

09,11

## Центры окраски с воспроизводимыми спектральными характеристиками в гексагональном нитриде бора (hBN), облученном протонами

© Ф.Ф. Мурзаханов<sup>1</sup>, Г.В. Мамин<sup>1</sup>, И.Н. Грачева<sup>1,\*</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>2</sup>, В.А. Солтамов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: Irina.Gracheva@kpfu.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2024 г.

Принята к публикации 28 сентября 2024 г.

Исследована возможность воспроизводимого создания оптически активных центров в гексагональном нитриде бора (hBN) в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах путем облучения hBN протонами высоких энергий (15 MeV). Показано, что такое облучение приводит к появлению набора узких бесфононных линий (ZPL) с длинами волн  $\lambda_{ZPL1} = 533.3$  nm,  $\lambda_{ZPL2} = 542.6$  nm,  $\lambda_{ZPL3} = 548.5$  nm в видимом диапазоне спектра микро-фотолюминесценции при возбуждении лазером  $\lambda = 514$  nm и температуре  $T = 12$  K. При этом бесфононная линия  $\lambda_{ZPL1}$  наблюдается и при комнатной температуре с максимумом интенсивности на длине волны  $\lambda_{ZPL1} = 534.9$  nm. Одновременно с этими линиями в спектре фотолюминесценции присутствует полоса в ближнем ИК-диапазоне, соответствующая отрицательно заряженной вакансии бора ( $V_B^-$ ).

**Ключевые слова:** гексагональный нитрид бора, центры окраски, микрофотолюминесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59090.247

### 1. Введение

В последние годы спиновые и оптические свойства дефектов в кристаллической структуре гексагонального нитрида бора (hBN) стали объектом интенсивных исследований. Это связано с демонстрацией потенциала таких дефектов для использования в качестве источников одиночных фотонов [1–3], кубитов, активных при комнатной температуре [2–5], а также квантовых сенсоров магнитных полей, температуры и давления [6–9]. Особый интерес вызывает недавнее открытие спин-зависимой люминесценции некоторых центров в hBN, что предоставляет возможность детектирования их квантовых состояний посредством оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [2,3,5,9]. Последнее лежит в основе их применимости для кубитов и квантовых сенсоров.

Одной из основных задач для дальнейшего успешного развития данной области является освоение методов воспроизводимой генерации флуоресцентных дефектов, что является необходимым для их однозначной идентификации, исследования и дальнейшего использования. Также необходимо накопление набора данных, позволяющих проводить корреляцию между типом создаваемого дефекта и порождающей его примеси. Данный факт хорошо проиллюстрирован в работах [10,11], в которых была показана прямая корреляция между наличием в hBN ряда оптически активных дефектов видимого и ближнего ИК-диапазонов и примесного углерода. Необходимость воспроизводимости создания

того или иного типа центров с заданными оптическими и спиновыми характеристиками хорошо иллюстрируется в работах [2,3,5,9]. В работе [2] исследованы одиночные дефекты на основе примеси углерода в образцах hBN, выращенного методом металлоорганической газофазной эпитаксии. Изменяя концентрацию примесного углерода в ходе роста, удалось создать набор одиночных дефектов с распределением бесфононной линии люминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне от 2.05 до 2.17 eV, этот факт авторы статьи связывают с наличием углеродных кластеров или углерод-кислородных кластеров. Важной характеристикой этих дефектов является то, что их ФЛ является спин-зависимой, благодаря чему оказалось возможным наблюдать спектры ОДМР при комнатной температуре. Последнее открывает возможность их использования для спин-фотонных интерфейсов и квантовых сенсоров. Однако, чтобы использовать эти дефекты и установить их реальную структуру, необходимо иметь возможность создавать их контролируемым образом. Данное утверждение хорошо проиллюстрировано в работах [3,5]. В частности, в статье [5] авторы исследовали наноразмерные ( $\approx 70$  nm) флейки hBN, отоженные при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 1 h. В итоге авторы наблюдали ряд одиночных дефектов, обладающих спин-зависимой ФЛ и бесфононными линиями в диапазоне  $540 \pm 10$  nm. Очевидно, что использование такого способа создания оптически активных дефектов с воспроизводимыми характеристиками является затруднительным.

