

08,03

Микроволново-оптическая спектроскопия поливалентных зарядовых состояний ионов переходных элементов в карбиде кремния

© Р.А. Бабунц, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, И.В. Ильин,
А.П. Бундакова, М.В. Музафарова[¶], П.Г. Баранов

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

[¶] E-mail: marina.muzafarova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 августа 2023 г.

В окончательной редакции 8 августа 2023 г.

Принята к публикации 16 августа 2023 г.

Проанализированы четыре возможных зарядовых состояния молибдена в карбиде кремния (SiC): парамагнитных $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$, $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, характеризующихся аксиальной симметрией, и диамагнитного $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$. С использованием высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и низких температур для Mo^{4+} со спином $S = 1$, являющимся нейтральным зарядовым состоянием в кристалле A^0 , установлен положительный знак расщепления тонкой структуры D для двух квазикубических позиций k_1 и k_2 : $D(k_1) = 3.06 \text{ GHz}$, $D(k_2) = 3.29 \text{ GHz}$ и определены значения $g_{\parallel} = 1.9787$ и $g_{\perp} = 1.9811$, т.е. $g_{\perp} > g_{\parallel}$. Методами магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) поглощения при разных температурах разделены вклады парамагнитной и диамагнитной составляющих в бесфононных линиях оптического поглощения ионов Mo^{4+} в ближней ИК-области. Для зарядового состояния $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$ установлено нецентральное положение примеси в узле кремния и определены суперсверхтонкие (ССТ) взаимодействия с лигандными ядрами ^{29}Si и ^{13}C . Проведен сравнительный анализ сверхтонких (СТ) взаимодействий с нечетными изотопами молибдена ^{95}Mo и ^{97}Mo , имеющих ядерный магнитный момент, в трех зарядовых состояниях. В связи с появлением работ по применению ванадия V^{4+} в SiC в квантовой информации и связи, поскольку эти дефекты имеют линии фотолюминесценции (ФЛ) в телекоммуникационном окне около 1540 nm, показано, что в главном телекоммуникационном окне около 1540 nm весьма перспективным является эрбий Er^{3+} в SiC, который нам ранее удалось ввести в объемные кристаллы SiC. Важно, что при комнатной температуре фиксируется существенный спад ФЛ V^{4+} в SiC, тогда как для ионов Er^{3+} в SiC подобный спад является незначительным и ФЛ может наблюдаться вплоть до 400 K.

Ключевые слова: высокочастотный электронный парамагнитный резонанс, магнитный циркулярный дихроизм поглощения, карбид кремния, молибден, ванадий, эрбий, примесные центры.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56330.175

1. Введение

В последнее время проявился значительный интерес к исследованию оптических и спиновых свойств переходных элементов в карбиде кремния (SiC), которые ранее были изучены нами в ряде работ [1–7]. Спины, связанные с точечными собственными и примесными дефектами в SiC, рассматриваются как платформа для твердотельной реализации квантовых интерфейсов светоматерия в квантовых информационных технологиях и спинтронике. Такими объектами в настоящее время являются вакансионные спиновые центры атомарных размеров в алмазе и SiC, которые имеют оптически адресуемые спиновые состояния, что делает их перспективными для квантовых технологий, включая разработку квантовой памяти на магнитных ядрах ^{29}Si и ^{13}C [6,8–13]. Недавние исследования продемонстрировали, что ионы переходных металлов в SiC могут быть перспективными для квантовых приложений, так как характеризуются излучением в ближней инфракрасной области, лежащим в полосе прозрачности волоконной оптики [14–16], при

этом SiC является широкозонным полупроводниковым материалом с хорошо разработанной технологией.

Полностью оптическое исследование ансамблей молибденовых примесей в материалах p -типа $4H$ -SiC и $6H$ -SiC было проведено в работе [17]. В этой работе считается, что Mo находится в зарядовом состоянии $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, т.е. четыре электрона Mo участвуют в связях с SiC и оставшийся электрон в $4d$ -оболочке имеет спин $S = 1/2$ для основного и оптически возбужденного состояний и наблюдаемая фотолюминесценция (ФЛ) в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне связана с этим зарядовым состоянием. Также предполагается использовать анизотропию спиновых свойств молибдена для реализации оптического контроля спиновой когерентности в основном состоянии, которое оценено как $\sim 0.3 \mu\text{s}$, время жизни в возбужденном состоянии составляет $\sim 60 \text{ ns}$. Отмечается, что знания о спиновых и оптических свойствах переходных металлов в SiC являются неполными, тем не менее, получаемые данные не сопоставляются с результатами исследований методами ЭПР и ОДМР, ранее проведенными в работах [1–6].

Целью настоящей работы является проведение анализа парамагнитных и оптических свойств различных зарядовых состояний молибдена, включая и рассмотрение сверхтонких (СТ) взаимодействий с ядрами нечетных изотопов молибдена, и суперсверхтонких (ССТ) взаимодействий с ядрами лигандов ^{29}Si и ^{13}C , находящимися в ближайшем окружении иона $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, представляющего основной интерес для применений [17]. Будут использованы методы высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования уникальных свойств центров молибдена в SiC в сильных магнитных полях при низких температурах.

Свойство переходных элементов находиться в различных зарядовых состояниях в SiC оказывает сильное влияние на электрические характеристики материала. Поливалентные свойства переходных элементов можно использовать для компенсации остаточных примесей мелких доноров или акцепторов, в результате чего полупроводниковый материал обладает полуизолирующими свойствами, что чрезвычайно важно для производства полуизолирующих подложек, необходимых для СВЧ-устройств большой мощности. Для эффективной компенсации необходимо наличие глубоких донорных и акцепторных уровней внутри запрещенной зоны. Если концентрация молибдена выше, чем концентрация некомпенсированного бора, электроны с донорного уровня молибдена заполняют все акцепторы бора. Избыточные электроны останутся на уровнях молибдена, закрепляющих уровень Ферми на середине запрещенной зоны. Подобные процессы идут и в случае компенсации доноров азота, тогда электроны с доноров азота заполняют акцепторные уровни молибдена, если концентрация молибдена выше, чем концентрация некомпенсированного азота.

Проведенные ранее исследования ЭПР [1–6] продемонстрировали, что молибден обладает упомянутыми поливалентными свойствами, поскольку реализуются практически все возможные зарядовые состояния: от Mo в акцепторном состоянии, $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$, нейтральном заряженном состоянии, $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, донорном состоянии, $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, до непарамагнитного $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$ состояния. О последнем свидетельствует полное исчезновение сигналов ЭПР молибдена после проведенной диффузии бора в SiC.

Спектры ЭПР нейтрального состояния в SiC $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ со спином $S = 1$ впервые были зарегистрированы в работе [7], но были приписаны изовалентному хрому $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$, так как одновременно наблюдались ионы другого зарядового состояния хрома $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой от изотопа ^{53}Cr (природное содержание 9.5%, ядерный спин $I = 3/2$), при этом, из-за относительно слабого сигнала ЭПР СТ-структура в спектре ЭПР триплетного центра не наблюдалась. Позднее эксперименты с теми же образцами были повторены в работах [1–3], в которых удалось наблюдать СТ-структуру от молибдена

для изотопов ^{95}Mo (природное содержание 15.9%) и ^{97}Mo (9.6%), ядерный спин для обоих изотопов $I = 5/2$. В результате сигнал ЭПР в SiC окончательно был приписан ионам $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$. В работах [1–3] также были обнаружены спектры ЭПР ионов $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ с электронным спином $S = 3/2$ и с хорошо разрешенной СТ-структурой. Таким образом, три зарядовых состояния Mo были окончательно установлены.

2. Методика эксперимента

В работе использовались несколько типов образцов политипа $6H\text{-SiC}$: i) эпитаксиальные слои $6H\text{-SiC}$, выращенные методом сублимации с использованием Mo-тигля, образец № 1; ii) коммерческие образцы типа № 2 и 3 в виде объемных пластин $6H\text{-SiC}$ n -типа и p -типа соответственно. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали в стандартном X-диапазоне (9.4 GHz) и высокочастотном W-диапазоне (94 GHz). Высокочастотный ЭПР дает возможность наблюдать спектры ЭПР-центров с большими расщеплениями тонкой структуры, превышающими величину микроволнового кванта в стандартной методике ЭПР, при этом спектры ЭПР с большими расщеплениями тонкой структуры существенно упрощаются. Большие магнитные поля и низкие температуры позволяют получить высокие факторы Больцмана, что важно для определения знака расщепления тонкой структуры, то есть однозначного установления структуры спиновых энергетических уровней.

Для получения информации о возбужденных электронных состояниях примесных центров молибдена в $6H\text{-SiC}$ были проведены магнитооптические исследования в ближней ИК-области спектра. Регистрировался магнитный циркулярный дихроизм (МЦД) поглощения, в котором измеряется разница в поглощении для левополяризованного (σ^+) и правополяризованного (σ^-) света, $(I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-})$, распространяющегося вдоль постоянного магнитного поля в образце. Одним из направлений оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) является использование МЦД, при котором регистрируется изменение МЦД-поглощения в условиях ЭПР в основном состоянии исследуемых центров. Измерение спектральной зависимости вызванного магнитным резонансом изменения МЦД-поглощения позволяет идентифицировать полосы поглощения определенных центров в сложных спектрах, состоящих из ряда полос, включая перекрывающиеся полосы оптического поглощения.

ОДМР регистрировался по изменению МЦД-поглощения в момент магнитного резонанса на частотах 21, 35 и 94 GHz при температуре 1.5 K и выше [18–20]. Магнитное поле до 6 T создавалось сверхпроводящим магнитом. Свет ксеноновой или галогенной лампы, выделенный монохроматором (0.2–2 μm), либо свет лазера, модулировался кварцевым модулятором $\pm \lambda/4$

(30 kHz) или вращающейся слюдяной пластинкой $\lambda/4$ и после прохождения через образец регистрировался фотоэлектронным умножителем. Сигнал $I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}$ выделяется синхронным детектором. Полная интенсивность $I = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$ поддерживалась постоянной, что позволяло наблюдать сигнал ОДМР, пропорциональный величине МЦД поглощения.

