

03.08.09

## Точечные дефекты в карбиде кремния как перспективная основа для спектроскопии одиночных дефектов с контролируемыми квантовыми состояниями при комнатной температуре

© В.А. Солтамов<sup>1</sup>, Д.О. Толмачев<sup>1</sup>, И.В. Ильин<sup>1</sup>, Г.В. Астахов<sup>2</sup>, В.В. Дьяконов<sup>2</sup>,  
А.А. Солтамова<sup>1</sup>, П.Г. Баранов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Experimental Physics VI, Julius-Maximilians University of Würzburg,  
Würzburg, Germany

E-mail: victor\_soltamov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2014 г.)

Методами фотолюминесценции, электронного парамагнитного и оптически детектируемого магнитного резонансов  $X$ -диапазона были исследованы спиновые и оптические свойства вакансионных кремниевых дефектов в карбиде кремния гексагонального политипа  $6H$ . Было показано, что на различных конфигурациях этих дефектов возможно создавать оптическое выстраивание их спиновых подуровней как при низких температурах, так и при температурах порядка комнатных ( $T = 293$  К). Основной особенностью вакансионных кремниевых центров в карбиде кремния является то, что параметр расщепления в нулевом магнитном поле некоторых центров остается постоянным при изменении температуры, что свидетельствует о перспективности использования этих центров в целях квантовой магнитометрии. Также было показано, что ряд центров, наоборот, характеризуется сильной зависимостью параметра расщепления в нулевом магнитном поле от температуры, что свидетельствует о перспективности использования таких центров в качестве температурных сенсоров.

Работа была поддержана Министерством образования и науки № 14.604.21.0083, Российским научным фондом (грант № 14-12-00859), РФФИ № 13-02-00589, Министерством образования и науки № 14.604.21.0083, грантом президента РФ № МК-6053.2013.2.

### 1. Введение

Переход к неклассическим „квантовым“ системам отмечает начало новый эры в изучении и применении материалов. Показано, что одиночные дефекты в полупроводниках имеют большой потенциал для применений в квантовой метрологии, квантовых вычислениях и как эффективные неклассические источники света. Для использования одиночных дефектов в активных устройствах требуется лучшее понимание влияния внешних и внутренних воздействий на дефект. Как свойства одиночного центра изменяются под воздействием оптического возбуждения? Какое влияние оказывают внешние магнитные и микроволновые поля? Какую роль играют температура, изотопный состав матрицы и положение дефекта в кристаллической решетке матрицы? Изменение этих параметров резко изменяет поведение системы, давая много степеней свободы для воздействия на систему и, в то же время, все эти параметры нужно принимать во внимание.

В настоящей работе дан обзор основных свойств вакансионных ( $V_{Si}$ ) дефектов в  $SiC$ . Дефект  $V_{Si}$  состоит из вакансии кремния и соседней вакансии углерода, расположенных вдоль оси с кристалла  $SiC$ . Этот комплекс имеет набор спиновооптических свойств, весьма перспективных для применений в квантовых технологи-

ях, что позволяет рассматривать его как альтернативу известному NV-дефекту в алмазе [1–3]. Цель настоящей работы — обсуждение свойств указанного комплекса, которые делают его перспективным, и обзор возможностей, которые предоставляет использование этого дефектного комплекса.

В разделе 2 обсуждается структура  $SiC$  и вакансионных  $V_{Si}$ -центров в этой матрице. Экспериментальная установка описана в разделе 3. Использован широкий спектр магнитно-резонансных методик исследования, дающих взаимодополняющую информацию о структуре  $V_{Si}$ -центров. В разделе 4 обсуждаются оптические свойства  $V_{Si}$ -центров [4,5] и основные особенности их цикла возбуждение–излучение [6,7]. Затем обсуждается влияние микроволнового, магнитного полей и температуры на спин-оптические свойства  $V_{Si}$ -центров, обнаруженное в наших исследованиях [1,5–8]. Влияние электрических полей обсуждается в работе [9]. Наконец в разделе 5 кратко показано, как основные спин-оптические свойства могут быть использованы для изучения внешнего окружения дефектных комплексов, в частности, для измерения температуры и магнитных полей в нано-масштабах [10].

Настоящий обзор сконцентрирован (без ущерба для общности выводов) на свойствах  $V_{Si}$ -центров в  $6H$ - $SiC$ . Похожие результаты получены для  $V_{Si}$ -центров в  $4H$ - $SiC$ ,

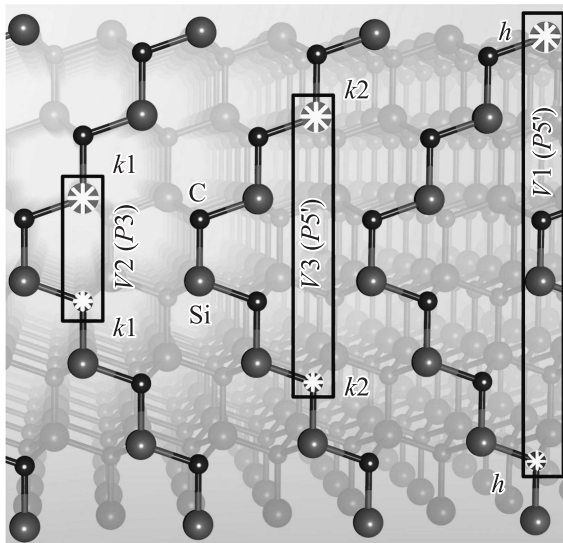
детальную информацию можно найти в соответствующих публикациях.

## 2. SiC и $V_{Si}$ -центры

Карбид кремния — широкозонный полупроводник, широко используемый для изготовления высокочастотных, высокотемпературных, мощных, устойчивых к облучению электронных приборов. Этот материал отлично подходит для изготовления светодиодов, сенсоров, микроэлектромеханических систем (MEMS). Наиболее интересная особенность карбида кремния — политипизм. Существует более 250 структурных модификаций SiC, и хотя все политипы карбида кремния состоят из 50% кремния и 50% атомов углерода, у каждого политипа есть свои особенности. Таким образом в различных политипах, свойства  $V_{Si}$ -центров будут уникальны и будут зависеть от политипа матрицы.

Более того, даже в одном политипе центр может быть расположен в разных неэквивалентных позициях в решетке. Например, в  $6H$ -SiC есть три неэквивалентных позиции: одна гексагональная ( $h$ ) и две квазикубических ( $k1, k2$ ). Это показано на рис. 1. Изменяя позицию дефекта в решетке, можно изменять его свойства, как будет показано на примере  $V_{Si}$ -центров в  $6H$ -SiC. Это, в свою очередь, означает возможность выбора подходящего дефекта для конкретной задачи.