В настоящий момент однозначно удалось установить структуру и спиновые свойства только одного оптически активного дефекта, представляющего собой отрицательно заряженную вакансию бора ( $V_B^-$ ) в hBN [9,12,13]. Это позволило создать методы воспроизводимой генерации данного типа центра путем облучения кристаллов hBN частицами высоких энергий и короткими лазерными импульсами [6,12,14–16], что открыло возможность проводить дальнейшие детальные исследования свойств  $V_B^-$  центров и использовать их для создания квантовых сенсоров, кубитов [4,6–8,17]. Из вышесказанного следует, что задача поиска методов воспроизводимого создания флуоресцентных дефектов в hBN носит актуальный характер.

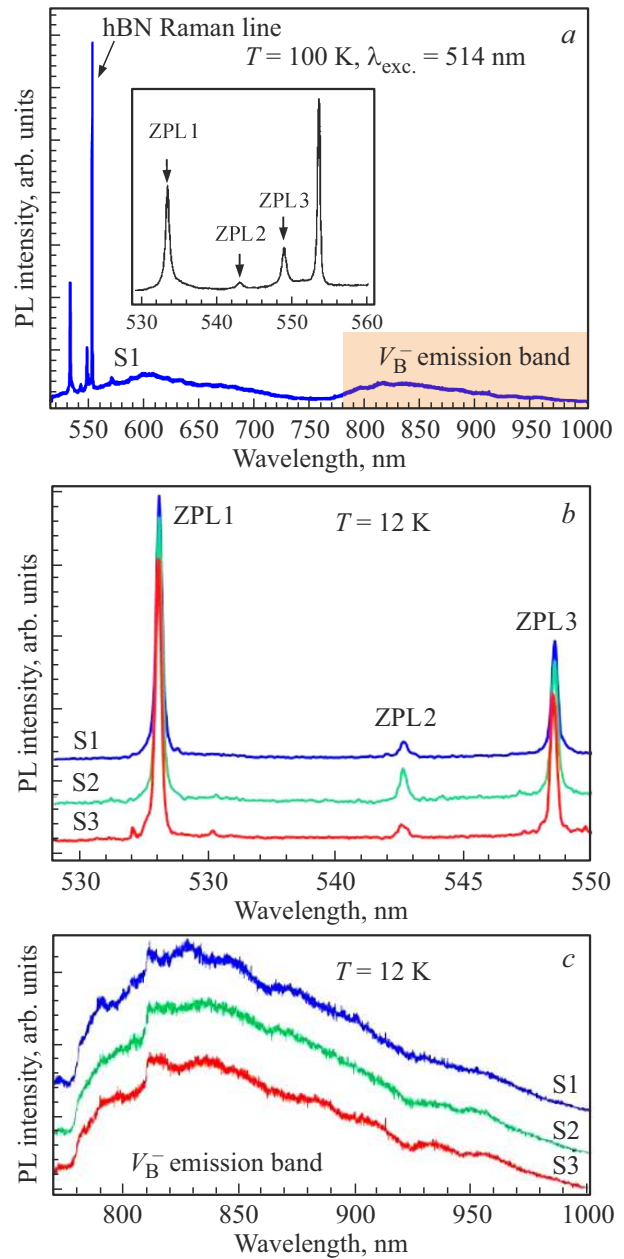
## 2. Экспериментальная часть

Исследовались три монокристаллических образцы hBN (S1, S2, S3) производства компании „hq Graphene“ с размерами  $\approx 1.5 \times 1.5 \times 0.1$  mm, облученные протонами с энергией  $E_p = 15$  MeV и общей дозой  $1 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ . После облучения образцы S1, S2 и S3 исследовались методом микро-фотолюминесценции ( $\mu$ -ФЛ) с целью обнаружения дефектов, созданных в результате радиационного воздействия. Эксперименты по  $\mu$ -ФЛ проводились на спектрометре T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Lille, France), оснащенный конфокальным микроскопом и кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Для возбуждения ФЛ использовалась линия  $\lambda = 514$  nm (2.4124 eV). Спектры ФЛ регистрировались с использованием дифракционной решетки 600 штрихов/mm. Для исследований температурной зависимости спектров ФЛ использовалась криостатная система замкнутого цикла RC-102 (Cryo Inc., USA).

