

08,03

Создание оптически адресуемых спиновых центров в гексагональном нитриде бора путем облучения протонами

© Ф.Ф. Мурзаханов¹, И.Э. Мумджи¹, Г.В. Мамин¹, Р.В. Юсупов¹, В.Ю. Давыдов²,
А.Н. Смирнов², М.В. Музафарова², С.С. Нагалюк², В.А. Солтамов¹

¹ Институт физики, Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: marina.muzafarova@mail.ioffe.ru, murzakhanov.fadis@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 19 апреля 2022 г.

Исследована возможность создания дефектов, обладающих спин-зависимой флуоресценцией в ван-дер-Ваальсовом материале — гексагональном нитриде бора (hBN), посредством облучения последнего протонами высоких энергий ($E_p = 15 \text{ MeV}$). Методами микрофотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса показано, что такое облучение приводит к созданию вакансий бора в отрицательном зарядовом состоянии (V_B^- -центров), основное спиновое триплетное ($S = 1$) состояние которых демонстрирует оптически индуцированную инверсную заселенность.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, микро-фотолюминесценция, гексагональный нитрид бора, вакансия бора.

DOI: 10.21883/FIT.2022.08.52703.349

1. Введение

Одним из основных критериев применимости оптически активных дефектов в широкозонных полупроводниках для развития квантовых технологий, является наличие у дефекта канала спин-зависимой рекомбинации под действием оптической накачки, приводящего к преимущественному заселению одного из спиновых подуровней дефекта [1]. Данное свойство позволяет конвертировать спиновое состояние дефекта в оптический квант посредством сканирования микроволновой частоты — возбуждение переходов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) между электронными спиновыми подуровнями, открывая возможность считывания спина посредством оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [1–3]. В качестве наиболее изученных представителей дефектов данного типа стоит упомянуть отрицательно заряженный азотно-вакансионный дефект в алмазе и вакансионные дефекты в карбиде кремния [1,2,4–7]. Используя оптически-выстроенные высокоспиновые состояния этих дефектов, удалось предложить и реализовать квантовые сенсоры высокого пространственного разрешения [5,8,9], квантовые сети [10], лазеры, активные при комнатной температуре [11,12]. Однако и алмаз, и карбид кремния, будучи построены из sp^3 -гибридизованных атомов, представляют собой 3D кристаллические матрицы.

Совсем иной матрицей для оптически активных дефектов представляется широкий класс так называемых ван-дер-Ваальсовых (вдВ) материалов, и в особенности

гексагональный нитрид бора (hBN), который благодаря сверхширокой запрещенной зоне ($E_g \approx 6 \text{ eV}$) [13] способен содержать дефекты, активные в диапазоне от УФ вплоть до ИК [14,15]. Присущая гексагональному нитриду бора sp^2 -гибридизация приводит к образованию двумерных слоев, атомы в которых связаны прочными плоскостно-тригональными ковалентными σ связями, в то время как сами 2D-слои связаны между собой слабыми силами ван-дер-Ваальса. Разрывая слабое вдВ взаимодействие, удается получать материалы, являющиеся предельным конденсированным состоянием вещества — моноатомарный слой, уникальные свойства которого во многом обусловлены плоскостно-тригональной структурой [16].

Спиновые и оптические свойства дефектов в матрице hBN в настоящий момент интенсивно исследуются [13] ввиду недавно продемонстрированной возможности их использования в качестве источников одиночных фотонов [17–19], кубитов [20,21], квантовых сенсоров магнитных полей, температуры и давления [22,23]. Недавно было показано, что люминесценция ряда центров в hBN является спин-зависимой, открывая возможность регистрировать соответствующие сигналы ОДМР [24–27]. Однако стоит отметить, что на сегодняшний день, однозначно установлена природа и микроскопическая структура только одного типа оптически-активного дефекта. Этот дефект представляет собой отрицательно заряженную вакансию бора (V_B^- -центр), находящуюся в регулярном окружении трех атомов азота (рис. 1, *a*) [21,24], спиновые и оптические свойства которого кратко сформули-