3. Результаты и обсуждение результатов

Как уже упоминалось выше, нам удалось идентифицировать спектры ЭПР трех основных зарядовых состояний молибдена в SiC. На рис. 1 показана кристаллическая структура политипа 6H-SiC, указаны возможные положения примесного иона молибдена. В 6H-SiC существует три неэквивалентные кристаллические позиции: две квазикубические (k1, k2) и одна гексагональная (h). Разница между h позицией и двумя квазикубическими позициями k1 и k2 обусловлена различием положения атомов во второй координационной сфере; разница между двумя квазикубическими позициями k1 и k2 проявляется, когда также рассматривается третья координационная сфера. Симметрия точечной группы для всех трех позиций — C_{3v} .

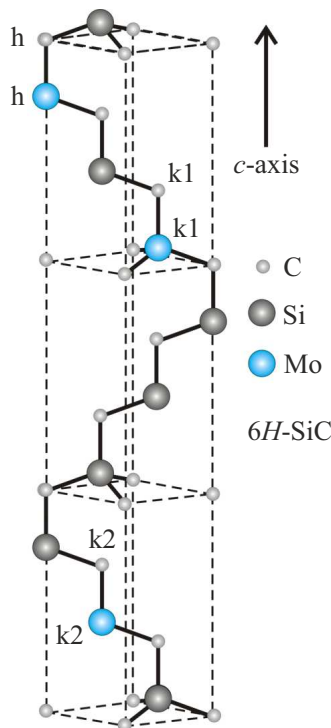


Рис. 1. Кристаллическая структура политипа 6H-SiC, указаны возможные положения примесного иона молибдена. В 6H-SiC имеются три неэквивалентные кристаллические позиции, две квазикубические (k1, k2) и одна гексагональная (h). Симметрия точечной группы для всех трех позиций — C_{3v} .

3.1. Молибден $Mo^{4+}(4d^2)$

3.1.1. Электронный парамагнитный резонанс

Ион четырехвалентного молибдена $Mo^{4+}(4d^2)$ замещает кремний в SiC и представляет собой нейтральное заряженное состояние в кристаллической решетке SiC. Основное электронное состояние этого иона 3A_2 представляет собой электронный триплет, $S = 1$. На рис. 2, а представлена ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов $Mo^{4+}(4d^2)$ в компенсированном кристалле 6H-SiC, зарегистрированная в образце №1 при 4.5 К в диапазоне 94 GHz, использовалась низкочастотная модуляция 680 Hz магнитного поля, амплитуда модуляции 0.2 mT. В области $g \sim 2.0$ наблюдаются интенсивные сигналы доноров азота, (виден спектр ионов Mn^{2+} , не относящийся к SiC). В сильном магнитном поле при низкой температуре устанавливается бальцовское распределение населенностей уровней, которое позволяет определить знак параметра тонкой структуры. На вставке представлена схема энергетических уровней для ориентации $B \parallel c$, кружками показаны населенности энергетических уровней, условно соответствующие распределению Больцмана, внизу показаны ЭПР-переходы при низких температурах, интенсивности отражают населенности уровней для $D > 0$. На рис. 2, b показана ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов Mo^{4+} в кристалле 6H-SiC n-типа, образце №2, зарегистрированная при более низкой температуре 1.8 К. В результате более ярко проявляется воздействие распределения Больцмана на интенсивность двух линий ЭПР для низкополюевого и высокополюевого переходов (см. схему уровней на рис. 2, a). На вставке показана высокополюевая линия ЭПР для ориентации близкой к $B \parallel c$, для которой видна СТ-структура от взаимодействия с ядрами нечетных изотопов молибдена ^{95}Mo (15.9%, $\mu_I \approx -0.910 \mu_N$, $I = 5/2$) и ^{97}Mo (9.6%, $\mu_I = -0.929 \mu_N$, $I = 5/2$), μ_N — ядерный магнетон.

Спиновый гамильтониан, описывающий спектры ЭПР ионов Mo^{4+} , имеет вид

$$\hat{H} = \mu_B g_{\parallel} B_z \hat{S}_z + \mu_B g_{\perp} (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) + D[\hat{S}_z^2 - (1/3)S(S+1)] + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

где z — направление оси c . Первые два слагаемых представляют анизотропное зеемановское взаимодействие. Третье слагаемое описывает тонкую структуру, где параметр D является мерой аксиального кристаллического поля, действующего на ион $Mo^{4+}(4d^2)$ и объясняет характерную угловую зависимость сигналов ЭПР молибдена при вращении магнитного поля B от $B \parallel c$ до $B \perp c$. Последний терм в (1) описывает СТ-взаимодействие, которое реализуется только для нечетных изотопов ^{95}Mo и ^{97}Mo , обладающих ненулевым магнитным моментом с ядерным спином $I = 5/2$ для обоих изотопов.

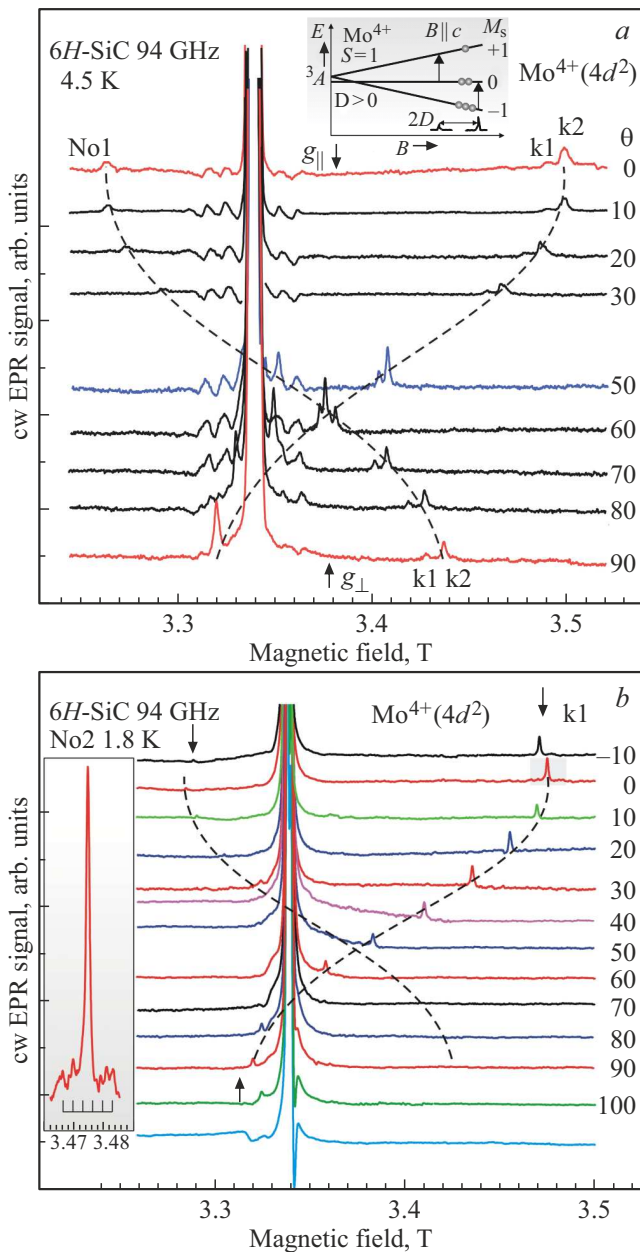


Рис. 2. (а) Ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ со спином $S = 1$ в компенсированном кристалле $6H\text{-SiC}$, зарегистрированная в образце № 1 при 4.5 К в диапазоне 94 GHz, низкочастотная модуляция 680 Hz, амплитуда модуляции 0.2 мТ. В области $g = 2$ наблюдаются интенсивные сигналы доноров азота, а также спектр ионов Mn^{2+} , не относящийся к SiC . На вставке представлена схема энергетических уровней для ориентации $B \parallel c$, кружками условно показаны населенности энергетических уровней в соответствии с распределением Больцмана, внизу показаны ЭПР-переходы при низких температурах, интенсивности условно отражают населенности уровней для $D > 0$. (б) Ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов Mo^{4+} в кристалле $6H\text{-SiC}$ n -типа, образце № 2, зарегистрированная при температуре 1.8 К. На вставке показана высокополевая линия ЭПР для ориентации близкой к $B \parallel c$, для которой видна СТ-структура от взаимодействия с ядрами нечетных изотопов молибдена ^{95}Mo (15.9%, $\mu_I \sim -0.910 \mu_N$, $I = 5/2$) и ^{97}Mo (9.6%, $\mu_I = -0.929 \mu_N$, $I = 5/2$), μ_N — ядерный магнетон.

Как упоминалось выше, симметрия точечной группы для всех трех позиций — C_{3v} , но эти позиции значительно различаются по аксиальному кристаллическому полю, величина которого следует соотношению $k_1 < k_2 < h$. Это приводит к различным параметрам D для ионов Mo^{4+} , занимающих разные позиции, причем реализуется соотношение (для абсолютных величин) $D(k_1) < D(k_2) < D(h)$. Считается, что наблюдаются спектры ЭПР Mo^{4+} в двух квазикубических позициях (k_1, k_2). Большой ионный радиус атомов Mo , а также вследствие близких значений электроотрицательности Si и Mo , предполагает замещающую Si — позицию для Mo в SiC . Более слабая интенсивность линии ЭПР в k_1 позиции вызывается влиянием положения уровня Ферми.