## 3. Результаты и обсуждение

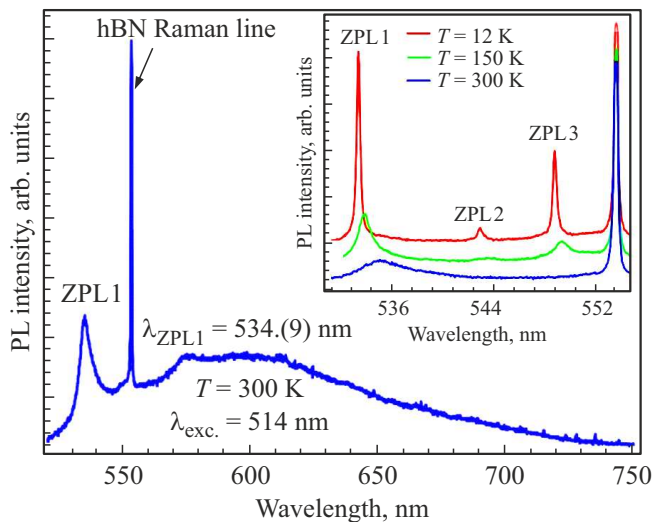
На рис. 1, *a* приведен низкотемпературный спектр  $\mu$ -ФЛ образца hBN S1 после облучения протонами. Кроме интенсивной рамановской линии, обозначенной на рис. 1 как hBN Raman line, спектр содержит ряд бесфононных линий, обозначенных как ZPL1, ZPL2 и ZPL3. Дополнительно к этим спектральным линиям в ближнем ИК-диапазоне (770–1000 nm) наблюдается широкая полоса, соответствующая ФЛ вакансий бора в отрицательном зарядовом состоянии ( $V_B^-$ ), как это было установлено в работах [9,14,16,18] с использованием коррелированных данных фотолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса и ОДМР.

Важно отметить, что бесфононные линии из семейства ZPL1–ZPL3 предположительно наблюдались в работах [5,19]. Как было показано в работе [5], дефекты, обладающие этими внутрицентровыми переходами, могут быть изолированы на уровне одиночных дефектов, демонстрирующих ОДМР при комнатной температуре. Однако установить однозначное соответствие спектров



**Рис. 1.** (а) Спектр  $\mu$ -ФЛ облученного протонами образца S1 в широком диапазоне длин волн. Спектр зарегистрирован при возбуждении лазером  $\lambda = 514$  nm и температуре  $T = 100$  K. На вставке показаны бесфононные линии ZPL1, ZPL2, ZPL3 в увеличенном масштабе. На вставке справа приведена часть спектра в ближнем ИК-диапазоне в увеличенном масштабе, соответствующая флуоресценции  $V_B^-$  центров. (b, c) Спектры  $\mu$ -ФЛ образцов S1, S2, S3, зарегистрированные при возбуждении лазером  $\lambda = 514$  nm и температуре  $T = 12$  K. Длины волн, соответствующие максимумам бесфононных линий:  $\lambda_{ZPL1} = 533.3$  nm,  $\lambda_{ZPL2} = 542.6$  nm,  $\lambda_{ZPL3} = 548.5$  nm. Спектры сдвинуты по вертикали для наглядности.