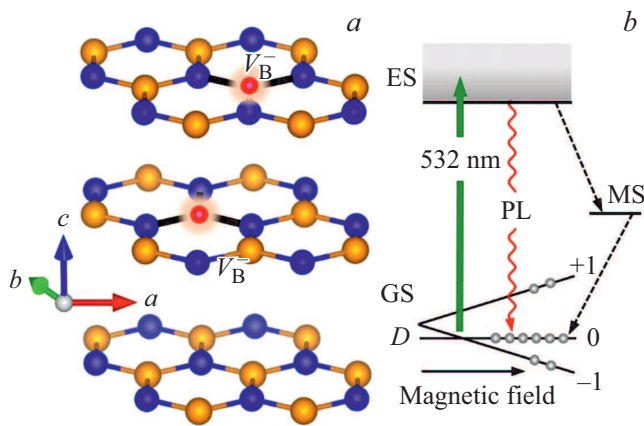


Рис. 1. *a* — структура hBN с вакансиями бора (показаны красными шариками). Синим показаны атомы азота, желтым — атомы бора. *a, b, c* — направления базисных векторов кристаллической решетки, ось *c* — гексагональная ось, перпендикулярная базисным 2D BN-плоскостям. Черные сплошные линии показывают оборванные связи. *b* — энергетическая схема уровней цикла оптической накачки спинового подуровня $m_s = 0$ основного триплетного состояния ($S = 1$) V_B^- -центров. Расщепление спиновых подуровней в нулевом магнитном поле обозначено как *D*. Основное состояние расщеплено внешним магнитным полем (Magnetic field). Оптическое возбуждение $\lambda = 532$ nm (сплошная стрелка) приводит к переходам электронов из основного состояния (GS) в возбужденное (ES) и посредством оптической рекомбинации (PL, красная волнистая линия) обратно в основное состояние без изменения электронного спина. За счет наличия в системе уровней метастабильного состояния (MS) происходит спин-зависимая рекомбинация, обозначенная штриховыми стрелками, приводящая к преимущественному заселению $m_s = 0$.

рованы на рис. 1, *b* в соответствии с ранее полученными результатами [21,24]. Для дальнейшего исследования свойств этих дефектов необходимо иметь инструмент их воспроизводимого и контролируемого создания в матрице нитрида бора.

В настоящей работе мы показываем, что таким инструментом является облучение hBN протонами высоких энергий. Стоит отметить, что ранее исследовалась возможность создания данных дефектов путем облучения нитрида бора нейтронами и электронами высоких энергий [24,29], ионами азота [30], а также посредством фемтосекундных лазерных импульсов [31].

2. Экспериментальная часть

Коммерчески доступные монокристаллы гексагонального нитрида бора (производитель hq Graphene) облучались протонами на изохронном циклотроне со следующими параметрами: энергия протонов $E_p = 15$ MeV, общая доза облучения $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻². Диапазон температур образца при облучении протонами находился в пределах 20–100°C. После процедуры облучения образцы

hBN исследовались методами микро-фотолюминесценции (μ -ФЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с целью обнаружения дефектов, созданных в результате радиационного воздействия. Эксперименты по μ -ФЛ проводились на спектрометре T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Lille, France), оснащенного конфокальным микроскопом и кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Для возбуждения люминесценции использовалась линия $\lambda = 532$ nm (2.3308 eV) Nd:YAG-лазера. Луч лазера на поверхности образца фокусировался с использованием объектива Leica PL FLUOTAR 50× (NA=0.55) в пятно диаметром ~ 2 μ m. Спектры люминесценции регистрировались с использованием дифракционной решетки 600 штрихов/mm. Исследования методом ЭПР проводились на коммерческом ЭПР спектрометре производства фирмы Bruker Elexsys 680 в W-диапазоне (частота 94 ГГц). Для охлаждения образца использовался проточный гелиевый криостат Oxford Instruments ESR-9 (Abingdon, Oxfordshire, UK).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a* приведен низкотемпературный спектр фотолюминесценции образца hBN после облучения протонами. Наблюдаемая широкая полоса в ближнем ИК-диапазоне соответствует спектральной полосе вакансий бора в отрицательном зарядовом состоянии, как это было показано ранее в ряде работ с использованием