Впервые  $V_{Si}$ -центры были обнаружены методом ЭПР [11]. Изначально эти центры были обозначены  $P3/P5$  и приписаны обменно-связанным вакансиям углерода и кремния, парамагнитным ( $S = 1$ ) только при оптическом возбуждении [11]. С тех пор модель этих



**Рис. 1.** Кристаллическая решетка  $6H$ -SiC в плоскости  $11\bar{2}0$ . Показаны три возможных конфигурации  $V_{Si}$ -центров:  $V1, V2$  и  $V3$ . Конфигурации различаются узлами, занимаемыми вакансиями кремния и углерода. Атомы кремния показаны большими сферами, углерода — маленькими.

Энергии оптических переходов  $\hbar\omega$  (длины волн  $\lambda$ ) и параметры расщепления в нулевом поле (ZFS)  $V_{Si}$ -центров  $V1, V2$  и  $V3$  для трех неэквивалентных положений в решетке  $6H$ -SiC

Параметр	$V1$	$V2$	$V3$
Положение в решетке	$h$	$k1$	$k2$
$\hbar\omega, \text{eV}$	1.433	1.397	1.368
$\lambda, \text{nm}$	865	887	906
ZFC, MHz	27	128	27

центров несколько раз пересматривалась и широко обсуждалась [4,12–15]. Наконец были выделены три следующие модели [1]:

1. Нейтральная вакансия  $V_{Si}$  с основным спиновым состоянием  $S = 1$ .

2. Низкосимметричная модификация хорошо изученной отрицательно заряженной вакансии кремния  $V_{Si}$  в регулярном окружении с основным состоянием  $S = 3/2$  [14,15].

3. Обменно-связанная пара вакансий кремния и углерода, ориентированная вдоль оси  $c$  кристалла с основным состоянием  $S = 3/2$  [6].

Недавно наши эксперименты по оптически модулируемому магнитному резонансу (ОДМР) [6] показали, что  $V_{Si}$ -центры имеют квадруплетное ( $S = 3/2$ ) основное состояние. В настоящее время принята модель  $V_{Si}$ -центров, в которой отрицательно заряженная вакансия кремния возмущена вакансией углерода, расположенной по направлению вдоль оси  $c$  кристалла. Основная спиновая плотность локализована на вакансии кремния, общее основное спиновое состояние  $S = 3/2$ . Эта модель показана на рис. 1 для трех неэквивалентных положений  $V_{Si}$ -центра в решетке  $6H$ -SiC:

$V1$ : вакансия кремния в гексагональной  $h$ -позиции, возмущенная вакансией углерода, расположенной вдоль оси  $c$  кристалла (т.е. в плоскости  $11\bar{2}0$ );

$V2$ : вакансия кремния в квазикубической  $k1$ -позиции, возмущенная вакансией углерода, расположенной вдоль оси  $c$  кристалла.

$V3$ : вакансия кремния в квазикубической  $k2$ -позиции, возмущенная вакансией углерода, расположенной вдоль оси  $c$  кристалла.

Важные характеристики  $V_{Si}$ -центров, расположенных в разных узлах  $6H$ -SiC, показаны в таблице. Очевидно, что положение центра в кристалле является еще одной степенью свободы, которая может быть использована в приложениях.

Другой механизм, который можно использовать для управления окружением центров в кристалле, это изотопный состав кристалла. Углерод и кремний имеют по несколько стабильных изотопов. Изотопы  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  имеют ненулевой ядерный спин и несмотря на малую распространенность (4.7 и 1.1% соответственно), оказывают влияние на времена спиновой когерентности, которые крайне важны для приложений. Изотопный

состав SiC можно контролируемо изменять при росте кристаллов [16]. Эта возможность может быть использована в дальнейших исследованиях.

### 3. Спектроскопическая экспериментальная техника

Для исследования оптических и спиновых свойств  $V_{Si}$ -центров были использованы несколько методик. Эти методики позволили изучить влияние оптических, магнитных, микроволновых полей и их сочетаний на свойства центров. Были использованы следующие методики.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась He–Ne-лазером и детектировалась ПЗС-камерой, связанной с 800-мм монохроматором. Для резонансного возбуждения использовалась перестраиваемая система на лазерных диодах с шириной линии менее 1.1 МГц. Измерения проводились при низких температурах ( $T = 4$  К), при комнатной температуре и при температурах много выше комнатной, до 580 К.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — важный метод для исследования локального окружения парамагнитных центров и для изучения их спиновых свойств. Эксперименты проводились на спектрометре X-диапазона, магнитное поле прикладывалось параллельно оси  $c$  кристалла. Магнитное поле модулировалось на частоте 100 кГц, использовалось синхронное детектирование сигнала.

Прямое детектирование ЭПР (DD-EPR) использовалось для выделения оптически-чувствительных сигналов. При DD-EPR сигналы, возбужденные оптическим импульсом, измеряются в режиме поглощения или излучения. Эксперименты проводились на созданном в лаборатории спектрометре X-диапазона. Образец селективно возбуждался на длине волны 750 нм импульсами длительностью 6 ns. Временное разрешение 50 ns позволяло детектировать сигналы сразу после возбуждающего лазерного импульса, до того, как происходила заметная релаксация между спиновыми подуровнями.

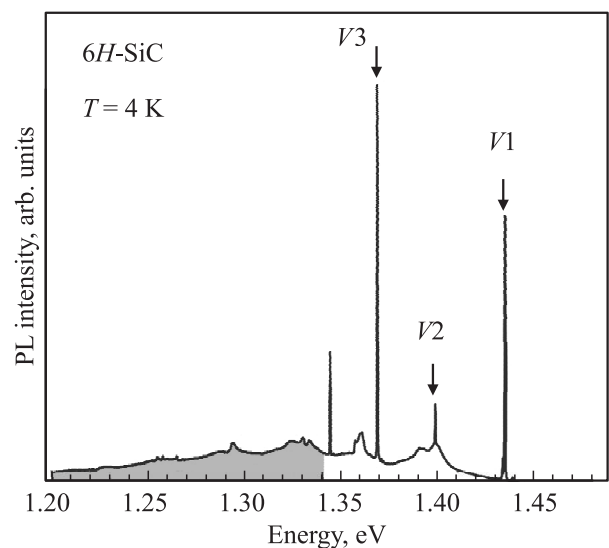
Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) использовался для изучения взаимного влияния оптических и электронных спиновых свойств центров. В экспериментах по ОДМР магнитный резонанс детектируется по оптическим свойствам центра. Эксперименты по ОДМР производились в резонаторе X-диапазона с прямым оптическим доступом при  $T = 4$  К и при комнатной температуре. Для резонансного возбуждения в нуль-фононную линию использовалась система с перестраиваемым лазерным диодом (ширина линии меньше 1 МГц). ФЛ фильтровалась длинноволновым фильтром, пропускающим свет с длиной волны больше 925 нм, и детектировалась кремниевым фотодиодом. Для увеличения соотношения сигнал/шум применялась модуляция радиочастоты и производилось синхронное детектирование фотонапряжения. Частота модуляции

составляла 4.2. кГц. Сигнал ОДМР представлял собой нормализованное изменение ФЛ ( $\Delta PL/PL$ ).