между наблюдаемыми нами и приведенными в работах [5,19] не представляется возможным, так как в работах [5,19] представлены результаты экспериментов,



**Рис. 2.** Спектр  $\mu$ -ФЛ образца hBN S1, зарегистрированный при температуре  $T = 300$  K, при возбуждении лазером  $\lambda = 514$  nm. На вставке приведена зависимость интенсивностей и положений линий ZPL1–ZPL3 от температуры.

выполненных при комнатной температуре. Стоит отметить, что природа и структура этих дефектов достоверно не установлены. В работе [19] было высказано предположение о том, что источником этой ФЛ являются локализованные экситоны, захваченные на изоэлектронные дефекты, однако однозначной идентификации природы этих центров пока нет.

Для исследования воспроизводимости создания данных дефектов нами была исследована серия коммерчески доступных образцов hBN, облученных протонами при одинаковых условиях (образцы S1, S2, S3). Так, на рис. 1, *b* и 1, *c* приведены спектры  $\mu$ -ФЛ, зарегистрированные при температуре 12 K. Из спектров видно, что и набор бесфоновых линий ZPL1–ZPL3, и наличие полосы от вакансий бора сохраняются при переходе от образца к образцу. Это свидетельствует о том, что облучение протонами позволяет создавать дефекты, относящиеся к семейству ZPL1–ZPL3 и к  $V_B^-$ , воспроизводимым образом.

Далее были исследованы зависимости положения и интенсивности линий ZPL1–ZPL3 от температуры с целью установления возможности их наблюдения при комнатной температуре и обнаружения наличия температурного сдвига положений линий. На рис. 2 приведен спектр  $\mu$ -ФЛ, зарегистрированный при  $T = 300$  K. Видно, что спектр состоит из температурно-уширенной линии ZPL1 и широкого крыла фоновых повторений слабой интенсивности. Из температурной зависимости, представленной на вставке рис. 2, хорошо видно, что вся тройка линий претерпевает сдвиг и уширение при повышении температуры. Уже при температуре 150 K линии ZPL2 и ZPL3 практически перестают наблюдаться и вплоть до комнатной температуры остается только линия ZPL1 с максимумом, смещенным на длину волны

$\lambda_{ZPL1} = 534.9$  nm. Данный вид спектра, демонстрирующий бесфоновую линию при комнатной температуре, представляет значительный интерес для дальнейших исследований, так как открывает возможность регистрации ОДМР при комнатной температуре и дальнейшего использования в квантовых сенсорах и в качестве кубита.

## 4. Заключение

В ходе проведенного исследования установлено, что облучение гексагонального нитрида бора протонами высоких энергий (15 MeV) позволяет воспроизводимо создавать оптически активные дефекты как в видимом, так и в ближнем инфракрасном диапазонах. Наблюдались три узкие бесфоновые линии (ZPL1–ZPL3) с длинами волн в видимой области спектра. Положение и интенсивность этих ZPL зависят от температуры, а именно: повышение температуры приводит к уширению и сдвигу всех трех ZPL. Тем не менее, одна бесфоновая линия с максимумом на 534.9 nm четко наблюдается даже при комнатной температуре. Результаты, опубликованные ранее в работе [5], свидетельствуют о потенциальной возможности регистрации ОДМР на дефекте с бесфоновой линией ZPL1. Таким образом, создаваемые центры окраски могут найти применение в различных квантовых технологиях. Полученные результаты подтверждают стабильность спектральных характеристик созданных центров и открывают перспективы для использования таких дефектов в квантовых сенсорах и источниках одиночных фотонов. Кроме того, воспроизводимо наблюдается полоса в ближнем инфракрасном диапазоне, соответствующая отрицательно заряженной вакансии бора. Вакансии бора считаются одними из ключевых дефектов в hBN, обладающих особыми спиновыми и оптическими свойствами, что делает их перспективными для применения в квантовых сенсорах и других квантовых устройствах. Это подчеркивает важность и применимость метода протонного облучения для создания заданных центров окраски в hBN.