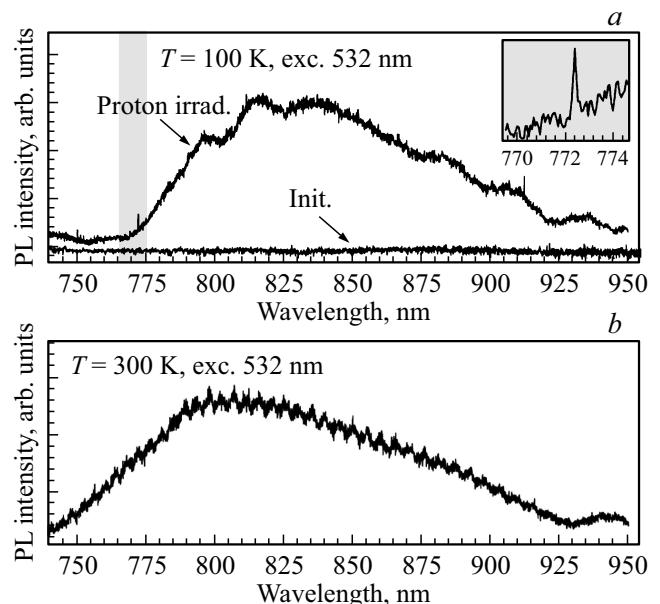


Рис. 2. *a* — фотолюминесценция образца hBN, зарегистрированная до (init.) и после облучения протонами (proton irradi.) при температуре $T = 100$ K, возбуждение линией Nd:YAG лазера $\lambda = 532$ nm. На правой вставке показана БФЛ V_B^- -центров (максимум на длине волны $\lambda = 772.4$ nm). *b* — спектр ФЛ образца hBN, облученного протонами, зарегистрированный при температуре $T = 300$ K.

метода ОДМР [20,24,28]. Стоит отметить, что в образце hBN до облучения протонами вышеописанные особенности не наблюдались.

Слабоинтенсивный пик в спектре ФЛ с максимумом на длине волны $\lambda = 772.4$ nm, показанный на вставке рис. 2, *a* в увеличенном масштабе, соответствует бесфоновой линии V_B^- -центров, как это было показано ранее в работах [32,33]. В частности, в работе [33] максимум этой БФЛ был установлен равным $\lambda = 773 \pm 2$ nm. Стоит отметить, что в образце hBN до облучения протонами, выше описанные спектральные особенности не наблюдались, как это видно из спектра, обозначенного init. на рис. 2, *a*. Отличительной особенностью V_B^- -центров является то, что они обладают ФЛ активной и при комнатной температуре, как это показано на рис. 2, *b*. Таким образом, нами показано наличие всех оптических характеристик, свидетельствующих об успешном создании V_B^- -центров с использованием протонного облучения.

Основное состояние V_B^- -центров без учета сверхтонких взаимодействий с ядрами подрешеток азота и бора описывается спиновым Гамильтонианом (1), включающим зеемановский член, и члены, описывающие расщепление спиновых подуровней в нулевом магнитном поле, наличие которого приводит к возникновению тонкой структуры в спектре ЭПР ввиду частичного снятия спинового вырождения

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D(S_z^2 - 2/3) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где \mathbf{S} — оператор электронного спина, μ_B — магнетон Бора, g — фактор спектроскопического расщепления, \mathbf{B} — постоянное магнитное поле; D и E — параметры тонкой структуры (нулевого расщепления); S_z , S_x и S_y — спиновые операторы проекции триплетного центра, при этом ось z коллинеарна гексагональной оси c .

