

позволяет характеризовать молекулы спиртов с точки зрения их конформационного состава. Один из результатов такого исследования показан на рис. 2. Как видно из рис. 2, в экспериментальном спектре КР изобутанола частоты 820 и 785 см^{-1} соответствуют колебаниям молекул в разных конформациях, условно обозначенных 1 и 2. Конформация 1 объединяет такие, в которых атом кислорода образует плоский зигзаг с тремя атомами углерода, конформация 2 — в которых атом кислорода образует неплоский зигзаг с любыми тремя атомами углерода (Рис. 2). Отметим, что обе частоты относятся к «дышащему» колебанию в химической группе $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

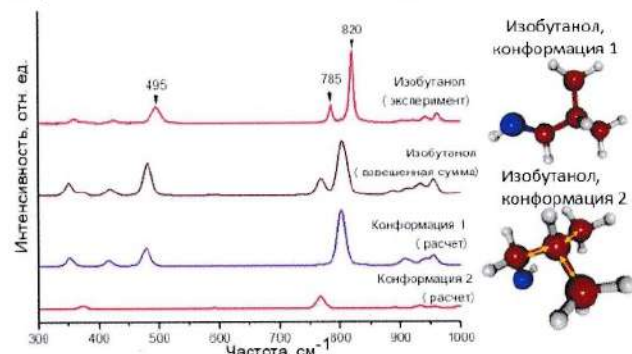


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные спектры КР изобутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), а также структура его молекул в двух конформациях.

Красные, синие и серые сферы обозначают соответственно атомы углерода, кислорода и водорода, желтыми стрелками показаны направления движения атомов углерода при «дышащем» колебании.

Весовые коэффициенты пропорциональны содержанию молекул в каждой конформации, которое оценивалось при помощи распределения Больцмана.

Таким образом, по результатам нашего исследования был сделан вывод, что спектроскопия КР является перспективным методом с точки зрения количественного анализа спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-02-00931-а. Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

КВАНТОВАЯ МАКРОФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД Деформационные расщепления в SiV -центрах окраски алмаза: влияние отжига на динамику

Болдырев К.Н.¹, Хомич А.А.², Седов В.С.³

*1- Институт спектроскопии
Российской академии наук, Троицк, Москва*

*2- Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук, Фрязино*

*3- Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва*

E-mail: kn.boldyrev@gmail.com

DOI:10.24412/cl-35673-2021-1-31-33

Благодаря своим уникальным свойствам алмаз является чрезвычайно перспективным материалом для различных применений, от силовой электроники и квантовой криптографии до медико-биологических применений. Он имеет хорошие полупроводниковые свойства, обладает высочайшей твердостью и теплопроводностью, прозрачен от радиочастотного до глубокого ультрафиолетового диапазона. Благодаря совершенной кристаллической структуре, оптически активные дефекты в алмазе характеризуются узкими линиями с ярко выраженной тонкой структурой в спектрах поглощения и люминесценции. Такие дефекты традиционно называют *центрами окраски* (ЦО), которых в настоящий момент для алмаза уже известно более сотни [1], и это число постоянно растет. Такие центры могут обладать различным зарядовым состоянием и структурой, что приводит к широким вариациям в оптических, электронных и спиновых свойствах. В связи со слабым электрон-фононным взаимодействием, многие центры окраски имеют узкие линии даже при комнатной температуре, что находит применение в источниках одиночных фотонов, в тераностике, наноскопии, квантовой сенсорике [2]. Наиболее изученными ЦО являются азот-вакансионные дефекты с различным зарядовым состоянием (NV^0 , NV^-) [1, 3], кремний-вакансионные центры (SiV^0 , SiV^-) [1, 2, 4], и относительно новые,

связанные с германием, оловом, свинцом (GeV [5–7], SnV [2], PbV [2]).

В настоящей работе исследуются образцы монокристаллического алмаза с кремний-вакансионными ЦО, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). Для уменьшения влияния изотопического состава на ширину линий в спектре использовался моноизотопный кремний ^{28}Si . Затем, полученная монокристаллическая пленка с центрами окраски ^{28}SiV толщиной 30 мкм подверглась облучению электронами с энергией 2 МэВ для создания дефектной структуры. В результате, в кристалле образуется большое количество радиационно-наведенных дефектов, которые, находясь рядом с ЦО, влияют на окружающее их кристаллическое поле, приводя к искажениям в тонкой структуре спектра. В данном случае мы наблюдали дополнительные расщепления в тонком спектре $^{28}\text{SiV}^-$, связанные с так называемым расщеплением от случайных деформаций [8–10]. Ранее подобные расщепления наблюдались для NV-центра [11].