Решение спинового гамильтониана (1) с учетом слабого, описывающего СТ-взаимодействие, дает следующие параметры для $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ в двух позициях в кристалле $6H\text{-SiC}$: $D(k_1) = 109.3 \text{ мТ} = 3.06 \text{ GHz}$, $D(k_2) = 117.5 \text{ мТ} = 3.29 \text{ GHz}$. Измерения g -факторов в высокочастотном диапазоне приводят к величинам $g_{\parallel} = 1.9787$ и $g_{\perp} = 1.9811$, т.е. $g_{\perp} > g_{\parallel}$ (в нашей ранней публикации по результатам измерений в X -диапазоне [1] приводилось обратное соотношение для g -факторов). СТ-структура для изотопов ^{95}Mo и ^{97}Mo не разрешается в спектрах ЭПР, в виду близких значений их ядерных магнитных моментов и сравнительно большой ширины линий ЭПР. Оценки показывают, что для ^{95}Mo $A_{\parallel} \sim A_{\perp} = 3.3 \text{ мТ}$.

Представляет интерес сравнение параметров тонкой структуры для изоэлектронных конфигураций nd^2 . На рис. 3 показаны спектры ЭПР и их ориентационные зависимости в кристалле $6H\text{-SiC}$, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 GHz, для ионов Mo^{4+} (4.5 К) и V^{3+} (1.5 К) [21] с изоэлектронными конфигурациями $4d^2$ и $3d^2$, соответственно, характеризующиеся триплетным состоянием $S = 1$. Приведены спектры ЭПР для двух ориентаций $B \parallel c$ и $B \perp c$. Для ионов V^{3+} наблюдаются спектры ЭПР для трех имеющих в $6H\text{-SiC}$ кристаллических позиций (см. рис. 1), для ионов Mo^{4+} были зарегистрированы спектры ЭПР только в двух квазикубических позициях. Для ионов ванадия наблюдается СТ-структура, обусловленная наличием одного изотопа ^{51}V , содержание 100%, ядерный спин $I = 7/2$. На вставках схематически показаны энергетические уровни для триплетного состояния в двух ориентациях $B \parallel c$ и $B \perp c$, условно показаны переходы ЭПР и распределение населенностей уровней в соответствие с распределением Больцмана при низких температурах и сильных магнитных полях. Справа показаны шкалы для углов между осью симметрии парамагнитных центров, совпадающих с гексагональной осью c кристалла, и направлением магнитного поля. Видно, что для квазикубических позиций расщепления тонкой структуры близки по величине и характеризуются положительными значениями параметра D .

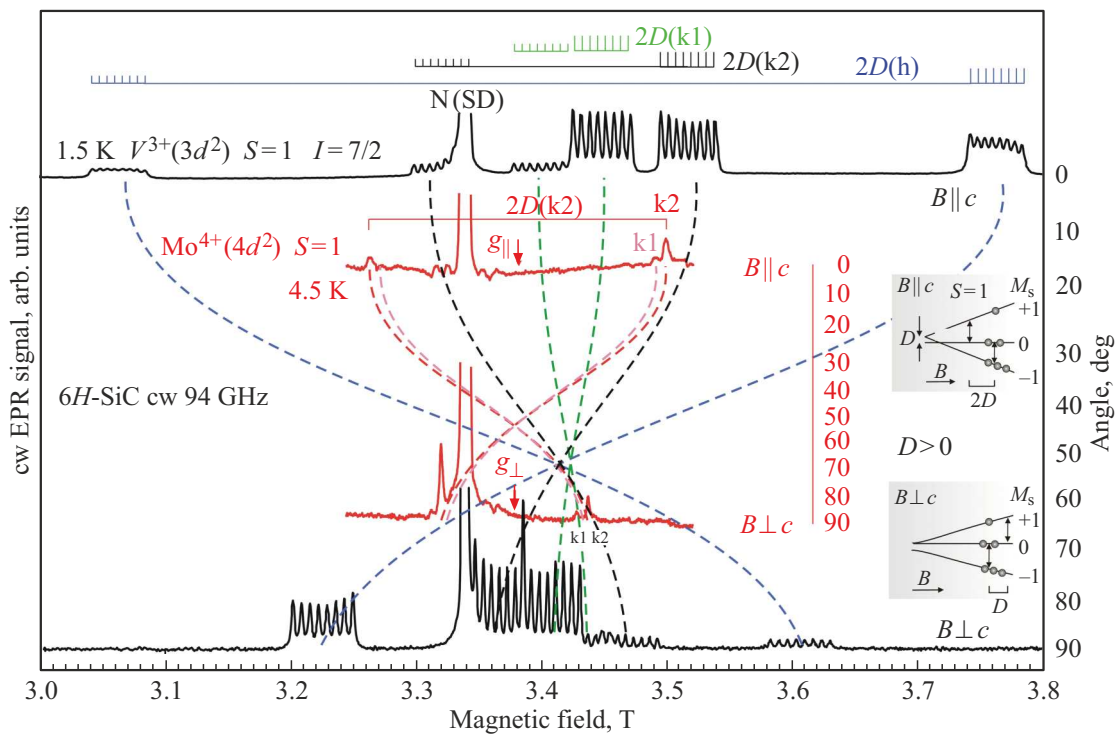


Рис. 3. Спектры ЭПР и их ориентационные зависимости в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 GHz, для ионов Mo⁴⁺ (4.5 K) и V³⁺ (1.5 K) с изоэлектронными конфигурациями 4d² и 3d², соответственно, характеризующиеся триплетным состоянием S = 1. Приведены спектры ЭПР для двух ориентаций B || c и B ⊥ c. Для ионов V³⁺ наблюдаются спектры ЭПР для трех имеющихся в 6H-SiC кристаллических позиций (см. рис. 1), для ионов Mo⁴⁺ были зарегистрированы спектры ЭПР только в двух квазикубических позициях. Для ионов ванадия наблюдается СТ-структура, обусловленная наличием одного изотопа ⁵¹V, содержание 100%, ядерный спин I = 7/2. На вставках схематически показаны энергетические уровни для триплетного состояния в двух ориентациях B || c и B ⊥ c, условно показаны переходы ЭПР и распределение населенностей уровней в соответствие с распределением Больцмана при низких температурах и сильных магнитных полях. Справа показаны шкалы для углов между осью симметрии парамагнитных центров, совпадающих с гексагональной осью c кристалла, и направлением магнитного поля.

3.1.2. Оптически детектируемый ЭПР

На рис. 4, a представлены спектры МЦД-поглощения для ионов Mo⁴⁺ (4d²) в ближней ИК-области в компенсированном кристалле 6H-SiC, образец № 1 (верхние два спектра), зарегистрированные при двух температурах 1.5 и 50 K, и в кристалле 6H-SiC n-типа с высоким содержанием доноров азота, образец № 2 (нижний спектр). Наблюдается сильное МЦД-поглощение в спектральном диапазоне 1.10–1.25 eV с несколькими резкими бесфоновыми линиями (БФЛ). В МЦД-поглощения всех этих БФЛ преобладает сильная диамагнитная часть и слабая парамагнитная часть, которую можно использовать для экспериментов ОДМР.

Парамагнитная часть МЦД-поглощения представляет собой намагнитченность основного состояния примесного центра, возникающую в результате болцмановского распределения населенностей спиновых уровней. Если в упомянутое распределение внесено изменение в результате резонансного поглощения микроволновой энергии в условиях ЭПР, ЭПР основного состояния примесного центра можно обнаружить оптически по изменению

связанного с ним спектра МЦД-поглощения, то есть выполнить одну из схем ОДМР.

В соответствии с правилами отбора для циркулярно поляризованных электрических дипольных переходов в магнитном поле сигнал МЦД-поглощения состоит из двух частей:

$$E = E_p(P) + E_d(B_0),$$

где E_p — парамагнитная часть, зависящая от спиновой поляризации P основного состояния, а E_d — диамагнитная часть, пропорциональная B₀ и возникающая из-за неразрешенных зеемановских расщеплений в оптически возбужденных состояниях. Для регистрации ЭПР используется только парамагнитная часть. Для S = 1/2 получаем

$$E_p(P) \propto P = (n_- - n_+) / (n_- + n_+) = \tan h(g_e \mu_B / 2kT). \tag{2}$$

Для S > 1/2 P определяется функцией Бриллюэна. Парамагнитная часть E_p зависит от температуры и магнитного поля согласно (2). Измеряя E_p как функцию

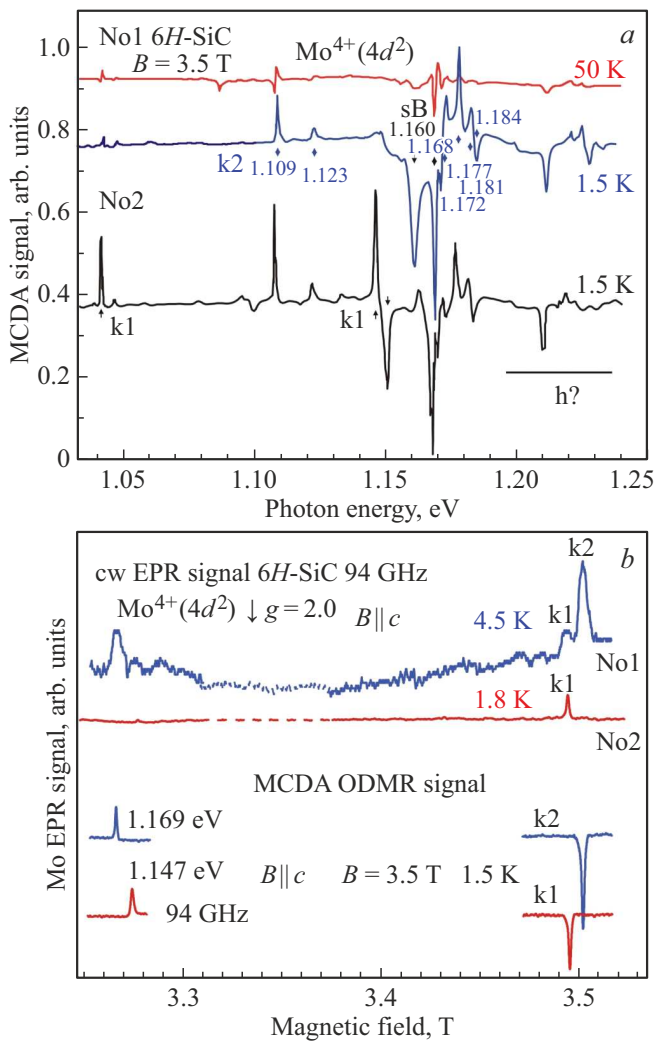


Рис. 4. (a) Спектры МЦД-поглощения для ионов $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ в ближней ИК-области в компенсированном кристалле $6H\text{-SiC}$, образец № 1 (верхние два спектра), зарегистрированные при двух температурах 1.5 и 50 K, и в кристалле $6H\text{-SiC}$ n -типа с высоким содержанием доноров азота, образец № 2 (нижний спектр). Соответствие бесфононных линий поглощения неэквивалентным узлам решетки в $6H\text{-SiC}$ установлено на основе результатов ОДМР. (b) Спектры ЭПР для двух образцов № 1 и 2, зарегистрированные на частоте 94 GHz в ориентации $B \parallel c$, взятые из рис. 2, a и b (верхние два спектра) и спектры ОДМР, зарегистрированные по изменению МЦД-поглощения на бесфононных линиях 1.147 и 1.169 eV (нижние два спектра). Наблюдаются только спектры $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, расположенные в узлах квазикубической решетки k1 и k2.