На рис. 3 представлен спектр ЭПР, зарегистрированный в режиме первичного ЭСЭ в образце hBN, облученном протонами. Образец hBN был ориентирован так, что его гексагональная ось c направлена параллельно вектору постоянного магнитного поля \mathbf{B} ($B \parallel c$, $\theta = 0^\circ$). Запись спектра ЭПР была проведена при температуре 50 K с использованием оптического возбуждения $\lambda = 532$ nm. Дублет линий в магнитных полях, обозначенных на рис. 3 как B_l и B_h отражает наличие расщепления в нулевом магнитном поле (D), вызванного преимущественно спин-спиновым взаимодействием. Таким образом, эта пара линий, разнесенная друг относительно друга на расстояние $\Delta B = 2D/g\mu_B = 252.1$ mT, соответствует разрешенным переходам ЭПР $\Delta m_s = \pm 1$ между спиновыми подуровнями триплета, как это схематично показано на вставке рис. 3. Симуляция спектра ЭПР (см. штриховая линия на рис. 3) была проведена с использованием спинового гамильтониана (1) и с параметрами $g = 2.0035$, $D = 3530$ MHz и $E = 50$ MHz, соответствующими спектроскопическим параметрам V_B^- -центров [24]. Благодаря наличию метастабильного промежуточного уровня в

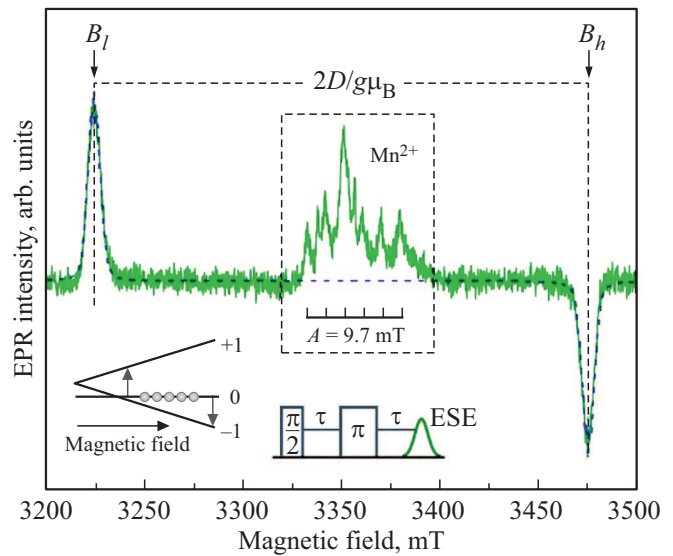


Рис. 3. Спектр ЭПР (зеленый цвет) образца hBN, облученного протонами, зарегистрированный в режиме ЭСЭ при температуре 50 K и возбуждении лазером с $\lambda = 532$ nm. Также представлена симуляция спектра ЭПР (штриховая линия) с учетом проявления тонкой структуры и инверсии населенности триплетного центра с преимущественным заселением спинового подуровня $m_s = 0$. Резонансные магнитные поля обозначены как B_l и B_h в соответствии со схемой триплетных подуровней, показанной на вставке слева. Нижняя вставка показывает используемую для детектирования ЭСЭ импульсную последовательность Хана. Рамкой выделен побочный сигнал от центров Mn^{2+} в резонаторе, с характерной сверхтонкой структурой $A = 9.7$ mT.

спин-зависимом канале возбуждения-рекомбинации (см. рис. 1, *b*) парамагнитных центров, лазерное возбуждение приводит к сильному перераспределению заселенностей всех трех спиновых уровней. При этом происходит нарушение термодинамического бальмовского равновесного состояния, где немагнитный уровень $m_s = 0$ становится наиболее заселенным. Данный эффект приводит к тому, что низкополевая компонента B_l тонкой структуры в спектре ЭПР проявляет себя в виде линии поглощения, а высокополевая компонента B_h в виде излучения (инвертированный сигнал). В области $g = 2.003$ (центра тяжести спектра ЭПР вакансии бора) наблюдается сигнал со структурой из 6 эквидистантных линий с расщеплением ≈ 97 G. Данная характерная структура относится к изотропному сверхтонкому взаимодействию Mn^{2+} (отмечены рамкой на рис. 3). Данные ионы марганца не имеют отношения к образцу hBN, а являются сигналами от резонатора, которые не реагируют на лазерное облучение.