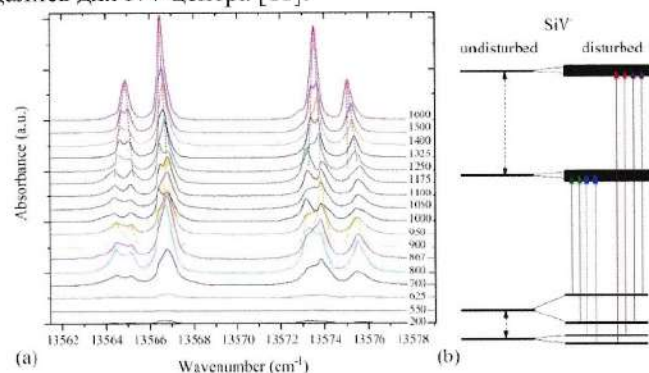


Рис. 1. Низкотемпературные ($T = 5\text{ K}$) спектры поглощения центров $^{28}\text{SiV}^-$ при различной температуре отжига (а) и схема энергетических уровней $^{28}\text{SiV}^-$ при деформационном расщеплении (б).

Исследование деформационного расщепления позволяет оценить количество дефектов кристаллической решетки, а также вызванные ими величины деформаций. По деформационному расщеплению можно судить о качестве исследуемого образца, что чрезвычайно важно в случае квантовых применений центров окраски

в алмазе. Исследование же влияния температурного отжига на величину деформационного расщепления позволяет оценить температуру, при которой наступает восстановление кристаллической решетки. В нашем случае мы проводили постепенный отжиг в вакууме вплоть до температуры 1600 °С. Время отжига при каждой температуре составляло 2 часа. Мы наблюдали, что при 1600 °С деформационное расщепление практически исчезает (см. рис. 1а). Зависимость величины расщепления от температуры отжига показала, что происходит расщепление основного состояния SiV^- , в то время как возбужденные уровни практически не испытывают деформационного расщепления (см. рис. 1б). Таким образом, нижние уровни энергии кремний-вакансионного ЦО более чувствительны к случайным деформациям, что можно использовать для анализа качества исследуемых образцов.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Ральченко В.Г. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (синтез и обработка образцов — грант №21-72-10153, спектроскопические исследования — грант №19-72-10132).

1. Zaitsev A.M., Optical Properties of Diamond. A Data Handbook, Heidelberg: Springer-Verlag, Berlin, 2001.
2. Bradac C., Gao W., Forneris J., et al. Nat. Comm. 2019, **10**, 5625.
3. Trofimov S.D., Tarelkin S.A., Bolshedvorskii S.V., et al. Opt. Mat. Exp. 2020, **10**, 198–207.
4. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Martyanov A.K., et al. ACS Photonics. 2019, **6**, 66–72.
5. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N., et al. JETP Lett. 2015, **102**, 811.
6. Boldyrev K.N., Mavrin B.N., Sherin P.S., et al. J. Lumin. 2018, **193**, 119–124.
7. Eremchev I.Yu., Neliubov A.Yu., Boldyrev K.N., et al. J. Phys. Chem. C 2021, in press, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02617>.
8. Malkin B.Z., Abishev N.M., Baibekov E.I., et al. Phys. Rev. B 2017, **96**, 014116.
9. Boldyrev K.N., Popova M.N., Malkin B.Z., et al. Phys. Rev. B Rap. Comm. 2019, **99**, 041105(R).
10. Boldyrev K.N., Abishev N.M., Mumdzi I.E., et al. Phys. Rev. B 2021, **103**, 054103.
11. Biktagirow T.B., Smirnov A.N., Davydov V.Yu., et al. Phys. Rev. B 2017, **96**, 075205.