температуры, можно отличить его от немагнитного циркулярного дихроизма образца, так как E_d не зависит от температуры. Принцип обнаружения ЭПР-методом МЦД-поглощения следует из выражения (2). Равновесная спиновая поляризация основного состояния P может быть изменена индуцированными микроволнами магнитными дипольными переходами при условии, что скорость перехода превосходит скорость спин-решеточной

релаксации, а интенсивность света достаточно слаба, так что оптические переходы не оказывают заметного влияния на населенности. Микроволновые резонансные переходы ЭПР уменьшают E_p , что приводит к изменению МЦД-поглощения, то есть к оптическому детектированию ЭПР. Теоретически можно получить 100% эффект, если переход ЭПР полностью насыщается, т.е. $n_+ = n_-$.

В случае $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ расщепление МЦД-поглощения для разных кристаллических позиций, по-видимому, меньше, чем спин-орбитальное расщепление ($\sim 55 \text{ meV}$). Поэтому группы линий МЦД-поглощения представляют собой суперпозицию спектров ионов Mo^{4+} , занимающих позиции k1, k2 и h в решетке $6H\text{-SiC}$ (см. рис. 1). Соответствие бесфононных линий поглощения неэквивалентным узлам решетки в $6H\text{-SiC}$ установлено на основе результатов ОДМР. На рис. 4, b показаны спектры ЭПР для двух образцов № 1 и 2, зарегистрированные на частоте 94 GHz в ориентации $B \parallel c$, взятые из рис. 2, a и b (верхние два спектра) и спектры ОДМР, зарегистрированные по изменению МЦД-поглощения на бесфононных линиях 1.147 и 1.169 eV (нижние два спектра). Наблюдаются только спектры $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, расположенные в узлах квазикубической решетки k1 и k2.

Расчетная схема $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ в $6H\text{-SiC}$ показана на рис. 5. Терм для свободного иона $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ 3F (орбитальный момент $L = 3$, спин $S = 1$, состояние с 24-кратным вырождением, 7-кратным по орбитальному моменту и 3-кратным по спину) расщепляется в результате взаимодействия с кубическим кристаллическим полем $H_{\text{cub}}(T_d)$ на три уровня: орбитальный синглет 3A_2 , и два орбитальных триплета 3T_2 и 3T_1 , как показано на схеме, где также приведено орбитальное и спиновое вырождение уровней. Следующие возбужденные состояния свободного иона существенно выше терма 3F , так что их можно не рассматривать как источник оптических переходов. Наблюдаемое МЦД-поглощения осуществляется из основного состояния 3A_2 в первое возбужденное состояние 3T_2 , уровни которого расщеплены вследствие спин-орбитального взаимодействия H_{SO} , и воздействия тригонального кристаллического поля $H_{\text{trig}}(C_{3v})$. Расщепление 3T_2 спин-орбитальным взаимодействием составляет $\sim 55 \text{ meV}$, при этом тригональное расщепление увеличивает спектральную протяженность спин-орбитального мультиплета. Расщепление отдельных уровней тригональным полем, представленное на рис. 5, оценивается качественно, исходя из теоретико-групповых соображений. В то время как тригональное расщепление в мультиплете 3T_2 разрешается оптически, расщепление основного состояния 3A_2 настолько мало, что попадает в пределы ширины линии оптических переходов. Расщепление терма 3A_2 идентично расщеплению D триплетного спинового мультиплета, определенному из экспериментов ОДМР и ЭПР, и составляет $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Оно возникает лишь из-за небольшой

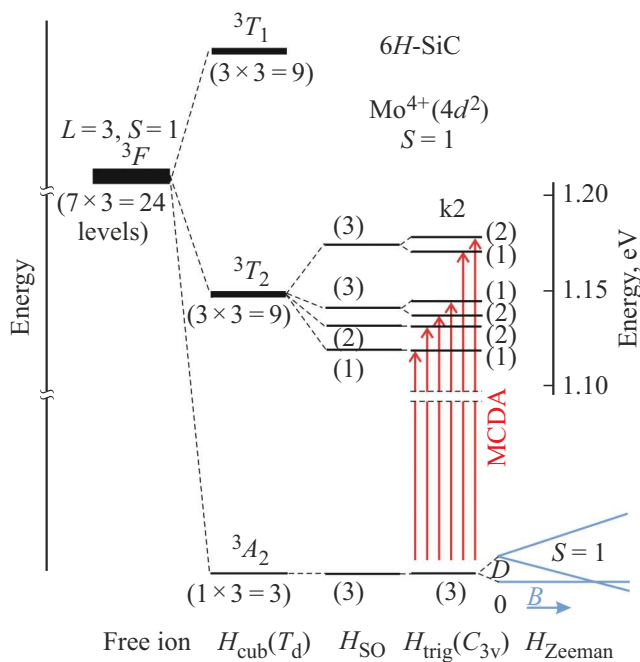


Рис. 5. Расчетная схема $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ в $6H\text{-SiC}$. Терм для свободного иона $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ 3F (орбитальный момент $L = 3$, спин $S = 1$, состояние с 24-кратным вырождением, 7-кратным по орбитальному моменту и 3-кратным по спину) расщепляется в результате взаимодействия с кубическим кристаллическим полем H_{cub} (симметрия T_d) на три вырожденных уровня 3A_2 , 3T_2 и 3T_1 , как показано на схеме, где также приведено орбитальное и спиновое вырождение уровней. Наблюдаемое МЦД-поглощения осуществляется из основного состояния 3A_2 в первое возбужденное состояние 3T_2 , уровни которого расщеплены вследствие спин-орбитального взаимодействия H_{SO} , и воздействия тригонального кристаллического поля H_{trig} (симметрия C_{3v}). Расщепление спин-орбитальных уровней состояния 3T_2 тригональным полем обозначено лишь качественно, тем не менее, оно разрешается в оптических спектрах поглощения, при этом расщепление основного состояния значительно меньше ширины оптической линии поглощения. Однако их величина и знак определяются из сопоставления спектров ОДМР и ЭПР. В геометрии эксперимента по МЦД-поглощения наблюдаются шесть переходов поляризации $E \perp c$.

примеси возбужденных состояний 3T_2 и 3T_1 [6] в результате спин-орбитального взаимодействия. В геометрии эксперимента по МЦД-поглощения наблюдаются шесть переходов поляризации $E \perp c$, которые отнесены к $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, поскольку ОДМР Mo^{4+} наблюдается, если система регистрации настроена на любую из этих линий.

Спектр ЭПР $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ также может быть обнаружен в коммерческом материале объемной пластины $6H\text{-SiC}$, т.е. очевидно, что молибден, является следовой примесью в SiC. Концентрация $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ в образце №1 лежит в диапазоне 10^{15} cm^{-3} , тогда как концентрация Mo в образце №2 как минимум на порядок меньше. Спектр ЭПР $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$ не наблюдался в объемном материале пластины $6H\text{-SiC}$ p -типа, образце №3. Методика МЦД-

поглощения оказалась чрезвычайно чувствительной. Для объемных кристаллов степень обнаружения Mo^{4+} находится в пределах 10^{13} cm^{-3} . Следовые примеси Mo^{4+} могут быть обнаружены в тонких слоях вплоть до толщин несколько μm .

3.2. Молибден $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$

На рис. 6 представлена ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, зарегистрированных в X -диапазоне при температуре 15 К в образце $6H\text{-SiC}$ p -типа, №3. Эти спектры описываются спиновым гамильтонианом (1) для $S = 1/2$ (при этом, естественно, термы, описывающие тонкую структуру, опускаются). Приведен спектр ЭПР для перпендикулярной ориентации магнитного поля. Ширина линии ЭПР чрезвычайно мала, что позволило разделить два нечетных изотопа Mo (^{95}Mo , ^{97}Mo). Угловая зависимость СТ-структуры показана точками на рис. 6 для изотопа ^{95}Mo . Для более точного описания ориентационных зависимостей СТ-структуры к приведенному выше спиновому гамильтониану необходимо добавить дополнительное выражение $Q[I_z^2 - (l/3)I(l+1)]$, описывающее квадрупольное взаимодействие, главным образом, с квадрупольным моментом изотопа ^{97}Mo (квадрупольный момент изотопа ^{97}Mo по абсолютной величине примерно на порядок больше, чем квадрупольный момент изотопа ^{95}Mo), где Q яв-

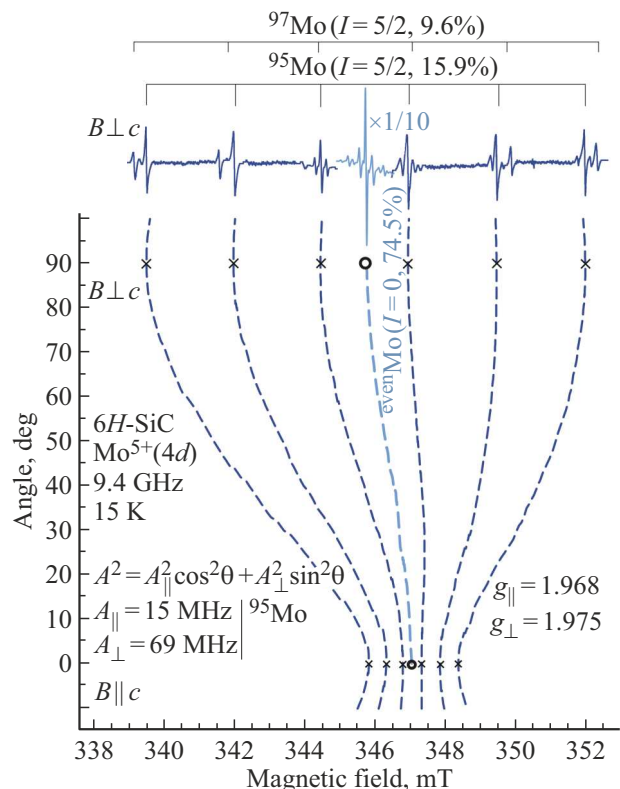


Рис. 6. Ориентационная зависимость спектров ЭПР ионов $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, зарегистрированных в X -диапазоне при температуре 15 К.

