

Резонансное рассеяние света оптическими фононами в кристалле алмаза с азотозамещенной вакансией

© Б.Х. Байрамов¹, В.В. Топоров¹, Ф.Б. Байрамов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bairamov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 июля 2020 г.

В окончательной редакции 27 июля 2020 г.

Принята к публикации 27 июля 2020 г.

Сообщается об обнаружении явления резонансного усиления интенсивности рассеяние света оптическими фононами в кристаллах алмаза с азотозамещенной вакансией. Установлено, что при этом определяющую роль в усилении интенсивности такого рассеяния играет процесс необычного резонанса с электронными переходами для оптически активных примесей азота с обеими бесфононными линиями: для нейтрального NV^0 -центра при 575.468 нм и для отрицательно заряженного NV^- -центра при 637.874 нм. Полученные экспериментальные данные указывают на обнаружение сильного резонансного усиления интенсивности во входном канале рассеяния для NV^0 -центра и в выходном канале для NV^- -центра.

Ключевые слова: двойное резонансное рассеяние света, алмаз, NV -центр.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50138.9492

1. Введение

Спектроскопия неупругого (рамановского) рассеяния света начиная с его независимого открытия Ч.В. Раманом и Г.С. Ландсбергом вместе с Л.И. Мандельштамом [1,2] стала одним из наиболее привлекательных методов исследования динамики элементарных возбуждений и структуры в различных конденсированных средах. С квантово-механических позиций процесс рамановского рассеяния обусловлен электронным переходом падающих на образец фотонов из основного состояния в возбужденное состояние и происходит через промежуточные электронные состояния электронно-дырочных пар. Последние формируют элементарные возбуждения с переходом к конечному состоянию и излучают соответствующие смещенные по энергии рассеянные фотоны. Соответственно, промежуточные электронные состояния играют ключевую роль, формируя квантовые пути, определяющие природу важных механизмов нерезонансного и резонансного поведения рассеяния, а также интерференции в возбуждающем и рассеянном каналах.

В отличие от традиционно исследуемого и обычно интерпретируемого двухзонного резонансного усиления интенсивности рамановского рассеяния света (см., например, [3,4]), было впервые предсказано и экспериментально обнаружено явление многозонного резонансного усиления интенсивности рассеяния света сначала для рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна акустическими фононами, на примере кристаллов ZnSe [5]. Затем аналогичный подход был найден и исследован для случая рамановского рассеяния света оптическими фононами, на примере кристаллов AgJ [6]. При этом на основе

появившейся экспериментальной возможности выполнения строгих количественных измерений интенсивностей для хорошо спектрально разрешенных узких линий оптических и акустических фононов было установлено, что полученные экспериментальные данные зависимости интенсивности рассеяния света колебаниями решетки от энергии квантов возбуждающего излучения недостаточно хорошо описываются на основе широко используемой двухзонной теории Лоудона [3]. Такая модель резонансного рассеяния [3] не учитывает кулоновского взаимодействия промежуточными электронными состояниями, рассматривая их как состояния несвязанной электронно-дырочной пары. В введенной теории многозонного резонансного усиления интенсивности рассеяния света колебаниями решетки в качестве промежуточных электронных состояний были строго и подробно описаны не рассматривавшиеся ранее атомоподобные экситонные состояния, принадлежащие как дискретным экситонным зонам, так и непрерывному спектру, а также высоколежащие валентные зоны [5,6]. В последующие годы теория многозонного резонансного рассеяния света и развитые в [5–7] подходы были использованы и подтверждены в работах [8,9]. С их учетом были пересчитаны результаты ранее выполненных исследований для ряда полупроводников группы $A^{III}B^V$ [8,9], а также подтверждены для многих полупроводниковых материалов — от объемных (например, [7–12]) до низкоразмерных наноструктур (например, [13–17]). В кристаллах алмаза, легированных азотом, формирование большого числа электронных уровней может обуславливать наиболее яркое проявление механизма многозонного резонансного неупругого рассеяния света.

В данной работе представлены результаты исследований рамановского рассеяния света на оптических фононах для случая ансамбля оптически активных NV-центров в кристаллах алмаза с азотозамещенной вакансией. Такой точечный дефект в алмазе в присутствии азота представляет собой вакансию атома углерода, связанную с атомом азота. Кристаллы алмаза с такими центрами привлекают значительный интерес в связи с перспективами их использования в квантовых технологиях. Полученные нами данные указывают на обнаружение сильного резонансного усиления интенсивности рассеяния света на оптических фононах. Установлено, что при этом определяющую роль играют процессы резонанса с электронными переходами для примесей азота с обеими бесфононными линиями: для нейтрального NV⁰-центра и для отрицательно заряженного NV⁻-центра.