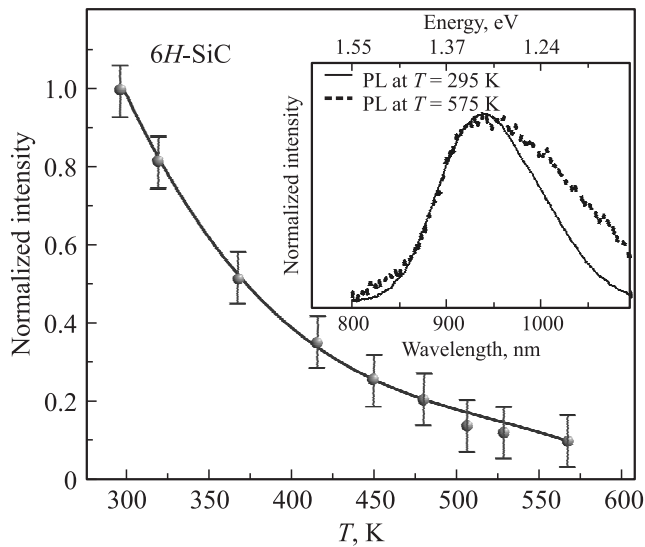
### 4. Оптические и спиновые свойства $V_{Si}$ -центров

4.1. Оптические свойства. Спектры ФЛ  $V_{Si}$ -центров  $V1$ ,  $V2$ ,  $V3$  в SiC представляют собой набор нульфононных линий (НФЛ) с фонными повторениями. Количество НФЛ соответствует количеству неэквивалентных позиций дефекта в решетке. На рис. 2 показан типичный низкотемпературный ( $T = 4$  К) спектр ФЛ-образца 6H-SiC, записанный при внутризонном возбуждении с помощью He–Ne-лазера [9]. Основные переходы между основным и возбужденным состояниями наблюдаются при 865 нм [1.433 eV] для центра  $V1$ , 887 нм [1.397 eV] для  $V2$ - и 906 нм [1.368 eV] для  $V3$ -центров [4] (см. также таблицу). Так как излучение центров попадает в выгодную ближнюю ИК-область, в которой поглощение кварцевого оптоволокна относительно слабое, то  $V_{Si}$ -центры являются хорошими кандидатами для применений в оптоволоконной связи.

Спектры ФЛ  $V_{Si}$ -центров могут наблюдаться при температурах гораздо выше комнатной. На рис. 3 показана температурная зависимость интенсивности ФЛ  $V_{Si}$ -центров в диапазоне температур от комнатной температуры 290 до 580 К. При высоких температурах в спектрах ФЛ появляется сигнал ИК-излучения абсолютно черного тела. Спектры ФЛ  $V_{Si}$ -центров, записанные на краях температурного диапазона при  $T = 295$  и 575 К при возбуждении  $\lambda = 785$  нм, показаны на вставке к рис. 3.



**Рис. 2.** Низкотемпературный спектр ФЛ при возбуждении He–Ne-лазером. Нуль-фононные линии  $V_{Si}$ -центров  $V1$ ,  $V2$  и  $V3$  отмечены стрелками. Затемненная область от 1.20 до 1.34 eV указывает спектральную полосу, по которой детектировался ОДМР.



**Рис. 3.** Температурная зависимость ФЛ  $V_{Si}$ -центров при возбуждении с длиной волны  $\lambda = 785$  nm.

В настоящее время нет полного понимания цикла возбуждение–излучение  $V_{Si}$ -центров, но основная схема процесса оптического выстраивания показана на рис. 4 [6,7]. Указанная схема имеет общие черты с надежно установленной схемой оптического выстраивания спинов  $NV$ -центров в алмазе [17]. Основная особенность этой схемы — наличие метастабильного состояния (МС) через которое происходят безызлучательные переходы из возбужденного в основное состояние.

Схема состоит из основного состояния (ОС), возбужденного состояния (ВС) и метастабильного состояния (МС). ОС и ВС расщеплены даже в отсутствие внешнего магнитного поля из-за влияния аксиального кристаллического поля. При облучении система возбуждается из ОС (1 и 2) в ВС (3 и 4). Возбуждение и рекомбинация между этими состояниями происходит с сохранением спина. Это подразумевает, что  $r_{14} = r_{23} = r_{41} = r_{32} = 0$ , где  $r_{ij}$  обозначает скорость возбуждения/рекомбинации между подуровнями  $i$  и  $j$ . Переход из ВС в ОС может проходить по двум каналам: излучательный переход или безызлучательный переход через МС (5). На рис. 4 излучательные переходы показаны сплошными линиями, а безызлучательные — штриховыми.

Благодаря интеркомбинационной конверсии (intersystem crossing, ISC) переходы через МС являются спин-зависимыми,  $r_{35} \neq r_{45}$  и  $r_{51} \neq r_{52}$ . Это приводит к оптическому выстраиванию (накачке) подуровней ОС. На рис. 4 жирные сплошные линии указывают на более вероятные переходы. Более вероятные переходы с МС на подуровни  $m_S = \pm 3/2$  ОС ( $r_{52} > r_{51}$ ) приводят к накачке основного состояния.

**4.2. Спиновые свойства.** В  $6H$ -SiC, имеющем гексагональную кристаллическую структуру,  $V_{Si}$ -центры имеют точечную группу симметрии  $C3V$  и высокоспиновое состояние [13]  $S = 3/2$  [6]. Спиновый гамильтониан

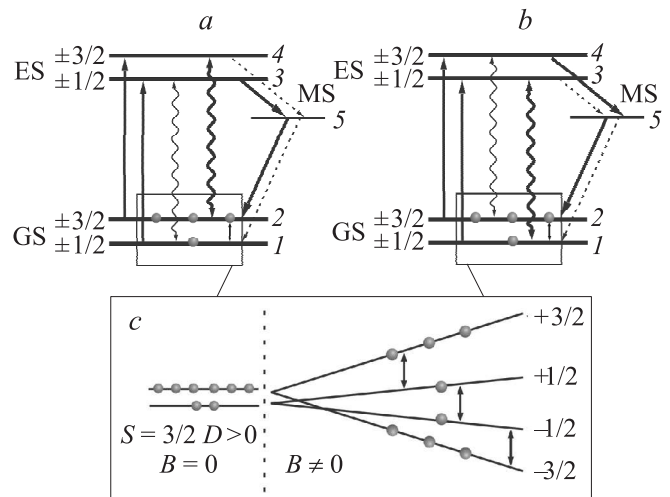
выглядит следующим образом:

$$H = g_e \mu_B B S_z + D [S_z^2 - (1/3)S(S+1)]. \quad (1)$$

Здесь  $g_e \sim 2.0$  — электронный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S_z$  — проекция общего спина  $S$  на ось симметрии центра (в случае рассматриваемых здесь центров — это ось  $c$  кристалла SiC).