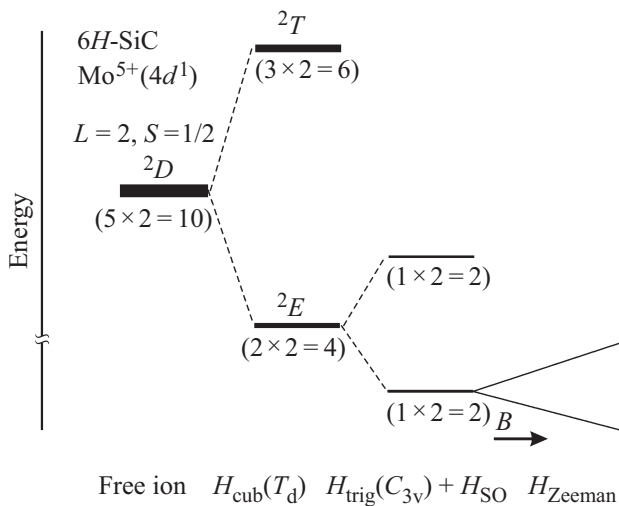


Рис. 7. Расщепление одноэлектронных энергетических уровней $4d$ -орбитали под действием кристаллического поля и спин-орбитальной связи. В свободном атоме пять орбиталей, соответствующих $4d$ -оболочке (без учета спина), вырождены. Кристаллическое поле кубической симметрии разрушает это вырождение, создавая орбитальный триплет и дублет, тогда как кристаллическое поле симметрии C_{3v} (тригональное) расщепляет пять орбиталей на один синглет и два дублета. Спин-орбитальное взаимодействие отвечает за расщепление дублетов, генерируя в общей сложности пять наборов крамерсовских дублетов с учетом спина электрона. Энергетические расщепления, вызванные магнитным полем внутри этих крамерсовских дублетов, приводят к введению параметров спинового гамильтониана с эффективным спином $S' = 1/2$.

ляется мерой взаимодействия квадрупольного момента соответствующего изотопа с градиентом электрического поля в месте расположения иона Mo^{5+} [6]. Влияние электрического квадрупольного момента приводит к нарушению эквидистантности линий СТ-структуры и вызывает дополнительные „запрещенные“ переходы.

Решение спинового гамильтониана (1) дает следующие параметры: $g_{\parallel} = 1.968$, $g_{\perp} = 1.975$; $A_{\perp} = 23.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ и $A_{\parallel} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для изотопа ^{95}Mo и $A_{\perp} = 23.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\parallel} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ и $Q = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для изотопа ^{97}Mo . Отношение констант СТ-структур двух изотопов Mo для перпендикулярной ориентации ($A_{\perp}(^{95}Mo)/A_{\perp}(^{97}Mo) = 0.979$) точно равно отношению их ядерных магнитных моментов ($\mu(^{95}Mo)/\mu(^{97}Mo) = 0.979$), что является однозначным доказательством химической идентичности центров Mo . Еще одним независимым доказательством химической природы центров Mo является относительная интенсивность линий СТ-структуры 15.3% (^{95}Mo) и 7.8% (^{97}Mo), что точно соответствует природному содержанию этих изотопов Mo .

На рис. 7 схематически показано расщепление одноэлектронных энергетических уровней $4d$ -орбитали под действием кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия [6]. Терм для свободного иона

$Mo^{5+}(4d^1) \ ^2D$ ($L = 2$, $S = 1/2$), пять орбиталей, соответствующих $4d$ -оболочке (без учета спина), вырождены. Кристаллическое поле кубической симметрии (T_d) разрушает это вырождение, создавая орбитальный триплет 2T и дублет 2E , тогда как тригональное кристаллическое поле симметрии C_{3v} и спин-орбитальное взаимодействие приводит к дальнейшему расщеплению, генерируя набор крамерсовских дублетов с учетом спина электрона. Энергетические расщепления, вызванные магнитным полем внутри этих крамерсовских дублетов, приводят к введению параметров спинового гамильтониана с эффективным спином $S' = 1/2$.

На рис. 8 приведен анализ ССТ-структуры, наблюдаемой в спектре ЭПР ионов Mo^{5+} в $6H-SiC$, вследствие взаимодействия с ядрами ^{29}Si и ^{13}C . Представлен переход для четных изотопов молибдена с нулевым магнитным моментом, то есть, не имеющий СТ-расщепление, при этом ССТ-взаимодействие с ядрами лигандов отчетливо наблюдается. Пунктиром показан один из СТ-переходов для изотопа ^{95}Mo с усилением $\times 27$ (величина усиления выбрана с учетом природного содержания изотопов и шести СТ-компонент для изотопа ^{95}Mo), центральная линия которого искусственно совмещена с переходом для четных изотопов молибдена. Для объяснения этой структуры предполагается нецентральное положение иона Mo^{5+} в узле кремния кристалла $6H-SiC$, как схематически показано на рис. 8, *b*. Указаны только двенадцать атомов кремния во второй координационной сфере, взаимодействие с которыми анализируется на рис. 8, *a*. Симуляция спектра ЭПР дает следующие параметры ССТ-структуры для Mo^{5+} в узле кремния кристалла $6H-SiC$: ССТ-взаимодействие (i) с тремя эквивалентными атомами кремния № 1–3 равно 27 МГц; (ii) с шестью атомами кремния № 4–9 равно 10.4 МГц; (iii) с тремя атомами кремния № 10–12 равно 4.2 МГц. Природное содержание изотопа ^{29}Si , имеющего ядерный магнитный момент с $I = 1/2$, составляет 4.7%. При наличии N эквивалентных атомов кремния вблизи иона Mo^{5+} в узле кремния вероятность нахождения одного ядра изотопа ^{29}Si повышается в N раз. Следует отметить, что предполагается изотропный характер ССТ-взаимодействия с ядрами атомов кремния. Четыре ближайших атома углерода, расположенных в первой координационной сфере относительно иона Mo^{5+} , и с которыми предполагается ССТ-взаимодействие, на схеме не указаны. Симуляция спектра ЭПР дает расщепление ССТ-структуры для Mo^{5+} в узле кремния для взаимодействия с атомами углерода 37.1 МГц в ориентации магнитного поля перпендикулярной оси c , с которой совпадает аксиальная симметрия центра Mo^{5+} в узле кремния.

3.3. Молибден $Mo^{3+}(4d^3)$

В кристалле $6H-SiC$ n -типа, образец № 2, наряду с описанными выше сигналами ЭПР ионов Mo^{4+} , наблюдались дополнительные линии ЭПР, которые отличают-