Управление зарядовым состоянием центров окраски в алмазах с помощью рентгеновского излучения

Сектаров Э.С.^{1,2}, Седов В.С.³, Болдырев К.Н.¹

1- Институт спектроскопии

Российской академии наук, Троицк, Москва

2- Национальный исследовательский университет

«Высшая школа экономики», Москва

3- Институт общей физики им. А.М. Прохорова

Российской академии наук, Москва

E-mail: sektarov_es@mail.ru

DOI:10.24412/el-35673-2021-1-42-44

Кристаллы с центрами окраски обширно используются в различных областях промышленности и науки. Благодаря широкой вариации свойств таких объектов, их можно использовать для разработки разнообразных квантовых устройств, что вызывает интерес к исследованиям и поиску новых применений. Центры окраски представляют собой дефект кристаллической решетки, который поглощает и/или излучает в диапазоне длин волн вне области собственного поглощения кристалла. Их можно получить путем воздействия рентгеновским или γ -излучениями, бомбардировкой нейтронами, химическим осаждением из газовой фазы. Наиболее перспективными областями применения центров окраски в кристаллах являются оптическая квантовая память, квантовая сенсорика, наноскопия, квантовая криптография и др.

В настоящей работе были проведены эксперименты по управлению зарядовыми состояниями центров окраски в алмазе, а именно, азот-вакансионных (NV), кремний-вакансионных (SiV), германий-вакансионных (GeV) центров. Все исследуемые образцы были получены методом осаждения из газовой фазы (CVD) алмазных монокристаллических пленок на номинально беспримесные алмазные HPHT-подложки. В процессе роста в газовую смесь вводился дополнительный газ: силан — для получения SiV, герман — для получения GeV, азот — для получения NV.

Эксперименты по измерению спектров поглощения алмазов под воздействием рентгеновского излучения проводились на Фурье-

спектрометре Bruker IFS 125HR. Метод исследования поглощения позволяет получить хорошо разрешенную структуру линий центров окраски в спектрах. К тому же, в отличие от люминесцентного метода, он позволяет количественно оценить концентрацию таких центров. Для получения спектров поглощения под воздействием рентгеновского излучения был разработан оптический криогенный модуль на базе рентгеновской трубки БСВ-30 с медным анодом, номинальная мощность трубки 500 Вт, характеристическое излучение, получаемое из рентгеновской трубки Cu K α 8027 эВ. Для охлаждения образца до температуры 5 К применялся криостат замкнутого цикла Sumitomo SRP-082. В эксперименте образец, находящийся при криогенной температуре, облучали рентгеновским излучением, одновременно регистрируя спектр в оптическом диапазоне. Спектры, полученные до облучения рентгеновским излучением, сравнивались со спектрами, полученными с включенным рентгеновским источником. Затем проводилось исследование линий поглощения различных центров окраски.

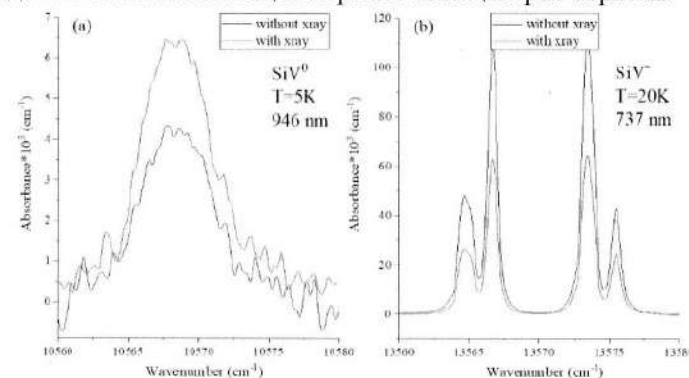


Рис. 1. Линии поглощения оптических центров SiV⁰(a) и SiV⁻(b).

Для образцов с NV и SiV по полученным спектрам были рассчитаны изменения концентраций дефектов x по формуле (1) из работы [1]. Калибровочные коэффициенты k_{zpl} брались из работ [1] для SiV и [2] для NV, интегральная интенсивность I_{zpl} линий поглощения находилась при помощи ПО OPUS. Часть результатов показана на Рисунках 1 и 2.

