

## Тонкая структура спектра фотолюминесценции в алмазе при многократной эмиссии оптического фонона в ходе автолокализации фотовозбужденных электронов

С. И. Кудряшов<sup>+1)</sup>, А. О. Левченко<sup>+</sup>, П. А. Данилов<sup>+</sup>, Н. А. Смирнов<sup>+</sup>, А. Е. Рупасов<sup>+</sup>,  
Р. А. Хмельницкий<sup>+</sup>, О. Е. Ковальчук\*, А. А. Ионин<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

\*Научно-исследовательское геологическое предприятие, АК “АЛРОСА”, 678174 Мирный, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2020 г.

После переработки 28 сентября 2020 г.

Принята к публикации 29 сентября 2020 г.

Автолокализация электронов, фотовозбужденных в виде электрон-дырочной плазмы (ЭДП, плотность  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) в природном алмазе при комнатной температуре лазерными импульсами видимого диапазона с длиной волны 525 нм и длительностью 150 фс, протекает нестационарно путем ступенчатой многоактной ( $N \leq 9$  актов) эмиссии оптического фонона на субпикосекундных временах. Это проявляется для зондирующего сигнала фотолюминесценции в ее тонкой периодической структуре в запрещенной зоне, начинающейся от края межзонного поглощения, причем интенсивность многофононных пиков фотолюминесценции проходит через максимум при  $N = 4-6$  актов, где энергия электронно-размягченного оптического фонона восстанавливается, а уширение пиков монотонно растет. Связывая уширение пиков с кинетикой испускания очередного фонона, их ширины могут быть сопоставлены с временной шкалой динамики электрон-дырочной плазмы и многофононной эмиссии в ходе автолокализации. Тогда начальный рост интенсивности пиков демонстрирует автостимулированную эмиссию фононов в ходе автолокализации, а насыщение и последующий спад – субпикосекундную оже-рекомбинацию плазмы, существенно подавляющую фотолюминесценцию из-за резкого уменьшения концентрации дырок (до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>), но не сам процесс автолокализации.

DOI: 10.31857/S1234567820210016

1. Автолокализация индивидуальных неравно-весных носителей (электронов, дырок, экситонов) в диэлектрических кристаллах протекает внутри зонной щели путем структурной деформации кристаллографической ячейки, понижающей энергию квази-частиц за счет увеличения эластической энергии решетки [1]. Структурное превращение происходит путем многофононной эмиссии с возбуждением неполярной колебательной моды, активной в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и наиболее сильно взаимодействующей с носителями в рамках оптического или акустического потенциала деформации (зачастую – так называемой “мягкой” моды данной фазы кристалла). Тем не менее, вследствие индивидуальности акта автолокализации его результатом является не структурно-фазовое превращение кристалла, а формирование точечного дефекта – вакансии, междоузлия или их френкелевской пары [2].

В частности, в алмазе под действием ионизирующего или нейтронного излучения формируются целые серии разнообразных оптически-активных точечных дефектов, которые, как правило, в спектрах поглощения или фотолюминесценции имеют многофононную структуру [3–5]. Аналогичные процессы происходят при воздействии на прозрачные диэлектрики ультракоротких лазерных импульсов, которые вызывают не только когерентные нелинейные процессы (например, стоксово и анти-стоксово КР-рассеяние [6]), но и нестационарную фотолюминесценцию, иллюстрирующую природу и динамику электрон-фононного взаимодействия и образования точечных дефектов в данном кристалле. В то время как для ряда других диэлектрических сред – плавленого кварца, силикатного стекла – детальный анализ тонкой структуры нестационарной фотолюминесценции позволил установить природу возбуждаемой колебательной моды и тип возникающего дефекта [7, 8], для алмаза параметры и механизм процесса автолокализации носителей исследованы недоста-