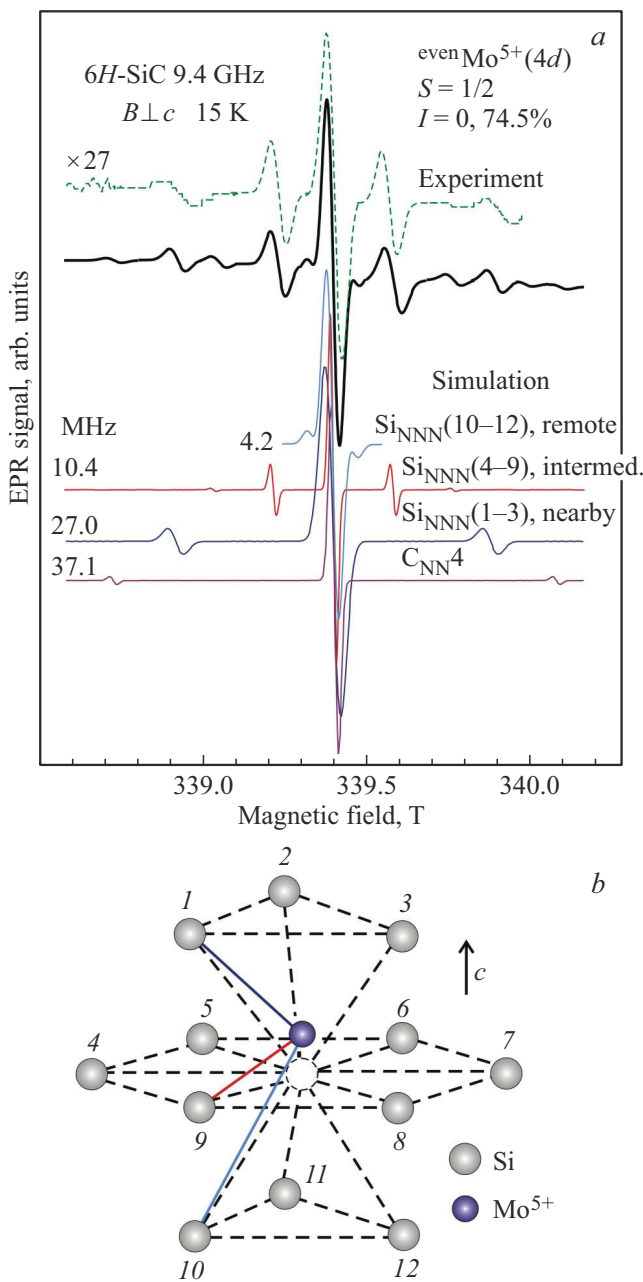


Рис. 8. (а) Анализ ССТ-структуры, наблюдаемой в спектре ЭПР ионов Mo^{5+} в $6H\text{-SiC}$, вследствие взаимодействия с ядрами ^{29}Si и ^{13}C . Представлен переход для четных изотопов молибдена с нулевым магнитным моментом, то есть, не имеющий СТ-расщепления, при этом ССТ-взаимодействие с ядрами лигандов отчетливо наблюдается. Пунктиром показан один из СТ-переходов для изотопа ^{95}Mo с усилением $\times 27$ (величина усиления выбрана с учетом природного содержания изотопов и шести СТ-компонент для изотопа ^{95}Mo), центральная линия которого искусственно совмещена с переходом для четных изотопов молибдена. (б) Предполагаемое нецентральное положение иона Mo^{5+} в узле кремния кристалла $6H\text{-SiC}$. Указаны только двенадцать атомов кремния во второй координационной сфере, взаимодействие с которыми представлено на рис. 8, а. Четыре ближайших атома углерода, расположенные в первой координационной сфере относительно иона Mo^{5+} и с которыми предполагается ССТ-взаимодействие, на схеме не указаны.

ся сильной угловой зависимостью [1]. Угловая зависимость этого сигнала соответствует центру с фиктивным спином $S' = 1/2$ и сильно анизотропным фактором g' , и описывается выражением $g'^2 = g'_{\parallel}{}^2 \cos^2 \theta + g'_{\perp}{}^2 \sin^2 \theta$, где θ обозначает угол между постоянным магнитным полем B и гексагональной осью c кристалла. Анализ экспериментальных данных дает следующие параметры: $g'_{\parallel} = 1.945$, $g'_{\perp} = 3.939$.

СТ-структура от нечетных изотопов молибдена однозначно идентифицирует центр как принадлежащий молибдену. Спектр ЭПР состояния молибдена $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ наблюдается только в кристаллах $6H\text{-SiC}$ n -типа с высоким содержанием доноров азота. Спектр ЭПР ионов $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ может быть описан спиновым гамильтонианом (1) для $S = 3/2$. В условиях больших величин $|D|$, существенно превышающих микроволновый квант, нижний крамеровский дублет можно рассматривать как состояние, имеющее эффективный спин $S' = 1/2$. В этом случае для состояния с эффективным спином $S' = 1/2$ можно использовать соотношения $g'_{\parallel} = g_{\parallel}$, $g'_{\perp} = 2g_{\perp} \{1 - (3/16)(h\nu/2D)^2\}$, $A'_{\parallel} = A_{\parallel}$, $A'_{\perp} = 2A_{\perp} \{1 - (3/16)(h\nu/2D)^2\}$. Таким образом, угловая зависимость сигнала ЭПР Mo^{3+} характеризуется сильно анизотропным эффективным g' -фактором со значениями, приведенными выше. Угловая зависимость ЭПР $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ полностью аналогична угловой зависимости ЭПР $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ [1,7].

Схема для энергетических уровней иона $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ в $6H\text{-SiC}$ показана на рис. 9. Терм для свободно-

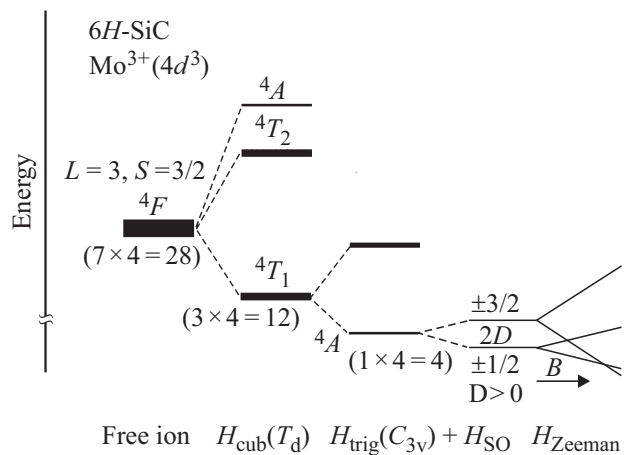


Рис. 9. Схема для энергетических уровней иона $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ в $6H\text{-SiC}$. Терм для свободного иона $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ 4F (орбитальный момент $L = 3$, спин $S = 3/2$, состояние с 28-кратным вырождением, 7-кратным по орбитальному моменту и 4-кратным по спину) расщепляется в результате взаимодействия с кубическим кристаллическим полем H_{cub} (симметрия T_d) на три вырожденных уровня 4T_1 , 4T_2 и 4A , как показано на схеме, где также приведено орбитальное и спиновое вырождение уровней. Уровни нижнего состояния 4T_1 расщеплены вследствие спин-орбитального взаимодействия H_{SO} и воздействия тригонального кристаллического поля H_{trig} (симметрия C_{3v}).

го иона $\text{Mo}_{3+}(4d^3) \ ^4F$ (орбитальный момент $L = 3$, спин $S = 3/2$, состояние с 28-кратным вырождением, 7-кратным по орбитальному моменту и 4-кратным по спину) расщепляется в результате взаимодействия с кубическим кристаллическим полем H_{cub} (симметрия T_d)

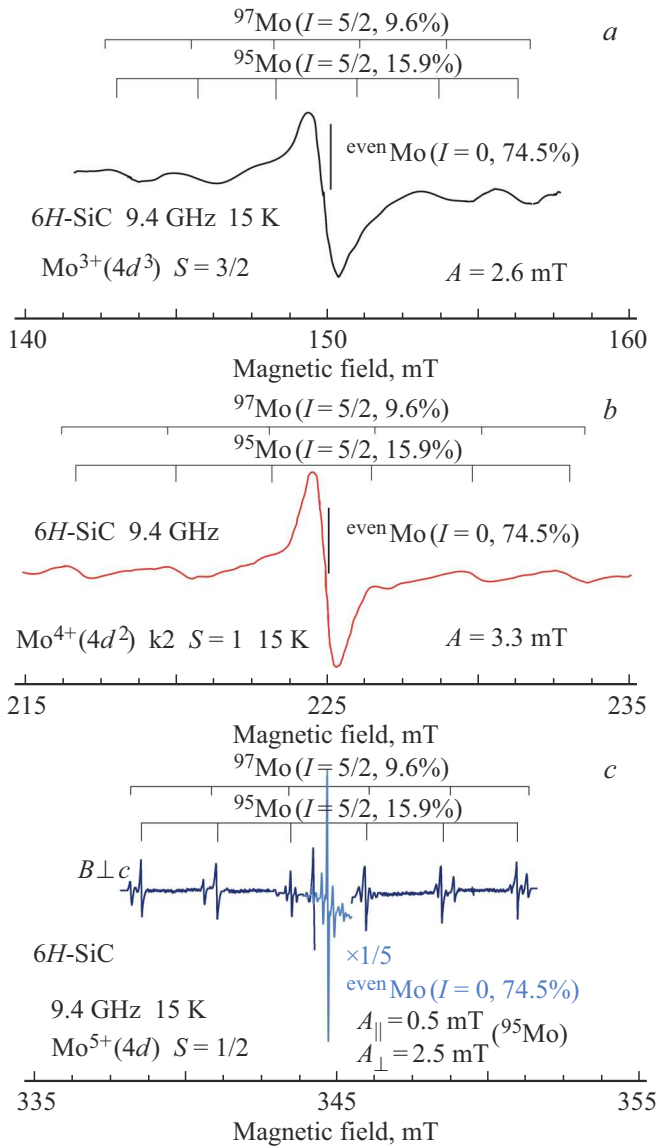


Рис. 10. Относительные положения СТ-компонент взаимодействия с ядрами двух нечетных изотопов ^{95}Mo (15.9%) и ^{97}Mo (9.6%), $I = 5/2$, для трех зарядовых состояний молибдена в $6H\text{-SiC}$ (a) Mo^{3+} , (b) Mo^{4+} и (c) Mo^{5+} . СТ-структура двух изотопов разрешается только для ионов Mo^{5+} . СТ-взаимодействие для ионов Mo^{3+} и Mo^{4+} практически изотропное и определяется, в основном, поляризацией внутренних s -оболочек из-за взаимодействия с неспаренными $4d$ -электронами, тогда как СТ-взаимодействие для ионов Mo^{5+} , имеющих один неспаренный $4d$ -электрон, характеризуется сильной анизотропией, на рис. 10, c приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в ориентации $B \perp c$. Центральная одиночная линия на всех трех спектрах относится к ядрам четных изотопов молибдена, не имеющих ядерного магнитного момента ($I = 0$).

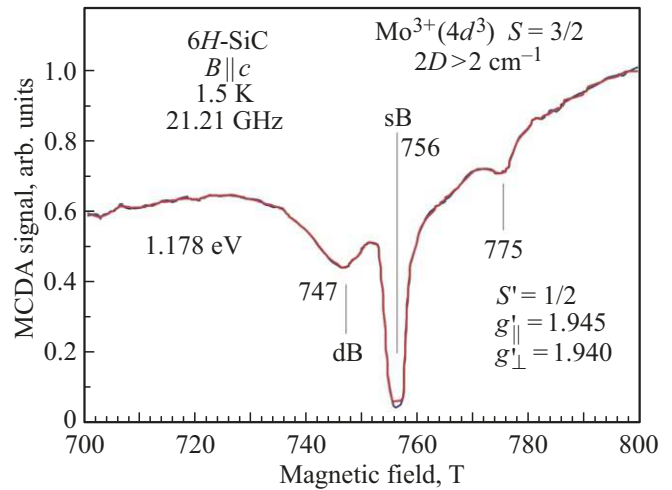


Рис. 11. ОДМР-сигнал при $g_{\parallel} = 1.944$ наблюдается вместе с сильным резонансом Mo^{4+} . Сравнение с обычным ЭПР показывает, что этот резонанс принадлежит ионам $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$. Также в центре в области $g = 2$ виден сигнал ОДМР мелкого акцептора В (sB) и сигнал глубокого акцептора бора (dB) при $g_{\parallel} = 2.026$.