2. Методика эксперимента

Возбуждение спектров рамановского рассеяния света осуществлялось излучением второй гармоники непрерывного лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны $\lambda_i = 532.070$ нм и непрерывного гелий-неонового лазера с $\lambda_i = 632.817$ нм по методике, приведенной в [18–20]. Использовался образец пластины монокристалла алмаза с размерами $3.0 \times 2.5 \times 0.5$ мм. Образец, ориентированный по оси (100), был получен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition). Содержание примесей азота $[N_s]^0 < 1$ мд (миллионная доля). Шероховатость поверхности отполированных поверхностей составляла < 30 нм. Измерения спектров рассеяния света оптическими фононами выполнены при комнатной температуре в конфигурации рассеяния на прямой угол $Z(XZ)Y$ с осями X , Y и Z соответственно, вдоль направлений $[110]$, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ в одних и тех же экспериментальных условиях. Измеренные значения частот калибровались с помощью регистрации линий неоновой лампы при 572.923 и 692.947 нм.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Типичные спектры рамановского рассеяния света поперечными оптическими фононами $E(TO)$ симметрии для локальной симметрии C_{3v} в исследуемом кристалле алмаза с азотозамещенной вакансией приведены на рис. 1 и 2 и обозначены R . Спектр на рис. 1 получен при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 632.817$ нм для оптического фонона при 1332.4 см^{-1} . На рис. 2 представлен спектр, полученный при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 532.070$ нм для оптического фонона при 1332.9 см^{-1} . Такие спектры оптических фононов на рис. 1 и 2 зарегистрированы при одних и тех

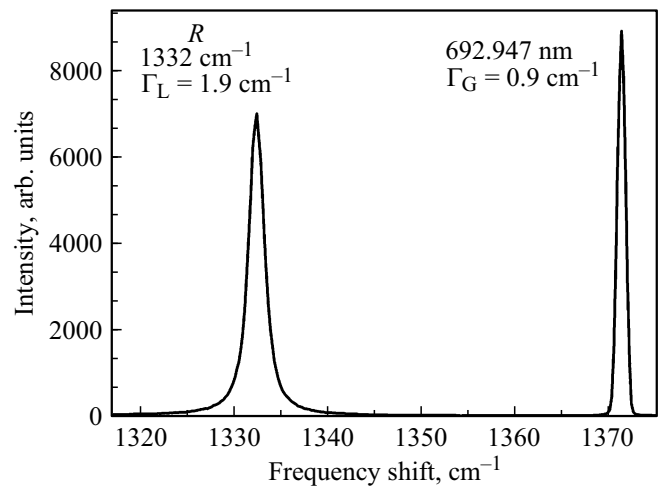


Рис. 1. Спектр рассеяния света оптическими фононами в кристалле алмаза с азотозамещенной вакансией, полученный при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 632.817$ нм. Гауссов контур спектральной линии неоновой лампы на длине волны 692.947 нм, использованной для калибровки, указывает также на величину спектрального разрешения $\Gamma_G = 0.9 \text{ см}^{-1}$.

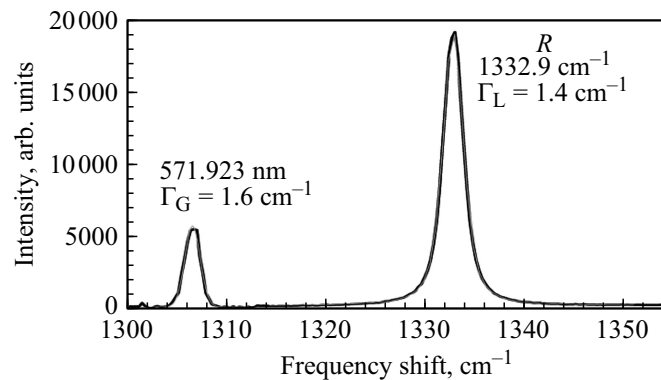


Рис. 2. Спектр рассеяния света оптическими фононами в кристалле алмаза с азотозамещенной вакансией, полученный при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 532.070$ нм. Гауссов контур спектральной линии неоновой лампы на длине волны 571.923 нм указывает на величину спектрального разрешения $\Gamma_G = 1.6 \text{ см}^{-1}$.

же экспериментальных условиях (конфигурации рассеяния, температуре, мощности возбуждающего излучения и др.). Из представленных спектров хорошо видно, что в алмазе с азотозамещенной вакансией в процессах рамановского рассеяния света при возбуждении соответствующими длинами волн излучений используемых лазеров наблюдаются новые особенности, связанные с существенным изменением интенсивностей линий рассеяния света оптическими фононами. Установлено, что при этом определяющую роль играют процессы резонанса с двумя электронными переходами для оптически активных примесных центров азота: (1) с бесфононной

линией для нейтрального NV^0 -центра при 575.468 нм во входном канале рассеяния при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 532.070$ нм и (2) для отрицательно заряженного NV^- -центра при 637.874 нм в выходном канале рассеяния при возбуждении излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 632.817$ нм. Судя по приведенным шкалам интенсивностей на рис. 1 и 2, а также с учетом инструментальных поправок на энергетическую зависимость чувствительности спектрометра, спектральную ширину щелей, на оптическое поглощение и $(1/\lambda_i)^4$ -зависимость интенсивности рассеяния, при возбуждении спектра излучением лазера с длиной волны $\lambda_i = 532.070$ нм наблюдается необычное увеличение интенсивности спектров рассеяния света оптическими фононами более чем в 2.5 раза. При этом больший вклад в механизм резонансного усиления интенсивности рассеяния играет нейтральный NV^0 -центр во входном канале рассеяния.