$$I_{zpl} = k_{zpl} \times x \quad (1)$$

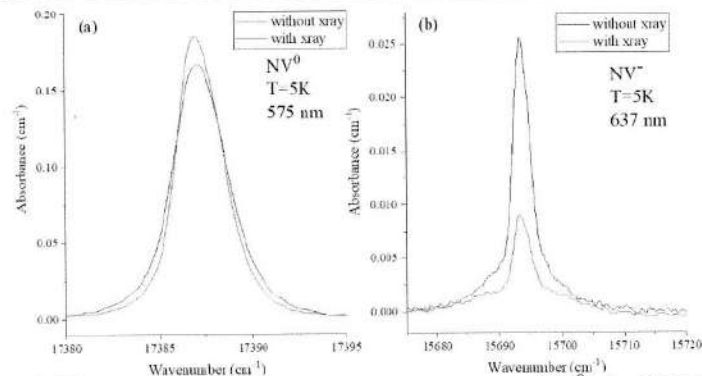


Рис. 2. Линии поглощения оптических центров NV⁰ (a) и NV⁻ (b).

Нами было обнаружено, что под воздействием рентгеновского излучения на центры окраски происходит изменение интенсивностей линий поглощения на длинах волн 946 нм (SiV⁰), 737 нм (SiV⁻), 575 нм (NV⁰) и 637 нм (NV⁻), 602 нм (GeV⁻). В образце с GeV также наблюдалось появление новых линий, одна из которых может быть связана с GeV⁰ и/или GeV⁺-центрами. Для SiV-центров видно (см. Рис. 1), что уменьшение концентрации SiV⁻ пропорционально увеличению концентрации SiV⁰, то есть происходит зарядка SiV⁻ + e⁻ = SiV⁰. Для NV⁰ и NV⁻ картина иная. Причиной этого может служить переход NV-центров в другие зарядовые состояния, например NV⁺, NV²⁺, или же может наблюдаться более сложное взаимодействие с другими неисследованными центрами окраски (так как в образце с NV при облучении рентгеном мы наблюдаем появление новых линий поглощения, например, с длинами волн 1269 и 1059 нм).

В данной работе мы убедительно показали возможность управления зарядовым состоянием центров окраски в алмазе посредством рентгеновского излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (синтез и обработка образцов — грант №21-72-10153, спектроскопические исследования — грант №19-72-10132).

1. D'Haenens-Johansson U.F.S. et al. Phys. Rev. B. 2010, **82**, 155205.
2. Davies G. Physica B: Condens. Matter 1999, **273**, 15.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, АКТИВНЫЕ СРЕДЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

Широкодиапазонная спектроскопия монокристалла гибридного перовскита MAPbVg₃

Аникеева В.Е.^{1,2}, Болдырев К.Н.^{1,2}

1- Институт спектроскопии
Российской академии наук, Троицк, Москва
2- «Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики», Москва

E-mail: vanikeeva@hse.ru

DOI:10.24412/el-35673-2021-1-45-47

Одним из наиболее перспективных материалов для применения в солнечных элементах в настоящее время является гибридный металлоорганический перовскит (МОП). Структурная формула класса перовскитов – ABX₃, где в гибридных МОП катионом А является катион метиламмония (CH₃NH₃⁺) или формамидиния (NH₂CH=NH₂), катионом В — Рb или Sn, а анионом X — галогены I, Br или Cl. Рекордная эффективность преобразования солнечного излучения в электрическую энергию солнечных элементов на основе МОП в 2021 году составила 25.5 % [1]. Кроме того, исследовательскими группами со всего мира показана эффективность применения МОП в таких оптоэлектронных устройствах как лазеры, фотодетекторы, светодиоды, фототранзисторы [2]. Использование гибридных перовскитов в устройствах фотовольтаики обусловлено наличием у них функциональных фотоэлектрических свойств: возможность регулирования ширины запрещённой зоны путём подбора нужного состава МОП, высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне, большая длина диффузии носителей заряда и их подвижность, устойчивость к дефектам и длительное время жизни в возбужденном состоянии [3]. Проведено множество исследований оптических и электронных свойств тонкоплёночных образцов этих материалов как наиболее подходящей формы для использования в оптоэлектронных устройствах [4]. Тем не менее, из-за различия в методиках синтеза и/или из-за отсутствия крупных монокристаллов хорошего качества исследование объёмных свойств МОП становится затруднительным. Исследование особенностей фононного спектра и

электрон-фононного взаимодействия позволяет объяснить природу многих фотоэлектрических свойств, важных для применения в устройствах фотовольтаики. В частности, не до конца исследована колебательная структура MAPbBr_3 , а именно многофононное возбуждение кристаллической решётки.