4. Заключение

Методами фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса показана состоятельность про-

тонного облучения для создания V_B^- -центров в гексагональном нитриде бора. Принимая во внимание высокий интерес к исследованию спиновых и оптических свойств V_B^- -центров [21–24,28], данные результаты в настоящее время крайне актуальны. Отличительной особенностью облучения протонами является высокий уровень контроля пространственного позиционирования дефектов в кристаллической матрице [36,37], что достигается возможностью фокусировки протонного пучка в пятно диаметром вплоть до 100 nm^2 . Последнее может использоваться для создания как ансамблей, так и одиночных дефектов с субмикронным пространственным позиционированием. С другой стороны, важной характеристикой используемого нами облучения является то, что ионы H^+ , являясь легкими, вносят минимальный вклад во вторичное радиационное дефектообразование и характеризуются минимальным брегговским пиком, позволяя избегать областей значительной кластеризации дефектов, наличие которых негативно сказывается на спиновых и оптических свойствах дефектов [36,37].

Финансирование работы

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда № 20-72-10068.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, B.B. Zhou. *Nature Photon.* **12**, 516 (2018).
- [2] P.G. Baranov, H.J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications*. Springer Series in Material Science. Springer, Heidelberg (2017). 525 с.
- [3] D. Suter. *Magn. Res.* **1**, 115 (2020).
- [4] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg. *Phys. Rep.* **528**, 1, 1 (2013).
- [5] C.-L. Degen, F. Reinhard, P. Cappellaro. *Rev. Mod. Phys.* **89**, 035002 (2017).
- [6] G.V. Astakhov, D. Simin, V. Dyakonov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, I.I. Proskuryakov, A.N. Anisimov, V.A. Soltamov, P.G. Baranov. *Appl. Magn. Res.* **47**, 793 (2016).
- [7] T. Biktagirov, W. Gero Schmidt, U. Gerstmann, B. Yavkin, S. Orlinskii, P. Baranov, V. Dyakonov, V. Soltamov. *Phys. Rev. B* **98**, 195204 (2018).
- [8] N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, R. Reuter, A. Zappe, F.F. de Oliveira, A. Denisenko, H. Sumiya, Sh. Onoda, J. Isoya, J. Wrachtrup. *Science* **357**, 6346, 67 (2017).
- [9] D. Simin, V.A. Soltamov, A.V. Poshakinskiy, A.N. Anisimov, R.A. Babunts, D.O. Tolmachev, E.N. Mokhov, M. Trupke, S.A. Tarasenko, A. Sperlich, P.G. Baranov, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. *Phys. Rev. X* **6**, 031014 (2018).
- [10] P.C. Humphreys, N. Kalb, J.P.J. Morits, R.N. Schouten, R.F.L. Vermeulen, D.J. Twitchen, M. Markham, R. Hanson. *Nature* **558**, 268 (2018).
- [11] H. Kraus, V.A. Soltamov, D. Riedel, S. Vath, F. Fuchs, A. Sperlich, P.G. Baranov, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. *Nature Phys.* **10**, 157 (2014).
- [12] J.D. Breeze, E. Salvadori, J. Sathian, N.McN. Alford, Ch.W.M. Kay. *Nature* **555**, 493 (2018).
- [13] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil. *Nature Photon.* **10**, 262 (2016).
- [14] J.D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J.H. Edgar, B. Gil, D.N. Basov. *Nature Rev. Mater.* **4**, 552 (2019).
- [15] A. Dietrich, M. Bürk, E.S. Steiger, L. Antoniuk, T.T. Tran, M. Nguyen, I. Aharonovich, F. Jelezko, A. Kubanek. *Phys. Rev. B* **98**, 081414(R) (2018).
- [16] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 7459 (2013).