на три вырожденных уровня 4T_1 , 4T_2 и 4A , как показано на схеме, где также приведено орбитальное и спиновое вырождение уровней. Уровни нижнего состояния 4T_1 расщеплены вследствие спин-орбитального взаимодействия H_{SO} и воздействия тригонального кристаллического поля H_{trig} (симметрия C_{3v}). Следует отметить, что до сих пор удалось обнаружить ЭПР $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ только для одного из трех узлов решетки в $6H\text{-SiC}$.

Представляет интерес сравнение СТ-структуры, наблюдаемой для всех трех зарядовых состояний молибдена. На рис. 10 представлены положения СТ-компонент для взаимодействия с ядрами двух нечетных изотопов ^{95}Mo (15.9%) и ^{97}Mo (9.6%), $I = 5/2$, для трех зарядовых состояний молибдена в $6H\text{-SiC}$: (a) Mo^{3+} , (b) Mo^{4+} и (c) Mo^{5+} . СТ-структура двух изотопов разрешается только для ионов Mo^{5+} . СТ-взаимодействие для ионов Mo^{3+} и Mo^{4+} практически изотропное и определяется, в основном, поляризацией внутренних s -оболочек из-за взаимодействия с неспаренными $4d$ -электронами, тогда как СТ-взаимодействие для ионов Mo^{5+} , имеющих один неспаренный $4d$ -электрон, характеризуется сильной анизотропией. На рис. 10, c приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в ориентации $B \perp c$. Центральная одиночная линия на всех трех спектрах относится к ядрам четных изотопов молибдена, не имеющих ядерного магнитного момента ($I = 0$).

На рис. 11 показан ОДМР-сигнал при $g_{\parallel} = 1.944$, который наблюдается вместе с сильным резонансом Mo^{4+} . Сравнение с обычным ЭПР показывает, что этот резонанс принадлежит ионам $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$. Поскольку этот сигнал проявляется только как слабый спутник резонанса Mo^{4+} в экспериментах по МЦД-поглощения, веро-

ятно, это фоновый сигнал, который не имеет прямого отношения к явно коррелированному с Mo^{4+} МЦД-поглощения. Также в области $g \sim 2$ виден сигнал ОДМР мелкого акцептора бора (shallow B, sB) и сигнал глубокого акцептора бора (deep B, dB) при $g_{\parallel} = 2.026$. Отметим, что резонанс sB наблюдается практически на всех линиях МЦД-поглощения. Сигналы dB регистрируются только на некоторых из них. Эти сигналы являются фоновыми и возможно обусловлены фотоионизацией акцепторов.

Нами были проведены эксперименты с высокотемпературной диффузией бора в кристаллы 6H-SiC, в которых до этого наблюдались спектры ЭПР различных зарядовых состояний молибдена, описанных в предыдущих секциях. В результате все спектры ЭПР, связанные с молибденом, исчезли, т.е. в сильно легированном акцепторной примесью кристалле (*p*-тип с высокой концентрацией акцепторной примеси), молибден переходит в непарамагнитное состояние. Вероятно, недоступный для ЭПР диамагнитный $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$, является термическим равновесным состоянием центров Мо в этих кристаллах.

В недавней работе [9] были изучены оптические характеристики ванадия V^{4+} в карбиде кремния с целью применения в квантовой информации и связи. Эти дефекты имеют узкие линии оптического излучения в телекоммуникационном окне около 1300 nm, при этом время жизни в возбужденном состоянии порядка 50 ns, а наличие СТ взаимодействия приводит к дополнительному расщеплению уровней перспективных для использования в квантовых фотонных технологиях.

Следует отметить, что при комнатной температуре фиксируется существенный спад ФЛ V^{4+} в карбиде кремния. При этом в телекоммуникационном окне около 1500 nm весьма перспективным является эрбий Er^{3+} в карбиде кремния. Полупроводники, легированные эрбием, представляют огромный интерес вследствие существования электронных переходов внутри $4f$ -оболочки ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ на длине волны 1.54 μm , которая совпадает с минимальным поглощением в волоконной оптике. В работах [22–25] была решена проблема введения примеси эрбия в кристаллы карбида кремния. В результате наблюдались спектры ЭПР и фотолюминесценции в ближнем ИК-диапазоне в области 1.54 μm , однозначно принадлежащие ионам Er^{3+} , замещающим кремний в решетке 6H-SiC и находящихся в нескольких позициях, подобно ионам молибдена, показанных на рис. 1. В работе [22] были измерены температурные зависимости относительных интенсивностей спектров ФЛ ионов ванадия V^{4+} и эрбия Er^{3+} (рис. 12).

Видно, что интенсивность ФЛ ионов V^{4+} при комнатной температуре падает более чем на порядок по сравнению с интенсивностью ФЛ при 77 K, при этом интенсивность ФЛ ионов Er^{3+} возрастает более чем на порядок при повышении температуры от 77 до 240 K, при которой наблюдается максимальное значение интенсивности ФЛ, при дальнейшем повышении до комнатной температуры интенсивность ФЛ незначительно падает

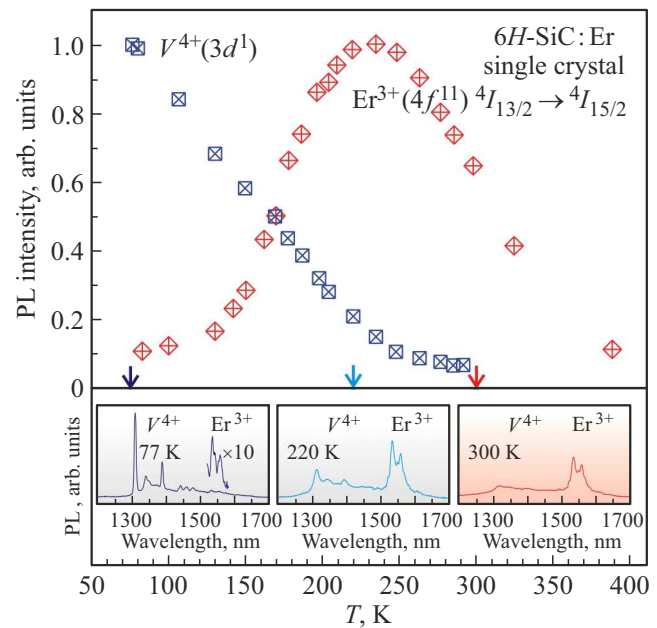


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности ФЛ ионов ванадия V^{4+} и эрбия Er^{3+} , на которых видно, что интенсивность ФЛ ионов V^{4+} при комнатной температуре падает более чем на порядок по сравнению с интенсивностью ФЛ при 77 K, при этом интенсивность ФЛ ионов Er^{3+} возрастает более чем на порядок при повышении температуры от 77 до 240 K, при которой наблюдается максимальное значение интенсивности ФЛ, при дальнейшем повышении до комнатной температуры интенсивность ФЛ незначительно падает на примерно 30% от максимального значения. Показаны спектры ФЛ V^{4+} и Er^{3+} в трех температурных точках, наглядно иллюстрирующие относительные интенсивности ФЛ упомянутых ионов. Преимущество ионов эрбия при комнатной температуре очевидно, линии достаточно узкие и имеется несколько перекрывающихся линий ФЛ, относящихся к разным позициям эрбия в решетке 6H-SiC.

на примерно 30% от максимального значения. Важно подчеркнуть, что спад ФЛ Er^{3+} на порядок от максимального значения происходит только при температуре порядка 400 K. На рис. 12 показаны спектры ФЛ V^{4+} и Er^{3+} в трех температурных точках, наглядно иллюстрирующие относительные интенсивности ФЛ упомянутых ионов. Преимущество ионов эрбия при комнатной температуре очевидно, линии достаточно узкие и имеется несколько перекрывающихся линий ФЛ, относящихся к разным позициям эрбия в решетке 6H-SiC. Мы считаем, что использование оптических свойств эрбия в карбиде кремния весьма перспективно для осуществления дальнейшей оптической связи. С учетом уникальных спиновых свойств: гигантского электронного g -фактора Er^{3+} порядка $g \sim 6$, т.е. сильного расщепления зеемановских уровней в сравнительно малых магнитных полях, и наличия изотопа с большим ядерным спином, эти структуры могут быть перспективны в квантовых коммуникациях. На рис. 13 в качестве иллюстрации представлен харак-