4. Заключение

Таким образом, при резонансном возбуждении внутривалентных переходов примесных центров на примере кристалла алмаза с азотозамещенной вакансией впервые обнаружено явление резонансного усиления интенсивности рамановского рассеяния света оптическими фононами. Установлено, что ключевую роль в формировании квантовых путей, определяющих природу важных механизмов резонансного поведения рассеяния, играют как нейтральный NV^0 -центр во входном канале рассеяния, так и отрицательно заряженный NV^- -центр в выходном канале рассеяния. Но при этом выявлено, что больший вклад в механизм резонансного усиления интенсивности рассеяния света оптическими фононами, более чем в 2.5 раза, обусловлен нейтральным NV^0 -центром во входном канале рассеяния.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.V. Raman. *Nature*, **121**, 619 (1928).
- [2] G. Landsberg, L. Mandelstam. *Naturwissenschaften*, **16**, 557 (1928).
- [3] R. Loudon. *Proc. Royal Soc. (London)*, **A 275**, 218 (1963).
- [4] *Light Scattering in Solids, Topics in Applied Physics*, ed. by M. Cardona, G. Guntherodt] (Springer, Berlin-Heidelberg-N. Y., 1974) p. 543.
- [5] E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, B.H. Bairamov, A.B. Gol'tsev, V.V. Toporov. *Phys. Rev. B*, **29**, 4508 (1984).
- [6] B.H. Bairamov, A.V. Gol'tsev, E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, V.V. Toporov. *Sov. Phys. Solid State*, **25**, 739 (1983).
- [7] F.H. Bayramov, G. Irmer, V.V. Toporov, B.H. Bairamov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 05FE06 (2011).
- [8] A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **39**, 8388 (1989).
- [9] C. Trallero-Giner, K. Syassen. *Phys. Status Solidi B*, **247**, 182 (2010).
- [10] R.P. Miranda, M.I. Vasilevskiy, C. Trallero-Giner. *Phys. Rev. B*, **74**, 115317 (2006).
- [11] C. Trallero-Giner, K. Kunc, K. Syassen. *Phys. Rev. B*, **73**, 205202 (2006).
- [12] A.M. Yaremko, V.V. Koroteyev, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhan, H. Ratajczak, A.J. Barnes, B. Silvi. *Chem. Phys.*, **388**, 57 (2011).
- [13] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, Е.Д. Полоскин, Б.Х. Байрамов, C. Röder, C. Sprung, C. Bohmhammel, G. Seidel, G. Irmer, A. Lashkul, E. Lahderanta, Y.W. Song. *ФТП*, **47**, 607 (2013).
- [14] Б.Х. Байрамов. *ФТТ*, **58**, 707 (2016).
- [15] Ф.Б. Байрамов, Е.Д. Полоскин, А.Л. Чернев, В.В. Топоров, М.В. Дубина, Б.Х. Байрамов. *ФТП*, **51** (10), 1376 (2017).
- [16] Ф.Б. Байрамов, Е.Д. Полоскин, А.Л. Чернев, В.В. Топоров, М.В. Дубина, C. Sprung, H.K. Lipsanen, Б.Х. Байрамов. *Письма ЖТФ*, **44** (2), 72 (2018).
- [17] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, Е.Д. Полоскин, Б.Х. Байрамов, М.В. Дубина, Е. Лахдеранта, Х. Липсанен, Б.Х. Байрамов. *Письма ЖЭТФ*, **99**, 437 (2014).
- [18] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, О.Б. Чакчир, В.Н. Анисимов, Б.Х. Байрамов. *Письма ЖТФ*, **44** (12), 3 (2018).
- [19] V.H. Bairamov, V.V. Toporov, F.B. Bayramov, A.D. Bouravleuv, J.T. Holmi, H. Lipsanen, V.P. Popov, I.N. Kuprianov, Yu.N. Pal'anov, D. Braukmann, J. Debus, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Сибир. физ. журн.*, **13** (3), 73 (2018).
- [20] V.H. Bairamov, V.V. Toporov, F.B. Bayramov. *Semiconductors*, **53** (16), 2129 (2019).

Редактор Г.А. Оганесян

Resonant Raman light scattering by optical phonons in diamond crystals with nitrogen vacancy centers

B.H. Bairamov¹, V.V. Toporov¹, F.B. Bayramov²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We report on direct observation of the resonant Raman scattering by the optical phonons in nitrogen-doped single crystal diamond. It is established a key role of the electronic transitions of two zero-phonon lines, namely: the neutral nitrogen NV^0 center at 575.468 nm and the other negatively-charged nitrogen NV^- center at 637.874 nm. The data enables observation of the strong incoming resonance for nitrogen NV^0 and out-going resonance for nitrogen NV^- centers. Experimental data directly demonstrate observation of the strong resonant scattering in the input channel for the NV^0 center of nitrogen and in the output channel for the NV^- center.