- [17] T.T. Tran, K. Bray, J. Ford, Michael, M. Toth, I. Aharonovich. *Nature Nanotech.* **11**, 37 (2015).
- [18] L.J. Martínez, T. Pelini, V. Waselowski, J.R. Maze, B. Gil, G. Cassabois, V. Jacques. *Phys. Rev. B* **94**, 121405(R) (2016).
- [19] X. Xu, Z.O. Martin, D. Sychev, A.S. Lagutchev, Y.P. Chen, T. Taniguchi, K. Watanabe, V.M. Shalaev, A. Boltasseva. *Nano Lett.* **21**, 19, 8182 (2021).
- [20] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Sci. Adv.* **7**, 14 (2021).
- [21] V. Ivády, G. Barcza, G. Thiering, S. Li, H. Hamdi, J.-P. Chou, O. Legeza, A. Gali. *npj Comput. Mater.* **6**, 41 (2020).
- [22] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, D. Krauß, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Nature Commun.* **12**, 4480 (2021).
- [23] J.-P. Tetienne. *Nature Phys.* **17**, 1074 (2021).
- [24] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlinskii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Nature Mater.* **19**, 540 (2020).
- [25] N. Chejanovsky, A. Mukherjee, J. Geng, Yu.-C. Chen, Y. Kim, A. Denisenko, A. Finkler, T. Taniguchi, K. Watanabe, D.B.R. Dasari, P. Auburger, A. Gali, J.H. Smet, J. Wrachtrup. *Nature Mater.* **20**, 1079 (2021).
- [26] H.L. Stern, J. Jarman, Q. Gu, S.E. Barker, N. Mendelson, D. Chugh, S. Schott, H.H. Tan, H. Siringhaus, I. Aharonovich, M. Atatüre. *Nature Commun.* **13**, 618 (2022).
- [27] N.-J. Guo, Y.-Ze Yang, X.-D. Zeng, S. Yu, Yu Meng, Z.-P. Li, Z.-A. Wang, L.-K. Xie, J.-S. Xu, J.-F. Wang, Q. Li, W. Liu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.-F. Li, G.-C. Guo. *arXiv:2112.06191* (2021).
- [28] S. Baber, R. Nicholas, E. Malein, P. Khatri, P.S. Keatley, Shi Guo, F. Withers, A.J. Ramsay, I.J. Luxmoore. *Nano Lett.* **22**, 1, 461 (2022).
- [29] F.F. Murzakhonov, B.V. Yavkin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, I.E. Mumdzhi, I.N. Gracheva, B.F. Gabbasov, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, V.A. Soltamov. *Nanomaterials* **11**, 1373 (2021).
- [30] N.-J. Guo, W. Liu, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, S. Yu, Y. Meng, Z.-A. Wang, X.-D. Zeng, F.-F. Yan, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.-F. Li, G.-C. Guo. *ACS Omega* **7**, 2, 1733 (2022).
- [31] X. Gao, S. Pandey, M. Kianinia, J. Ahn, P. Ju, I. Aharonovich, N. Shivaram, T. Li. *ACS Photonics* **8**, 4, 994 (2021).
- [32] J.E. Fröch, L. Spencer, M. Kianinia, D. Toton-jian, M. Nguyen, V. Dyakonov, M. Toth, S. Kim, I. Aharonovich. *Nano Lett.* **21**, 15, 6549 (2021).

- [33] C. Qian, V. Villafañe, M. Schalk, G.V. Astakhov, U. Kentsch, M. Helm, P. Soubelet, N.P. Wilson, R. Rizzato, S. Mohr, A.W. Holleitner, D.B. Bucher, A.V. Stier, J.J. Finley. arXiv:2202.10980 (2022).
- [34] F. Watt, M.B.H. Breese, A.A. Bettioli, J.A. van Kan. Mater. Today **10**, 6, 20 (2007).
- [35] H. Kraus, D. Simin, C. Kasper, Y. Suda, S. Kawabata, W. Kada, T. Honda, Y. Hijikata, T. Ohshima, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. Nano Lett. **17**, 5, 2865 (2017).
- [36] T.B. Biktagirov, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, M.W. Doherty, A. Alkauskas, B.C. Gibson, V.A. Soltamov. Phys. Rev. B **96**, 075205 (2017).
- [37] F.F. Murzakhanov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, U. Gerstmann, W.G. Schmidt, T. Biktagirov, I. Aharonovich, A. Gottscholl, A. Sperlich, V. Dyakonov, V.A. Soltamov. arXiv:2112.10628 (2021).

Редактор К.В. Емцев