В отсутствие внешнего магнитного поля ( $B = 0$ ) основное состояние  $S = 3/2$   $V_{Si}$ -центров расщеплено на два вырожденных подуровня  $m_S = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$ . Расстояние между этими спиновыми подуровнями равно расщеплению в нулевом поле (рис. 4,  $c$ ). Величина этого расщепления разная для разных центров и зависит от положения центра в решетке кристалла (см. таблицу). Аналогичное расщепление наблюдается в возбужденном состоянии.

Оптическое спиновое выстраивание дает возможность измерять спектры ОДМР в нулевых магнитных полях, прилагая резонансное микроволновое излучение, равное по величине расщеплению в нулевом поле. Сигнал ОДМР представляет собой нормализованную разность интенсивности ФЛ при включенном и выключенном микроволновом излучении и может быть положительным или отрицательным. МС может быть населено с подуровней ВС  $m_S = \pm 1/2$  или  $\pm 3/2$ . В первом случае



**Рис. 4.**  $a, b$  — оптический цикл возбуждение/излучение  $V_{Si}$ -центров, приводящий к оптическому выстраиванию спинов (накачке) основного состояния  $S = 3/2$ . При нулевом магнитном поле подуровни ОС  $m_S = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$  (1, 2), а также подуровни ВС (3, 4) расщеплены ( $D > 0$ ). При оптическом облучении в ОС создается инверсная заселенность из-за безызлучательных спин-селективных переходов через МС (5). Излучательные переходы показаны сплошными линиями, безызлучательные — штриховыми; жирные линии показывают наиболее вероятные переходы.  $c$  — спиновые подуровни  $S = 3/2$  с  $m_S = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$  при нулевом и ненулевом магнитном поле  $B$ . В схеме  $a$  ОДМР-контраст отрицательный (центр  $V2$ ), для схемы  $b$  — положительный (центр  $V3$ ).

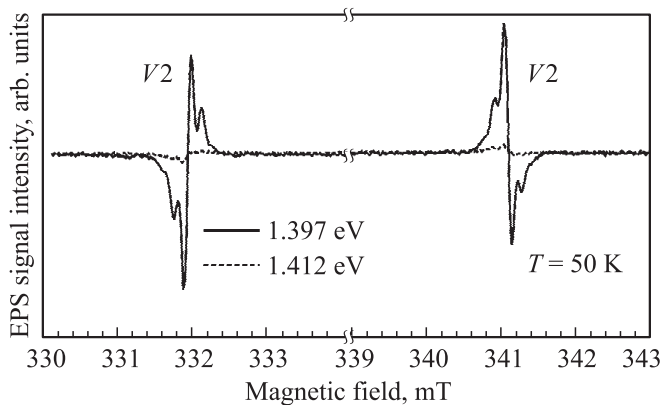
$r_{35} > r_{45}$  (рис. 4, *a*) и сигнал ОДМР будет отрицательным. Во втором случае  $r_{35} < r_{45}$  (рис. 4, *b*), и сигнал ОДМР будет положительным. Отрицательный сигнал ОДМР наблюдается для центра V2, в то время как для V3 наблюдается положительный сигнал ОДМР. Таким образом, оптические циклы возбуждения/излучения зависят от положения дефекта в кристалле SiC [1,6,7].

Внешнее магнитное поле приводит к дальнейшему расщеплению ОС центра  $V_{Si}$  (рис. 4, *c*). Когда частота ЭПР ( $\nu_{EPR}$ ) становится равна расстоянию между спиново расщепленными подуровнями, наблюдается сигнал ЭПР. Амплитуда сигнала ЭПР  $V_{Si}$ -центров зависит от разности населенностей конкретных спиновых подуровней. При отсутствии облучения разность обеспечивается болцмановским распределением, и амплитуды пренебрежимо малы.

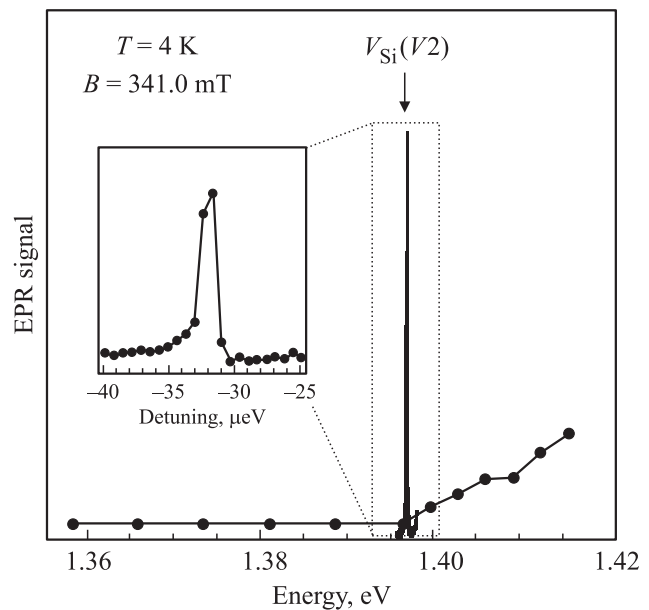
При оптическом возбуждении подуровни  $m_S = \pm 3/2$  основного состояния  $V_{Si}$ -центров в 6H-SiC имеют увеличенную населенность (оптически накачаны), и мы наблюдаем микроволновое излучение между подуровнями  $m_S = +1/2$  и  $+3/2$  и поглощение между подуровнями ОС  $m_S = -3/2$  и  $-1/2$ . Именно такая картина наблюдается в эксперименте, показанном на рис. 5.

Внешняя пара линий в магнитных полях 331.9 и 341.0 мТ появляется в спектре ЭПР при оптическом возбуждении в нуль-фононную линию V2,  $E(V2) = 1.397$  эВ. Расщепление в нулевом поле центра V2 составляет 127 МГц, что соответствует данным, полученным ранее [18]. Интересно, что когда возбуждение (1.412 эВ) не находится в резонансе с нуль-фононной линией центра V2, то в этих магнитных полях наблюдается только крайне слабый сигнал ЭПР.