<sup>1)</sup>e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

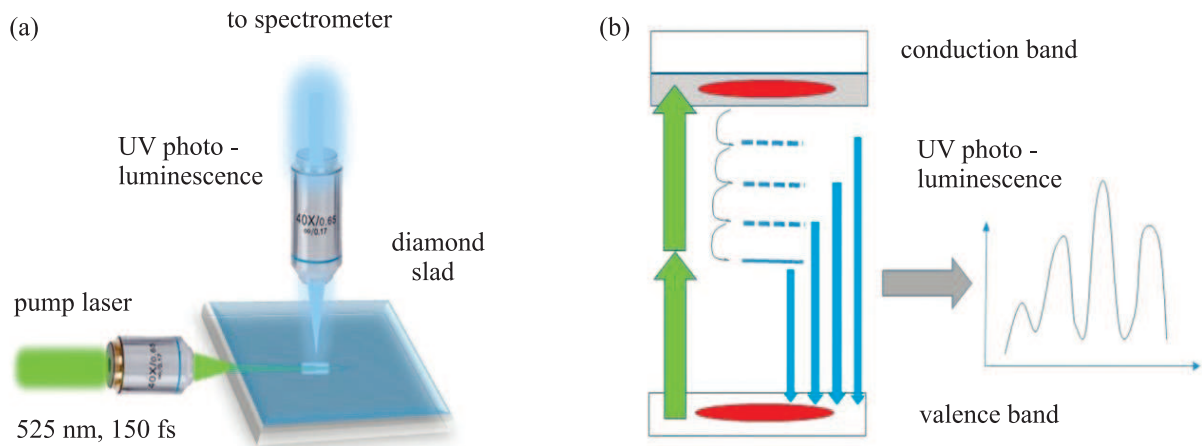


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Схема эксперимента (синий прямоугольник в кристалле – область фотовозбуждения/люминесценции) и (б) – диаграмма процессов, связанных с прямым двухфотонным фотовозбуждением электрон-дырочной плазмы в области “хвостов” основных зон, многофононной автолокализацией носителей и сопутствующей фотолюминесценцией в алмазе

точно [9]. Важность понимания микроскопической природы данного процесса связана с использованием ультракоротких лазерных импульсов для формирования квантовых однофотонных и сенсорных элементов на базе точечных дефектов его структуры – NV-центров и других оптически-активных комплексов [10].

В настоящей работе при комнатной температуре экспериментально исследована тонкая периодическая структура спектра нестационарной фотолюминесценции внутри зонной щели алмаза, фотовозбужденного ультракоротким лазерным импульсом выше края межзонного поглощения. Показано, что данная структура связана с автолокализацией носителей в алмазе и характеризует динамику этого процесса.

**2.** Возбуждение фотолюминесценции в алмазе проводилось последовательностью фокусированных в его объеме (микро-объектив Nikon,  $NA = 0.3$ ) через боковую грань (рис. 1а) импульсов второй гармоники лазера ТЕМА со следующими параметрами: длина волны – 525 нм, длительность на полувысоте – 150 фс, энергия – 40 нДж, частота следования – 80 МГц. Сигнал фотолюминесценции собирался в поперечной геометрии через верхнюю грань алмаза кварц-флюоритовым микро-объективом (ЛОМО,  $NA = 0.2$ ) и регистрировался в диапазоне 190–670 нм спектрометром ASP150F с открытой входной щелью. В качестве образца в работе использовалась пластина неокрашенного природного алмаза типа IaB со следующими размерами (длина/ширина – 3 мм, высота – 2 мм) и высоким общим содержанием азота  $\approx 7 \times 10^2$  ppm, а также оптическими окнами на всех

шести гранях и полосой прозрачности выше 300 нм (рис. 2).

**3.** Наши предшествующие исследования показали двухфотонное возбуждение фотолюминесценции в данном образце алмаза под действием множественных ультракоротких лазерных импульсов с той же длиной волны 525 нм (энергия фотона 2.4 эВ, волновое число – около  $19000 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1б) (см. также работы [3, 5]). В результате такого фотовозбуждения электрон-дырочных пар чуть выше края межзонного поглощения, на фоне слабой непрерывной эмиссии излучения при релаксации дырок и электронов в соответствующих валентной зоне и зоне проводимости, наблюдается также интенсивная и модулированная по спектру фотолюминесценция непосредственно в запрещенной зоне. Известно, что соответствующие состояния носителей являются локализованными и антисвязывающими квазиатомными. Периодическая структура спектра фотолюминесценции в диапазоне  $15000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$  (330–660 нм) с периодом  $\approx 1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) характеризует локализацию носителей с понижением их энергии в запрещенной зоне через многофононную эмиссию оптических фононов (волновое число в невозбужденном состоянии алмаза –  $1331 \text{ см}^{-1}$  [11], энергия – 0.16 эВ), что в случае алмаза наблюдается впервые.