В работе представлено спектроскопическое исследование монокристаллов MAPbBr_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) в широком частотном (1800–12000 cm^{-1}) и температурном (5–300 К) диапазонах. Монокристаллы метиламмония бромида свинца были синтезированы в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова в Новосибирске. Синтез MAPbBr_3 производился по разработанной методике для MAPbI_3 [5] с некоторыми изменениями. Фотография полученных кристаллов представлена на вкладке к рис. 1. Для оптических измерений и исследования температурных зависимостей было использовано оборудование Института спектроскопии РАН: фурье-спектрометр высокого разрешения (в данной работе спектры были измерены с разрешением до 0.2 cm^{-1}) Bruker IFS 125HR и криостат замкнутого цикла Cryomech ST 403.

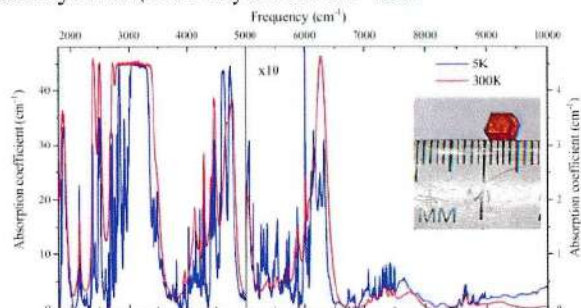


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла MAPbBr_3 толщиной 1.4 мм при температурах 5 и 300 К в диапазоне 1800–10000 cm^{-1} .

На вкладке представлена фотография исследуемого образца.

В MAPbBr_3 органический катион метиламмония MA^+ заключён в неорганическую решётку $[\text{PbBr}_3]$, что обуславливает наличие богатой колебательной структуры. Природа колебательной структуры монокристалла MAPbBr_3 аналогична случаю с йодным образцом, исследованном нами ранее в работе [6]. Присутствуют несколько типов расщеплений: давидовские расщепления, инверсионные расщепления, туннелирование между двумя или более состояниями при замораживании ориентации ионов MA^+ . Однако, так как атомная

масса брома меньше, чем у йода, соответствующие колебания в бромном образце смещены в более высокочастотную область. На рис. 1 представлены спектры поглощения при 5 и 300 К, исследованные в частотном диапазоне 1800–12000 cm^{-1} . Наблюдаются группы колебаний, связанные с крутильными, валентными, деформационными и маятниковыми колебаниями, а также их комбинациями. Можно выделить группы линий в спектрах, повторяющиеся каждые 1500 cm^{-1} , и при увеличении энергии их интенсивность падает. Указанные группы линий обусловлены гармониками основных колебаний, а также их комбинаций. Это говорит о сильном ангармонизме в исследуемой системе. Так, например, линия 6296 cm^{-1} является обертоном $2\nu_1$ ($2 \times 3148 \text{ cm}^{-1}$) симметричного валентного колебания NH_3^+ [7].

При температурах 152 и 148 К происходят структурные фазовые переходы из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II и из тетрагональной фазы II в ромбическую, соответственно. Перестроение структуры явно отражается на спектрах поглощения: изменяются параметры многих спектральных линий, а также появляются новые колебания.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Семеновой О.И. за синтез монокристаллов перовскита MAPbBr_3 и д.ф.-м.н., профессору Поповой М.Н. за помощь в обсуждении результатов. Работа выполнена в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)» в 2020–2021 г. (№ 21-04-016) и гранта РФФ № 19-72-10132.

1. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. Chen H., Wang H., Wu J., et al. Nano Res. 2020, **13**, 1997–2018.
3. Dey K., Roose B., Stranks S.D. Adv. Mater. 2021, 2102300.
4. Ndione P.F., Li Z., Zhu K.J. Mater. Chem. C, 2016, **4**, 7775–7782.
5. Semenova O., Yudanov E., Yeryukov N., et al. J. Cryst. Growth. 2017, **462**, 45–49.
6. Boldyrev K.N., Anikeeva V.E., Semenova O.I., et al. J. Phys. Chem. C. 2020, **124**, 42, 23307–23316.
7. Glaser T., Müller C., Sendner M., et al. J. Phys. Chem. Lett. 2015, **6**, 15, 2913–2918.