Спины центров  $V_{Si}$  изменяются только при одновременном оптическом резонансе и выполнении резонансных условий ЭПР. На рис. 6 показано, как амплитуда сигнала ЭПР зависит от энергии возбуждения. При энергиях  $E < E(V2)$  спиновая накачка неэффективна, при  $E > E(V2)$  она монотонно растет, возможно из-за процессов с участием фононов. При  $E = E(V2)$  наблюдается крайне резкий оптический резонанс. Оптиче-



**Рис. 5.** Низкотемпературный фото-ЭПР при возбуждении в нуль-фононную линию  $V_{Si}$  ( $E = 1.397$  эВ) и при возбуждении  $E = 1.412$  эВ при  $T = 50$  К и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ .

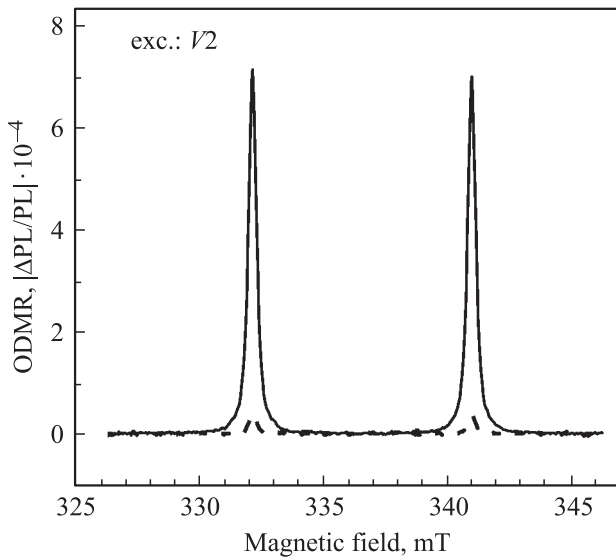


**Рис. 6.** Зависимость амплитуды сигнала ЭПР V2 (см. рис. 5) при 341.0 мТ от энергии возбуждения. На вставке — то же при большем спектральном разрешении вблизи оптического резонанса.

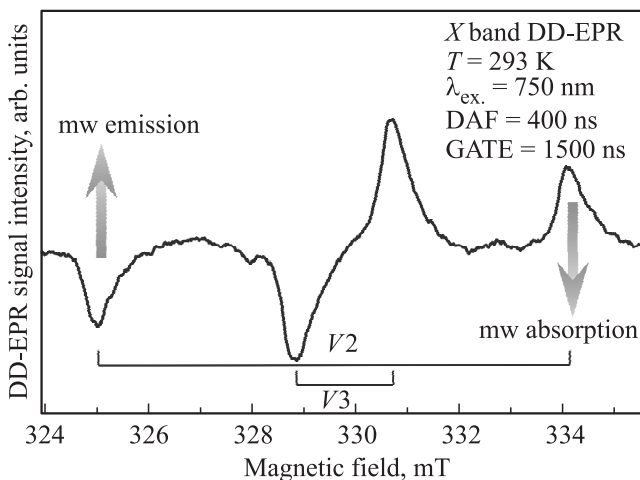
ский резонанс имеет сложную структуру, состоящую из нескольких очень узких линий. Одна из таких линий показана на вставке на рис. 6. Ширина этой линии составляет примерно  $2 \mu\text{eV}$ , что сравнимо с типичной шириной линий одиночных дефектов [19]. Аналогичное поведение наблюдается и для других центров, связанных с вакансией кремния [5].

Контраст, т.е. отношение интенсивности сигнала ЭПР при наличии и отсутствии резонансного оптического возбуждения, — более 200. Такое поведение очень похоже на случай двойного радиооптического резонанса в атомах. В отличие от случая атомов, энергии оптического резонанса и энергии ЭПР отличаются для каждого центра из-за разного локального окружения. Кроме того, они могут меняться локальными магнитными и электрическими полями в диапазоне  $50 \mu\text{eV}$  [19]. Таким образом, возможно спектроскопически выборочно адресоваться к связанным кубитам  $V_{Si}$  и манипулировать ими путем изменения энергии возбуждения или изменением резонансных условий двойного радиооптического резонанса для данного кубита  $V_{Si}$ .

4.3. ОДМР и спиновое состояние  $V_{Si}$ -центров. ОДМР — чувствительный метод, основанный на спин-зависимости фотолуминесценции, пригодный для детектирования одиночного спина [20]. Мы произвели наглядные эксперименты, в которых сигнал ОДМР представлял собой нормализованное изменение ФЛ ( $\Delta\text{PL}/\text{PL}$ ) фоновых повторений (затемненная область на рис. 2). Следует обратить внимание на то, что ФЛ  $V_{Si}$ -центров может наблюдаться при температурах гораздо выше комнатной.



**Рис. 7.** Спектры ОДМР при оптическом возбуждении центра  $V2$   $E(V2) = 1.397$  eV (сплошная линия) и при слабой расстройке энергии возбуждения  $E = E(V2) + 10 \mu\text{eV}$  (штриховая линия), ориентация магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ .



**Рис. 8.** Спектры DD-EPR при комнатной температуре в  $6H\text{-SiC}$  при возбуждении длиной волны  $750$  nm. Наблюдаются только неравновесные переходы, индуцированные оптическим импульсом. Ориентация магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ .

На рис. 7 показана зависимость  $\Delta\text{PL}/\text{PL}$  от магнитного поля при резонансном возбуждении с энергией  $E(V2)$ . Наблюдаются две линии  $V2$ , похожие на получаемые в экспериментах по фото-ЭПР на рис. 5. При отстройке энергии возбуждения от резонансной величины всего на  $10 \mu\text{eV}$  происходит резкое уменьшение сигнала ОДМР.

ОДМР можно также использовать для определения спинового состояния  $V_{\text{Si}}$ -центров. На рис. 7 наблюдаются резонансы, соответствующие разрешенным переходам в соответствии с правилами отбора  $\Delta m_S = \pm 1$ . Однако на основании этого спектра невозможно различить спиновые состояния  $S = 1$  и  $3/2$ . Для системы

с  $S = 1$  должны наблюдаться два сигнала ( $-1 \rightarrow 0$ ) и ( $0 \rightarrow +1$ ), для системы  $S = 3/2$  должно быть три сигнала ( $-3/2 \rightarrow -1/2$ ), ( $-1/2 \rightarrow +1/2$ ) и ( $+1/2 \rightarrow +3/2$ ). Эта дополнительная линия резонанса в „центральном“ магнитном поле  $B_0 = hv/g_e \mu_B$  для  $S = 3/2$ , соответствующая переходу ( $-1/2 \rightarrow +1/2$ ), может не наблюдаться, если заселенности подуровней  $m_S = \pm 1/2$  равны.