Спектр фотолюминесценции, отвечающий процессу автолокализации носителей, доходит практически до положения бесфононного пика  $NV^0$ -центра (575 нм) [12], образование которого из предшествующей высоколабильной вакансии с участием атома азота как примеси замещения можно предположить

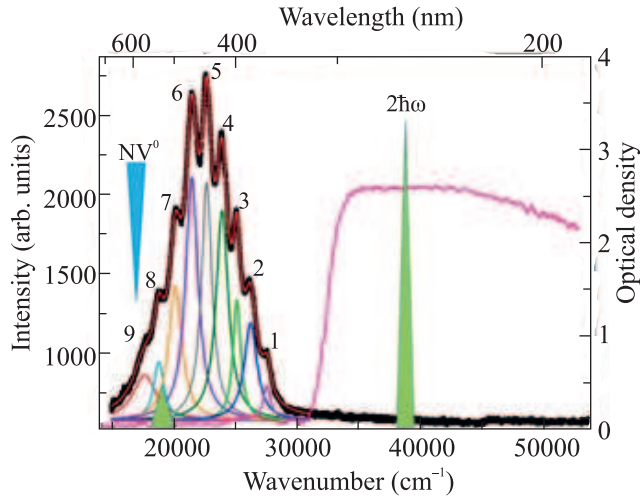


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры оптической плотности (правая ось) использованного образца алмаза и тонкой структуры его фотолуминесценции при фотовозбуждении ультракороткими импульсами (левая ось, с разложением по лоренцевским полосам и суммарной огибающей кривой). Отдельно показаны положение волнового числа одного и двух фотонов лазерного излучения (зеленые треугольники), а также  $NV^0$ -центра (синий треугольник)

как результат завершенной автолокализации, в частности, электрона. Периодическая структура спектра люминесценции допускает разложение практически без фона по девяти пикам с форм-фактором Лоренца вида

$$I(Q) = \frac{I_N \Gamma_N}{4} \frac{\Gamma_N}{(Q - Q_N)^2 + \frac{\Gamma_N^2}{4}}, \quad (1)$$

и соответствующими параметрами – интенсивностью  $I_N$ , положением пика  $Q_N$  и его шириной  $\Gamma_N$ , зависимости для которых от номера  $N = 1-9$  представлены на рис. 3. Положения пиков пересчитаны там в их разности (сдвиги), соответствующие волновому числу (энергии) фононов  $q_N$ .

Основной особенностью зависимости  $I_N(N)$  является ее немонотонность – она быстро растет до значений  $n = 4-6$ , там проходит через пик и далее спадает с ростом  $n$  практически до нуля (рис. 3). Быстрый рост можно связать со автостимулированным (Бозе-конденсация) характером многофононной эмиссии, где скорость испускания последующих фононов возрастает пропорционально заполнению моды  $N$  [13, 14],

$$w(N) \propto N, \quad (2)$$

что подтверждается соответствующей линейной по  $N$  аппроксимацией данного участка. Однако объяснения последующего насыщения и спада данной за-

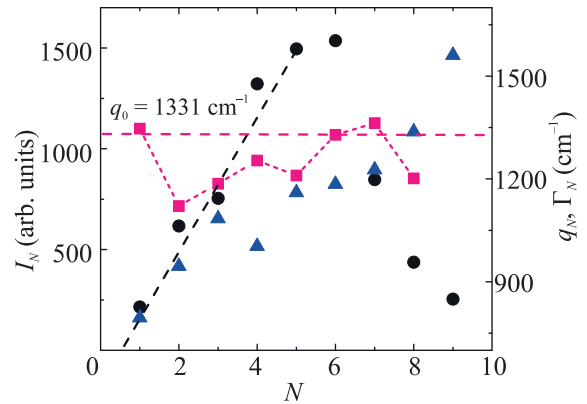


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости интенсивности  $I_N$  (черные круги), сдвига  $q_N$  (красные квадраты) и уширения  $\Gamma_N$  (синие треугольники) пиков от номера  $N$ . Черная пунктирная линия показывает линейный рост интенсивности пиков в силу автостимулированного характера испускания оптического фона (Бозе-конденсация) согласно уравнению (2), горизонтальная пунктирная линия показывает положение волнового числа невозмущенного оптического фона в алмазе ( $q_0 = 1331 \text{ cm}^{-1}$ )

висимости в литературе не существует, хотя эффект наблюдался неоднократно для разных материалов.

