известно, что $|\overline{\chi_k}|^2 \approx \chi\omega$, 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 фононов с соответствующей поляризацией и волновым вектором, δ – дельта-функция Дирака. Заметим, что данные переходы соответствуют однофононному поглощению (случай (а) на рис. 3).

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

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

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 рассматриваемых центров допускаются только процессы рассеяния фононов (с), рис. 3, в отличие от NV-центров, где доминирующим является Рамановский процесс (б). Однако есть в алмазе есть механическое напряжение, то процесс (б) становится возможным и для GeV- и SiV-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 $\propto T^3$.

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

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 δE_- (δE_+) 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 Δ , 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 (ρ, ϕ) 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 ω 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.

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

2.5. Нуль-фононная линия и фононное крыло

Электрон-фононное взаимодействие оказывает влияние не только на уширение спектра, но и на вид спектра. Разделяют так называемые нуль-фононную линию (ZPL) и фононное крыло. Наличие фононного крыла не позволяет фитить "чистую" нуль-фононную линию отдельно, поэтому в работе используется фит тремя лоренцианами, см. пример такого фита на рис. 4.

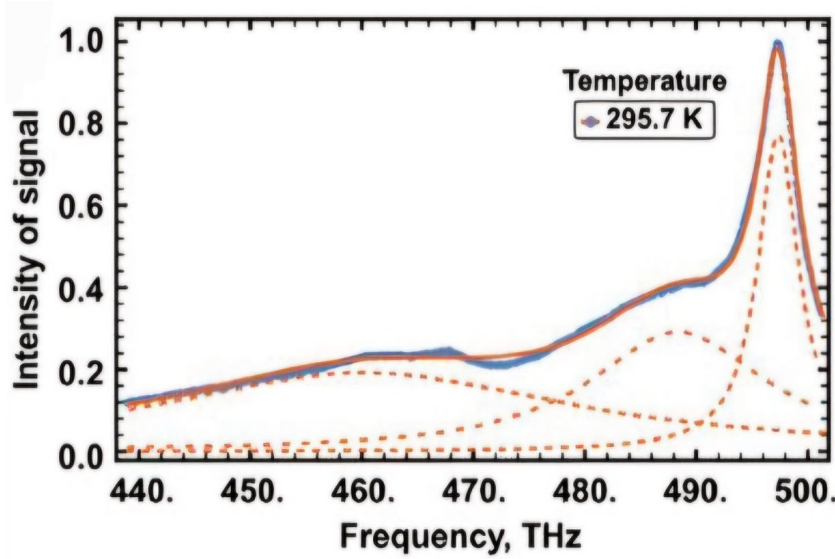


Figure 4. Пример фита тремя лоренцианами. Картинка взята из статьи [1] (для GeV-центров)

3. ДЕВИАЦИЯ АЛЛАНА

Ясно, что в случае измерения температуры мы хотим получить максимально точный результат. С точки зрения теории по виду спектра мы можем однозначно определить температуру, однако, как и в любой другой физической системе, в алмазе имеются различные флуктуации и шумы температуры, механического напряжения и других параметров, влияющих на итоговый спектр. Для учёта погрешности, вызванной влиянием шумов, используется девиация Аллана. Как известно, среднее значение шума данных равняется нулю, т.е. если провести бесконечное количество измерений и взять среднее, мы получим "чистый" результат. При этом провести бесконечное число измерений невозможно, однако при увеличении времени сбора данных влияние шумов уменьшается.

Девиация Аллана имеет следующий смысл: фиксированный набор данных разбивается на равные последовательные группы, значения в которых усредняются. Затем вычисляются разности квадратов этих средних между i -ой и $i+1$ -ой группой для всех таких групп и усредняется по i , формула 19. Получается вариация Аллана, которая зависит от разбиения на группы. Девиация Аллана представляет собой квадратный корень из вариации Аллана. В логарифмическом масштабе зависимость девиации Аллана от числа точек в каждой группе

(времени усреднения данных) является прямой. По наклону последней можно определить, какой именно тип шума присутствует при измерениях.

$$\sigma^2(\tau) = \frac{1}{2} \overline{(y_{i+1} - y_i)^2} \quad (19)$$

REFERENCES

1. Fan J.W. et al. Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor // ACS Photonics 2018, 5, 765-770.
2. Jahnke, K. D.; Sipahigil, A.; Binder, J. M.; Doherty, M. W.; Metsch, M.; Rogers, L. J.; Manson, N. B.; Lukin, M. D.; Jelezko, F. Electron-Phonon Processes of the Silicon-Vacancy Centre in Diamond. New J. Phys. 2015, 17 (4), 43011