Наши эксперименты по DD-EPR показывают, что именно этот случай реализуется для  $V_{\text{Si}}$ -центров [7]. На рис. 8 показан спектр DD-EPR, записанный в  $6H\text{-SiC}$  при комнатной температуре. Образец селективно возбуждался оптическими импульсами в зону поглощения  $V_{\text{Si}}$  при  $750$  nm.

Внешняя пара линий соответствует центру  $V2$ , внутренняя — центру  $V3$ . Так как при оптическом возбуждении подуровни ОС  $V_{\text{Si}}$ -центров накачиваются (рис. 4), для высокоэнергетичных переходов наблюдается микроволновое поглощение, а для низкоэнергетичных — микроволновое излучение. Интенсивность сигнала DD-EPR соответствует неравновесной разности заселенностей спиновых подуровней основного состояния, созданной оптическим импульсом. Так как для центров  $V2$  и  $V3$  наблюдается только по два резонансных перехода, то или их спиновое состояние  $S = 1$ , или подуровни  $m_S = \pm 1/2$  основного состояния одинаково заселены. В последнем случае переход ( $-1/2 \rightarrow +1/2$ ) не наблюдается, и становится трудно различить спиновые состояния  $S = 1$  и  $3/2$ .

В таких случаях нередко применяется метод ОДМР. Наблюдение резонанса в половинных полях  $B_0/2$  помогает идентифицировать триплеты ( $S = 1$ ) в органических материалах. Эти резонансы в половинных полях  $\Delta m_S = \pm 2$  соответствуют переходу ( $-1 \rightarrow +1$ ). Этот переход должен наблюдаться для триплетного спинового состояния  $V_{\text{Si}}$ -центра. Было показано, что для  $V_{\text{Si}}$ -центра наблюдается два резонансных перехода в половинных полях  $B_0/2$ , при  $167$  и  $171$  mT [6]. Эти резонансы соответствуют переходам ( $+3/2 \rightarrow -1/2$ ) и ( $-3/2 \rightarrow +1/2$ ) соответственно. Эти наблюдения являются серьезным доводом в пользу спинового состояния  $S = 3/2$   $V_{\text{Si}}$ -центров.

Интересно, что в течение долгого времени уникальные спиновые свойства  $V_{\text{Si}}$ -центров в SiC наблюдались только при низких температурах [1,11]. Только недавно с помощью DD-EPR было показано, что оптическое выстраивание спинов может быть реализовано даже при комнатной температуре [7]. Благодаря высокому временному разрешению (до  $50$  ns), использованному в экспериментах, излучение и поглощение микроволновой мощности измерялось с короткой задержкой после оптического импульса (вспышки лазера), до того, как произойдет заметная релаксация.

В предварительных исследованиях релаксационных свойств  $V_{\text{Si}}$ -центров было показано, что характерные времена затухания осцилляций Раби в  $4H\text{-SiC}$  составляют примерно  $80 \mu\text{s}$  при комнатной температуре [7]. Эти времена в общем случае меньше времен спин-решеточной релаксации  $T_1$ ; таким образом, нижний предел  $T_1$  при комнатной температуре составляет  $80 \mu\text{s}$ .

## 5. Сенсорные приложения

В разделе 3 обсуждалось влияние внешних факторов на оптические свойства  $V_{Si}$ -центров, в частности влияние температуры, магнитных и микроволновых полей. В свою очередь эти свойства могут быть использованы в различных сенсорных приложениях, таких как магнитометрия и термометрия [21–24].

Возможность использования  $V_{Si}$ -центров для детектирования слабых магнитных полей прямо следует из схемы на рис. 4, *a–c*.  $V_{Si}$ -центры имеют высокоспиновое основное состояние  $S = 3/2$ , и вырожденные подуровни  $m_S = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$  расщепляются в нулевом магнитном поле. Таким образом, в нулевом магнитном поле наблюдается одиночная резонансная частота. Слабое магнитное поле снимает вырождение спиновых подуровней и они расщепляются из-за зеемановского взаимодействия, что приводит к возникновению двух резонансов, соответствующих переходам  $(+1/2 \rightarrow +3/2)$  и  $(-3/2 \rightarrow -1/2)$ . Эти резонансные линии сдвигаются пропорционально величине внешнего магнитного поля.

Функционирование таких магнетометров ограничено флуктуациями температуры и напряжений в кристалле, ведущими к флуктуациям расщепления в нулевом поле. Параметр расщепления в нулевом поле зависит от температуры, термические флуктуации приводят к сдвигу резонансной частоты. Например, в случае NV-центра термический сдвиг резонансной частоты составляет  $\beta = -74 \text{ kHz/K}$  [25], и соответственно изменение температуры на  $1^\circ\text{C}$  приводит к изменению измеренного магнитного поля порядка нескольких  $\mu\text{T}$ . В свою очередь такие флуктуации расщепления в нулевом поле дают возможность использования центров в качестве высокочувствительных сенсоров температуры.

Для проверки пригодности использования вакансионных центров в SiC для магнитометрии и термометрии, нами были проведены эксперименты по ОДМР при комнатной температуре [10]. Принцип детектирования ОДМР в этих экспериментах схож с нашими низкотемпературными экспериментами, но в данном случае использовалось лазерное возбуждение 785 nm, эта длина волны близка к оптимальной длине волны возбуждения [26].

На рис. 9 показан типичный спектр ОДМР в нулевом поле, т.е. относительное изменение интенсивности ФЛ  $\Delta\text{PL}/\text{PL}$  как функция приложенной радиочастоты. Два резонанса на частотах  $\nu_0 = 28$  и  $128 \text{ MHz}$  хорошо соответствуют расщеплению в нулевом поле центров  $V_2$  и  $V_3$ . Другой спиновый резонанс, наблюдаемый при  $\nu_0 = 367 \text{ MHz}$  мы приписываем френкелевским парам  $V_{Si}-Si_i$  [27]. Несоответствие частот порядка 10% может объясняться сильной зависимостью расщепления в нулевом поле от температуры и мощности лазерного облучения.