## Финансирование работы

Работа была поддержана грантом Российского Научного Фонда № 24-12-00151.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T.T. Tran, K. Bray, M.J. Ford, M. Toth, I. Aharonovich. *Nat. Nanotech.* **11**, 37 (2015).
- [2] H.L. Stern, C.M. Gilardoni, Q. Gu, S.E. Barker, O.F.J. Powell, X. Deng, S.A. Fraser, L. Follet, C. Li, A.J. Ramsay, H.N. Tan, I. Aharonovich, M. Atatüre. *Nat. Mater.* **23**, 1379 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41563-024-01887-z>

- [3] 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. *Nat. Mater.* **20**, 1079 (2021).
- [4] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Sci. Adv.* **7**, 14 (2021).
- [5] 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. *Nat. Commun.* **14**, 2893 (2023).
- [6] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, D. Krauße, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Nat. Commun.* **12**, 4480 (2021).
- [7] R. Rizzato, M. Schalk, S. Mohr, J.C. Hermann, J.P. Leibold, F. Bruckmaier, G. Salvitti, C. Qian, P. Ji, G.V. Astakhov, U. Kentsch, M. Helm, A.V. Stier, J.J. Finley, D.B. Bucher. *Nat. Commun.* **14**, 5089 (2023).
- [8] J.-P. Tetienne. *Nat. Phys.* **17**, 1074 (2021).
- [9] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlinskii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Nat. Mater.* **19**, 540 (2020).
- [10] M. Koperskia, D. Vaclavkova, K. Watanabe, T. Taniguchid, K.S. Novoselov, M. Potemski. *PNAS* **117**, 13214 (2020).
- [11] N. Mendelson, D. Chugh, J.R. Reimers, T.S. Cheng, A. Gottscholl, H. Long, C.J. Mellor, A. Zettl, V. Dyakonov, P.H. Beton, S.V. Novikov, C. Jagadish, H.H. Tan, M.J. Ford, M. Toth, C. Bradac, I. Aharonovich. *Nat. Mater.* **20**, 321 (2021).
- [12] 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. *Nano Lett.* **22**, 7, 2718 (2024).
- [13] V. Ivády, G. Barcza, G. Thiering, S. Li, H. Hamdi, J.-P. Chou, O. Legeza, A. Gali. *npj Comput. Mater.* **6**, 41 (2020).
- [14] M. Kianinia, S. White, J.E. Fröch, C. Bradac, I. Aharonovich. *ACS Photonics* **7**, 8, 2147 (2020).
- [15] W. Liu, N.-J. Guo, Sh. Yu, Y. Meng, Zhi-P. Li, Yu.-Z. Yang, Zh.-A. Wang, X.-D. Zeng, L.-K. Xie, Q. Li, J.-F. Wang, J.-Sh. Xu, Y.-T. Wang, J.-Sh. Tang, Ch.-F. Li, G.-C. Guo. *Mater. Quantum. Technol.* **2**, 032002 (2022).
- [16] F.F. Murzakhanov, 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**, 6, 1373 (2021).
- [17] F.T. Tabesh, M. Fani, J.S. Pedernales, M.B. Plenio, M. Abdi. *Phys. Rev. B* **107**, 214307 (2023).
- [18] C. Qian, V. Villafañe, M. Schalk, G.V. Astakhov, U. Kentsch, M. Helm, P. Soubélet, N.P. Wilson, R. Rizzato, S. Mohr, A.W. Holleitner, D.B. Bucher, A.V. Stier, J.J. Finley. *Nano Lett.* **22**, 13, 5137 (2022).
- [19] F. Bianco, E. Corte, S.D. Tchernih, J. Forneris, F. Fabbri. *Nanomaterials* **13**, 739 (2023).

*Редактор А.Н. Смирнов*