Для объяснения немонотонного характера зависимости  $I(N)$  были проанализированы связанные с ней зависимости  $q_N(N)$  и  $\Gamma_N(N)$  (рис. 3). Показательно, что первая зависимость демонстрирует размягчение моды сразу с началом испускания оптических фононов, которое потом релаксирует назад к исходному значению  $1331 \text{ cm}^{-1}$  [11] как раз в области максимума зависимости  $I_N(N)$  (рис. 3). В этом месте разумно предположить ступенчатый, а не крайне маловероятный одноактный (мгновенный) характер многофононной эмиссии, с определенной кинетикой ступенчатого испускания. Кинетика испускания отчасти связана с шириной пиков, которая монотонно растет с увеличением  $N$ , но в разумных пределах  $800-1550 \text{ cm}^{-1}$  – не более двух раз по всей периодически-модулированной области спектра. Поэтому можно предположить, что по мере протекания многофононной эмиссии на временах [7–8, 15] (оценка снизу в предположении, что ширина пиков определяется только испусканием фононов)

$$\Delta t(N) = \frac{1}{2\pi c \sum_N \Gamma_N}, \quad (3)$$

которые для условий настоящей работы при  $\Gamma_N \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  составляют в среднем  $5N$  фс (рис. 4), происходит также характерная сверхбыстрая (субпикосекундная) безызлучательная оже-рекомбинация

ЭДП [16]. Помимо собственного ангармонизма моды оптического фонона с ростом ее заселенности  $N$ , резкое снижение плотности ЭДП вызывает соответствующее ослабление электронного размягчения согласно выражению [14]

$$q_0 - q_N = q_0 \frac{\rho_{eh}}{\rho_{crit}}, \quad (4)$$

которое позволяет для известных параметров  $q_0 = 1331 \text{ см}^{-1}$  и  $\rho_{crit} \approx 0.05 \rho_V$  [ $\rho_V \approx 6 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ] оценить соответствующую размягчению на  $200 \text{ см}^{-1}$  начальную плотность ЭДП  $\rho_{eh}$  на уровне  $5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Заметно, что согласно кривым для  $q$  на рис. 3, 4 плотность ЭДП за времена порядка  $\Delta t(4) \approx 10 \text{ фс}$  быстро падает почти в два раза ( $\rho_{eh} \sim 2.5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) согласно выражению [16]

$$\Delta t(N) = \frac{1}{\gamma \rho_{eh}^2(\Delta t(N))}, \quad (5)$$

что соответствует довольно высокой величине коэффициента оже-рекомбинации  $\gamma \sim 10^{-29} \text{ см}^6/\text{с}$ , которая до сих пор для алмаза не оценивалась.

В результате рассмотренный спад плотности ЭДП вследствие оже-рекомбинации объясняет не только восстановление волнового числа электронно-размягченной моды оптического фонона, но и спад интенсивности пиков фотолуминесценции для  $N > 6$  (рис. 3, 4). В последнем случае причиной является резкое динамическое уменьшение при  $\Delta t(N > 6) > 30 \text{ фс}$  плотности свободных дырок для излучательной рекомбинации с электронами из промежуточных автолокализованных состояний. Заметим, что при  $\Delta t(6) \approx 30 \text{ фс}$  плотность ЭДП падает до  $\rho_{eh} < 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3, 4), что делает процесс радиационной рекомбинации практически незаметным на фоне автолокализации.

Действительно, несмотря на быстрое истощение ЭДП уже в течение  $\sim 30 \text{ фс}$  и соответствующее выключение канала радиационной релаксации автолокализованных электронов, сам относительно независимый процесс автолокализации, в котором задействованы только электроны (или дырки) и мода оптических фононов, продолжает идти практически с той же скоростью. На это указывает монотонный, без особенностей рост величины  $\Gamma_N$  по мере роста  $N$  (рис. 3). В частности, для алмаза последовательное испускание девяти оптических фононов с волновым числом  $\approx 1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  (энергия  $\approx 0.13\text{--}0.16 \text{ эВ}$ ) заглубляет электронное состояние на  $1.4 \text{ эВ}$  в запрещенную зону с эффективной шириной  $3.5\text{--}4 \text{ эВ}$  для данного образца алмаза – примерно в области бесфононной полосы  $NV^0$ -центра алмаза (пик на  $575 \text{ нм}$ ,