Кроме того, в спектрах ОДМР в нулевом поле при комнатной температуре наблюдается резонанс при  $\nu_0 = 1.03 \text{ GHz}$ . Этот резонанс сильно зависит от температуры и при  $T = 10 \text{ K}$  наблюдается при  $\nu = 1.22 \text{ GHz}$ ,

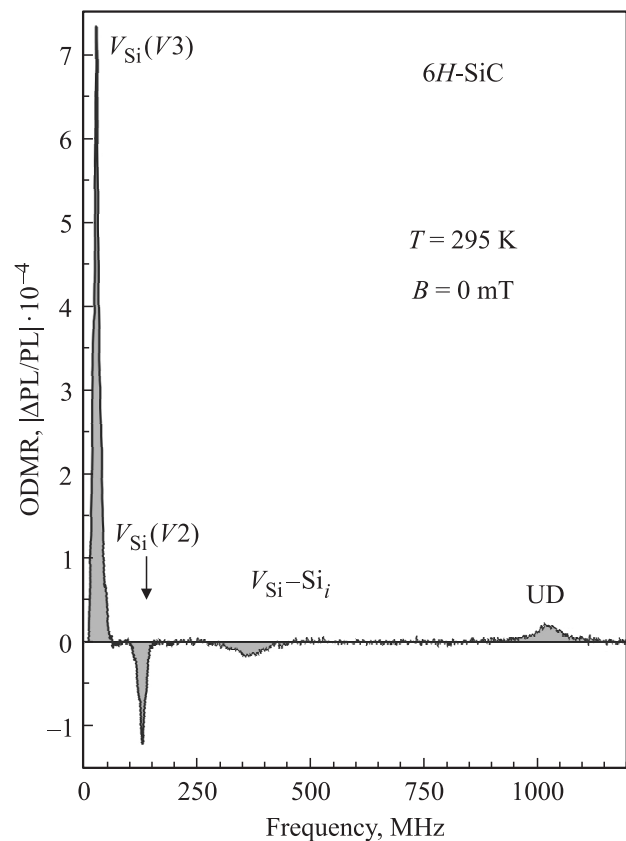
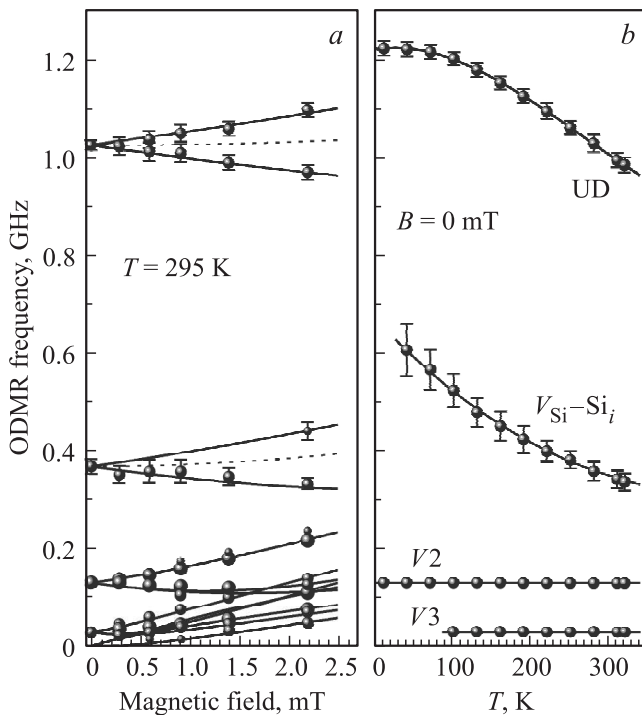


Рис. 9. Спектр ОДМР 6H-SiC в нулевом поле при комнатной температуре.

т.е. параметр расщепления в нулевом поле очень сильно зависит от температуры. Такое поведение неплохо соответствует характеристикам дивакансии  $V_{Si}-V_C$  [8]. Однако мы регистрировали ФЛ только до 1050 nm, в то время как максимум ФЛ дивакансии  $V_{Si}-V_C$  приходится на 1100 nm. Более того, зависимость поведения этого центра от магнитного поля однозначно говорит о спиновом состоянии  $S = 3/2$  [10], в то время как предыдущие исследования показали, что основное спиновое состояние дивакансии  $S = 1$  [8]. Поэтому мы обозначаем этот сигнал на всех рисунках как UD (undefined, неидентифицированный), чтобы отметить, что его природа требует дальнейшей тщательной проверки.

Мы изучили влияние слабых магнитных полей на поведение спектров ОДМР. Магнитное поле  $B = 2.2 \text{ mT}$  прикладывалось перпендикулярно оси симметрии центров ( $\theta = 90^\circ$ ) (рис. 10, *a*). В такой конфигурации разница между различными спиновыми системами проявляется наилучшим образом. Для триплетных ( $S = 1$ ) центров слабое магнитное поле в такой ориентации не должно оказывать никакого влияния. Напротив, наблюдались сильные зеемановские расщепления для всех четырех сигналов ОДМР.

Экспериментальные данные отлично описываются спиновым гамильтонианом с  $S = 3/2$  и соответствующими вероятностями переходов [10], что показано сплош-



**Рис. 10.** *a* — частоты ОДМР как функция внешнего магнитного поля. Экспериментальные данные показаны точками, расчет для  $S = 3/2$  и  $1$  — сплошными и штриховыми линиями соответственно. Ориентация магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel c$ . *b* — зависимость расщепления в нулевом поле для различных центров от температуры.

ными линиями на рис. 10, *a*. Для сравнения штриховыми линиями показан расчет для случая  $S = 1$ . Следует отметить, что центры  $V_2$  и, в особенности,  $V_3$  демонстрируют нелинейный отклик на приложение магнитного поля. Зеемановское расщепление центров  $V_2$  и  $V_3$  в магнитном поле порядка нескольких мТ сравнимо или больше расщепления в нулевом поле этих центров, что приводит к перемешиванию всех четырех спиновых подуровней. Зависимости от магнитного поля, показанные на рис. 10, *a* показывают, что все рассматриваемые центры имеют основное состояние  $S = 3/2$ .

Чтобы изучить влияние температурных флуктуаций, мы измерили спектры ОДМР в диапазоне температур от 10 до 320 К (рис. 10, *b*). Расщепление в нулевом поле центров  $V_2$  и  $V_3$  не зависит от температуры в пределах точности нашего эксперимента (несколько кГц/К). Напротив, френкелевские пары  $V_{Si-Si_i}$  демонстрируют уменьшение расщепления в нулевом поле примерно на 50% (от 0.6 до 0.3 GHz) при увеличении температуры от 10 до 320 К. Соответствующая температурная зависимость хорошо описывается полиномом третьего порядка (сплошная линия на рис. 10, *b*). Центр с наибольшим расщеплением в нулевом поле (обозначен на рис. 9 как UD) демонстрирует наибольший сдвиг с температурой. Расчет показывает, что термический сдвиг составляет в этом случае  $\beta = -1.1$  MHz/K при  $T = 300$  К, что в

14 раз больше аналогичного параметра для NV-центра, и это может быть использовано для увеличения чувствительности термометрии [25].