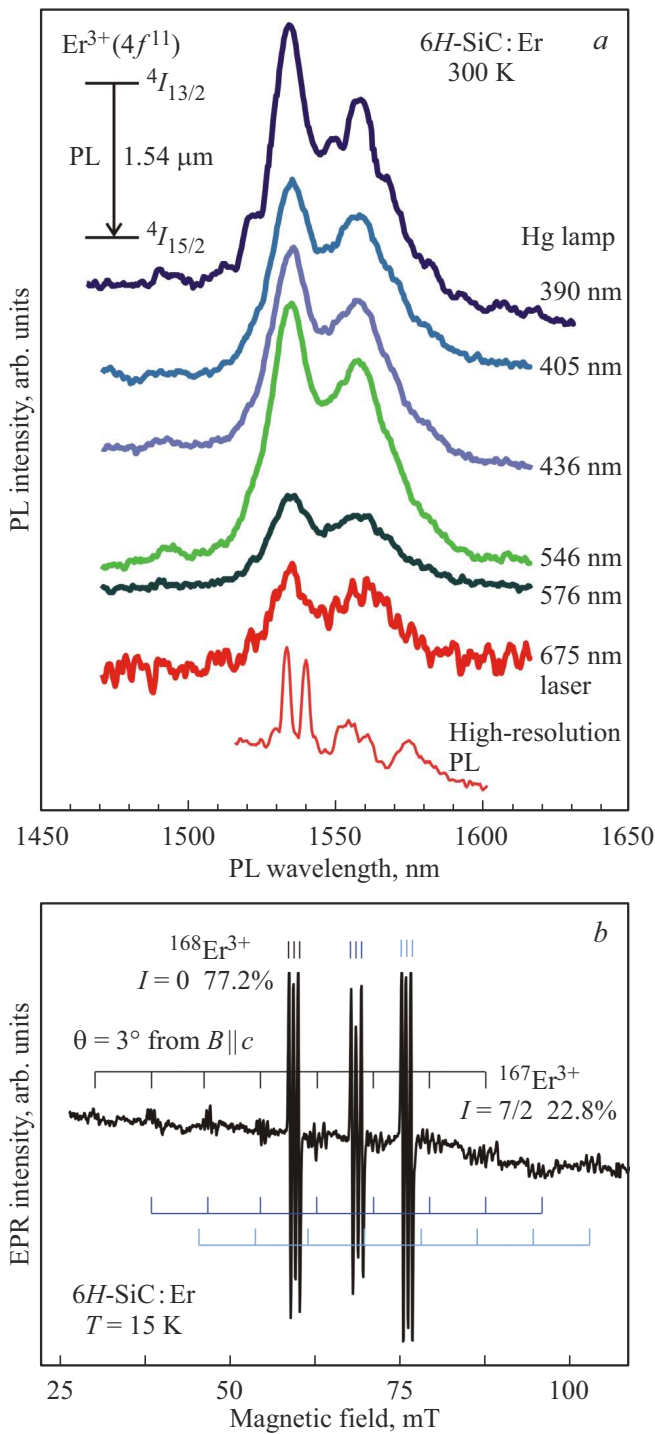


Рис. 13. (а) Спектры ФЛ ионов Er^{3+} в кристалле $6H\text{-SiC:Er}$ при комнатной температуре, зарегистрированные при разных длинах волн возбуждения, выделенных из спектра ртутной лампы. Внизу показаны два спектра ФЛ с лазерным возбуждением. (б) Характерный спектр ЭПР ионов Er^{3+} , занимающих три позиции в решетке (см. рис. 1), зарегистрированный вблизи ориентации магнитного поля вдоль гексагональной оси c кристалла. Видна СТ-структура из восьми линий для нечетного изотопа эрбия, имеющего ядерный спин $I = 7/2$. Ориентация намеренно отвернута от оси c на несколько градусов, чтобы более отчетливо проявились пачки СТ-структуры.

терный спектр ЭПР ионов Er^{3+} , занимающих три позиции в решетке (см. рис. 1), зарегистрированный вблизи ориентации магнитного поля вдоль гексагональной оси c кристалла. Эрбий имеет два стабильных изотопа ^{168}Er , с ядерным спином $I = 0$ и природным содержанием 77.2% и ^{167}Er , $I = 7/2$, 22.8%. Таким образом, спектр ЭПР должен состоять из интенсивной центральной линии благодаря четному изотопу ^{168}Er и восьми слабых линий СТ-структуры, благодаря взаимодействию с ядерным спином нечетного изотопа ^{167}Er . На рис. 13, *b* отчетливо видна СТ-структура из восьми линий для нечетного изотопа эрбия, имеющего ядерный спин $I = 7/2$. Ориентация намеренно отвернута от оси c на несколько градусов, чтобы более отчетливо проявились пачки СТ-структуры. Более детальные исследования ЭПР и параметры спинового гамильтониана для серии центров эрбия Er^{3+} в $6H\text{-SiC}$ приведены в работах [6,23].

4. Заключение

Проанализированы четыре возможных зарядовых состояния молибдена в SiC : парамагнитных $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$, $\text{Mo}^{4+}(4d^2)$, $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, характеризующихся аксиальной симметрией, и диамагнитного $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$. С использованием высокочастотного ЭПР и низких температур для Mo^{4+} со спином $S = 1$, являющимся нейтральным зарядовым состоянием в кристалле A^0 , установлен положительный знак расщепления тонкой структуры D для двух квазикубических позиций $k1$ и $k2$: $D(k1) = 3.06 \text{ GHz}$, $D(k2) = 3.29 \text{ GHz}$ и определены значения $g_{\parallel} = 1.9787$ и $g_{\perp} = 1.9811$, т.е. $g_{\perp} > g_{\parallel}$. Методами МЦД-поглощения при разных температурах разделены вклады парамагнитной и диамагнитной составляющих в бесфононных линиях оптического поглощения ионов Mo^{4+} в ближней ИК-области. Для зарядового состояния $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, представляющего особый интерес для применений в квантовых технологиях в связи с недавним обнаружением ФЛ этих ионов, установлено нецентральное положение примеси в узле кремния и определены ССТ-взаимодействия с лигандными ядрами ^{29}Si и ^{13}C . Проведен сравнительный анализ СТ-взаимодействий с нечетными изотопами молибдена ^{95}Mo и ^{97}Mo , имеющих ядерный магнитный момент, в трех зарядовых состояниях. В связи с появлением работ по применению ванадия V^{4+} в SiC в квантовой информации и связи, поскольку эти дефекты имеют линии ФЛ в телекоммуникационном окне около 1300 nm [16], показано, что в главном телекоммуникационном окне около 1540 nm весьма перспективным является эрбий Er^{3+} в SiC , который нам ранее удалось ввести в объемные кристаллы SiC [22–25]. Важно, что при комнатной температуре фиксируется существенный спад ФЛ V^{4+} в SiC , тогда как для ионов Er^{3+} в SiC подобный спад является незначительным и ФЛ может наблюдаться вплоть до 400 K.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-00152, <https://rscf.ru/project/23-12-00152/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.F. Dombrowski, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Phys. Rev. B* **54**, 7323 (1996).
- [2] J. Baur, M. Kunzer, K.F. Dombrowskii, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. Identification of multivalent molybdenum impurities in SiC crystals. *Inst. Phys. Conf. Ser. No 155. Ch. 12*, 933 (1997), IOP Publishing Ltd.
- [3] J. Baur, M. Kunzer, K.F. Dombrowski, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Mater.Sci. Eng. B* **46**, 313 (1997).
- [4] M. Kunzer, K.F. Dombrowski, F. Fuchs, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Proc. ISCM '95. Just. Phys. Conf. Ser.* **142**, 385 (1996).
- [5] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмов. *ФТТ* **41**, 865 (1999). [P.G. Baranov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, V.A. Khrantsov. *Phys. Solid State* **41**, 783 (1999)].
- [6] 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 Materials Science. Springer-Verlag GmbH Austria* (2017). V. 253. 539 с.
- [7] P.G. Baranov, V.A. Khrantsov, E.N. Mokhov. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1340 (1994).
- [8] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. *Science* **276**, 2012 (1997).
- [9] P.G. Baranov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, M.V. Muzafarova, S.B. Orlinskii, J. Schmidt. *JETP Lett.* **82**, 441 (2005).
- [10] P.G. Baranov, A.P. Bundakova, I.V. Borovykh, S.B. Orlinskii, R. Zondervan, J. Schmidt. *JETP Lett.* **86**, 202 (2007).
- [11] 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**, 125203 (2011).
- [12] M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N.T. Son, H. Fedder, S. Paik, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. Ali Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, J. Wrachtrup. *Nature Mater.* **14**, 164 (2015).
- [13] D.J. Christle, A.L. Falk, P. Andrich, P.V. Klimov, J.U. Hassan, N.T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, D.D. Awschalom. *Nature Mater.* **14**, 160 (2015).
- [14] W.F. Koehl, B. Diler, S.J. Whiteley, A. Bourassa, N.T. Son, E. Janzén, D.D. Awschalom. *Phys. Rev. B* **95**, 035207 (2017).
- [15] B. Diler, S.J. Whiteley, C.P. Anderson, G. Wolfowicz, M.E. Wesson, E.S. Bielejec, F.J. Heremans, D. Awschalom. *npj Quantum Inform.* **6**, 11 (2020).
- [16] G. Wolfowicz, C.P. Anderson, B. Diler, O.G. Poluektov, F.J. Heremans, D.D. Awschalom. *Sci. Adv.* **6**, 18 (2020).
- [17] T. Bosma, G.J.J. Lof, C.M. Gilardoni, O.V. Zwieter, F. Hendriks, B. Magnusson, A. Ellison, A. Gällström, I.G. Ivanov, N.T. Son, R.W.A. Havenith, C.H. van der Wal. *npj Quantum Inform.* **4**, 48 (2018).
- [18] Н.Г. Романов, В.В. Дьяконов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. *ФТТ* **31**, 106 (1989).
- [19] P.G. Baranov, V.V. Dyakonov, N.G. Romanov, V.A. Vetrov. *Phys. Status Solidi B* **159**, K33 (1990).
- [20] Ф.И. Алерс, П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, И.М. Шпэт. *ФТТ* **30**, 427 (1988).
- [21] Е.В. Единач, А.Д. Криворучко, А.С. Гурин, М.В. Музафарова, И.В. Ильин, Р.А. Бабунц, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. *ФТП* **54**, 103 (2020).
- [22] R.A. Babunts, V.A. Vetrov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, N.G. Romanov, V.A. Khrantsov, P.G. Baranov. *Phys. Solid State* **42**, 5, 829 (2000).
- [23] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid State Commun.* **103**, 291 (1997).
- [24] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмов. *ФТТ* **41**, 865 (1999). [P.G. Baranov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, V.A. Khrantsov. *Phys. Solid State* **41**, 783 (1999)].
- [25] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Б. Певцов, В.А. Храмов. *ФТТ* **41**, 38 (1999). [G. Baranov, I.V. Il'in, E.N. Mokhov, A.B. Pevtsov, V.A. Khrantsov. *Phys. Solid State* **41**, 32 (1999)].

Редактор К.В. Емцев