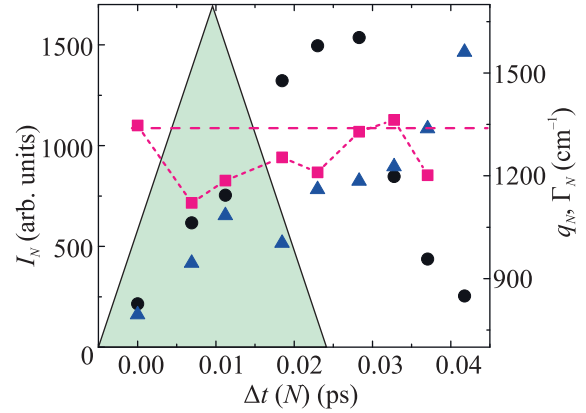


Рис. 4. (Цветной онлайн) Гипотетические зависимости интенсивности  $I_N$ , сдвига  $q_N$  и уширения  $\Gamma_N$  пиков от времени  $\Delta t(N)$ . Зеленый треугольник схематически показывает временное распределение квадрата интенсивности лазерного импульса

$17400 \text{ см}^{-1}$ ) [12]. Поэтому, по аналогии с предшествующими работами [8], можно рассматривать автолокализацию как переход в состояние, как минимум, нейтральной вакансии алмаза, которая далее путем миграции по решетке легко связывается с атомом азота в положении замещения [12].

4. Автолокализация электронов, фотовозбужденных в природном алмазе при комнатной температуре в виде плотной электрон-дырочной плазмы (плотность  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) фемтосекундным лазерным импульсом видимого диапазона, протекает нестационарно на субпикосекундных временах путем ступенчатой многократной эмиссии оптического фонона в запрещенной зоне. Максимум интенсивности тонкой периодической структуры зондирующего сигнала фотолуминесценции в ходе автолокализации имеет место после автостимулированного испускания 4–6 фононов, когда энергия электронно-размягченного оптического фонона восстанавливается из-за оже-рекомбинации плазмы, а уширение пиков продолжает монотонно расти, указывая на продолжение автолокализации, предположительно, до образования френкелевской пары “вакансия-междоузлие”.

Данная работа поддержана ООО “Микролазер”.

1. W. Hayes and A. M. Stoneham, *Defects and defect processes in nonmetallic solids*, Wiley, N.Y. (1985).
2. K. S. Song and R. T. Williams, *Self-trapped excitons*, 2nd ed., Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, N.Y. (1996), v. 105.
3. S. I. Kudryashov, A. O. Levchenko, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, and A. A. Ionin, *Opt. Letters* **45**(7), 2026 (2020).

4. S. M. Pimenov, A. A. Khomich, B. Neuenschwander, B. Jäggi, and V. Romano, *JOSA B* **33**(3), B49 (2016).
5. I. V. Fedotov and A. M. Zheltikov, *Opt. Lett.* **44**(15), 3737 (2019).
6. S. M. Pimenov, B. Neuenschwander, B. Jäggi, and V. Romano, *Appl. Phys. A* **114**(4), 1309 (2014).
7. S. Guizard, P. Martin, G. Petite, P. d'Oliveira, and P. Meynadier, *J. Phys. Condens. Matter* **8**(9), 1281 (1996).
8. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and T. Apostolova, *Journal of Optical Technology* **81**(5), 262 (2014).
9. Y. C. Chen, P. S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A. C. Frangeskou, C. J. Stephen, S. N. Ishmael, P. R. Dolan, S. Johnson, B. L. Green, G. W. Morley, M. E. Newton, J. G. Rarity, M. J. Booth, and J. M. Smith, *Nat. Photonics* **11**(2), 77 (2017).
10. I. Aharonovich, A. D. Greentree, and S. Prawer, *Nat. Photonics* **5**(7), 397 (2011).
11. *Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol. 22: Semiconductors. Subvolume a: Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds*, ed. by O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London-Paris-Tokyo (1987).
12. A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2001).
13. П. Ю. М. Кардона, *Основы физики полупроводников*, Физматлит, М. (2002).
14. S. I. Kudryashov, M. Kandyla, C. Roeser, and E. Mazur, *Phys. Rev. B* **75**, 085207 (2007).
15. M. Watanabe, S. Juodkazis, H. B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa, *Phys. Rev. B* **60**(14), 9959 (1999).
16. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, *УФН* **147**(4), 675 (1985).
17. C. D. Spataru, L. X. Benedict, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **69**(20), 205204 (2004).