Наши эксперименты проводились на ансамблях дефектов. Недавно была опубликована работа [28] о детектировании одиночных дефектов в SiC. Мы уверены, что тот же подход может быть использован для одиночных  $V_{Si}$ -центров, и они могут применяться в качестве наноразмерных сенсоров температуры и магнитных полей. В данном случае важным параметром является ОДМР-контраст. Мы наблюдали ОДМР-контраст 0.11% при мощности на радиочастоте 36 dBm. Это может привести к некоторым ограничениям по сравнению с NV-центрами, для которых наблюдается ОДМР контраст порядка 10%. Таким ограничением может быть большее время интегрирования для достижения той же чувствительности при прочих равных условиях. С другой стороны, мы собираем ФЛ с множества центров различных типов, но только некоторые из них дают вклад в ОДМР-контраст. Это означает, что для одиночного центра ОДМР-контраст будет выше. Кроме того, ОДМР-контраст может быть значительно увеличен правильным выбором спектрального окна детектирования [29]. Многие сенсорные применения не требуют использования одиночных дефектов. Все вакансионные дефекты, рассмотренные в данной работе, имеют одну ось симметрии и могут быть созданы с высокой концентрацией без дополнительного легирования кристаллов. По нашим оценкам [10], чувствительности к магнитному полю  $T \approx 10 \mu\text{T/Hz}^{1/2}$  и к температуре  $\delta T \approx 1 \text{ K/Hz}^{1/2}$  могут быть сильно увеличены путем улучшения измерений и изотопической очистки образцов.

## 6. Заключение

В настоящей работе мы суммировали сведения об основных свойствах  $V_{Si}$ -центров, которые делают их перспективными для различных квантовых приложений, в частности, для квантовой сенсорики (метрологии).  $V_{Si}$ -центры состоят из вакансии кремния, возмущенной вакансией углерода, расположенной вдоль оси симметрии  $c$  кристалла. Из-за политипизма SiC дефекты могут занимать различные неэквивалентные позиции в решетке кристалла. Как было недавно установлено в ОДМР-экспериментах,  $V_{Si}$ -центры имеют основное спиновое состояние  $S = 3/2$ , которое может быть оптически накачено, что приводит к зависимости интенсивности ФЛ от ориентации спина. Это свойство можно использовать как основу для различных сенсорных применений, измеряя сдвиг резонансных линий как функцию внешних магнитных полей и температуры.

V.A. Soltamov и A.A. Soltamova признательны за поддержку грантом президента РФ № МК-6053.2013.2.



## Список литературы

- [1] P.G. Baranov, A.P. Bundakova, A.A. Soltamova, S.B. Orlinskii, I.V. Borovykh, R. Zondervan, R. Verberk, J. Schmidt. *Phys. Rev. B* **83**, 125 203 (2011).
- [2] R. Weber, W.F. Koehl, J.B. Varley, A. Janotti, B.B. Buckley, C.G. Van de Walle, D.D. Awschalom. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107**, 8513 (2010).
- [3] S. Castelletto, B.C. Johnson, A. Boretti. *Adv. Opt. Mater.* **1**, 609 (2013).
- [4] M. Wagner, B. Magnusson, W.M. Chen, E. Janzen, E. Sorman, C. Hallin, J.L. Lindstrom. *Phys. Rev. B* **62**, 16555 (2000).
- [5] D. Riedel, F. Fuchs, H. Kraus, S. V ath, A. Sperlich, V. Dyakonov, A. Soltamova, P. Baranov, V. Ilyin, G.V. Astakhov. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226 402 (2012).
- [6] H. Kraus, V.A. Soltamov, D. Riedel, S. Vath, F. Fuchs, A. Sperlich, P.G. Baranov, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. *Nat. Phys.* **10**, 157 (2014).
- [7] V.A. Soltamov, A.A. Soltamova, P.G. Baranov, I.I. Proskuryakov. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 226 402 (2012).
- [8] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, К.Н. Мохов, М.В. Музафарова, С.Б. Орлинский, Я. Шмидт. *Письма в ЖЭТФ* **82**, 494 (2005).
- [9] F. Fuchs, V.A. Soltamov, S. V ath, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, G.V. Astakhov, V. Dyakonov. *Sci. Rep.* **3**, 1637 (2013).
- [10] H. Kraus, V.A. Soltamov, F. Fuchs, D. Simin, A. Sperlich, P.G. Baranov, G.V. Astakhov, V. Dyakonov. *Sci. Rep.* **4**, 5303 (2014).
- [11] А.И. Вейнгер, В.А. Ильин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. *ФТП* **13**, 12, 2366 (1979); В.С. Вайнер, Е.А. Ильин. *ФТТ* **23**, 8, 2449 (1881).
- [12] E. S orman, N.T. Son, W.M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, E. Janzen. *Phys. Rev. B* **61**, 2613 (2000).
- [13] S.B. Orlinski, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Phys. Rev. B* **67**, 125 207 (2003).
- [14] T. Wimbauer, B. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, H. Overhof. *Phys. Rev. B* **56**, 7384 (1997).
- [15] N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, J. Isoya. *Phys. Rev. B* **66**, 235 202 (2002).
- [16] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, A.A. Soltamova, E.N. Mokhov. *Phys. Rev. B* **77**, 085 120 (2008).
- [17] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Phys. Status Solidi A* **203**, 3207 (2006).
- [18] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, I. Vickridge, G. Battistig. *Phys. Rev. B* **62**, 10 126 (2000).
- [19] L.C. Bassett, F.J. Heremans, C.G. Yale, B.B. Buckley, D.D. Awschalom. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 266 403 (2011).
- [20] A. Gruber, A. Dr abenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. *Science* **276**, 2012 (1997).
- [21] B.M. Chernobrod, G.P. Berman. *J. Appl. Phys.* **97**, 014 903 (2005).
- [22] C.L. Degen. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243 111 (2008).
- [23] J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P.R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M.D. Lukin. *Nat. Phys.* **4**, 810 (2008).
- [24] D.M. Toyli, C.F. de las Casas, D.J. Christle, V.V. Dobrovitski, D.D. Awschalom. *PNAS* **110**, 8417 (2013).
- [25] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, A. Waxman, L.S. Bouchard, D. Budker. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 070 801 (2010).
- [26] T.C. Hain, F. Fuchs, V.A. Soltamov, P.G. Baranov, G.V. Astakhov, T. Hertel, V. Dyakonov. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 133 508 (2014).
- [27] H. von Bardeleben, J. Cantin, L. Henry, M. Barthe. *Phys. Rev. B* **62**, 10 841 (2000).
- [28] S. Castelletto, B.C. Johnson, V. Iv'ady, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, T. Ohshima. *Nat. Mat.* **13**, 151 (2013).
- [29] A.L. Falk, B.B. Buckley, G. Calusine, W.F. Koehl, V.V. Dobrovitski, A. Politi, C.A. Zorman, P.X.L. Feng, D.D. Awschalom. *Nat. Commun* **4**, 1819 (2013).