

03,09

Создание NV^- -дефектов в карбиде кремния $6H$ -SiC облучением электронами высоких энергий

© Ф.Ф. Мурзаханов¹, Ю.А. Успенская^{2,¶}, Е.Н. Мохов², О.П. Казарова², В.В. Козловский³, В.А. Солтамов²¹ Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: yulia.uspenskaia@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2024 г.

Принята к публикации 27 февраля 2024 г.

Исследована возможность создания отрицательно заряженных азотно-вакансионных дефектов (NV^-) в кристаллах гексагонального ($6H$) карбида кремния посредством облучения последнего электронами высоких энергий ($E = 2 \text{ MeV}$) и последующего высокотемпературного отжига при температуре $T = 900^\circ\text{C}$. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что кристаллы SiC содержат триплетные ($S = 1$) центры аксиальной симметрии с параметрами тонкой структуры $D = 1344, 1318$ и 1268 MHz . Соответствующие компоненты тонкой структуры расщеплены спектрально-разрешимым сверхтонким взаимодействием с ядерным спином азота (^{14}N , $I = 1$), которое характеризуется константой сверхтонкого взаимодействия $A \approx 1.23 \text{ MHz}$, что позволяет однозначно идентифицировать наличие NV^- -центров в исследуемых образцах. Показано, что оптическое возбуждение ИК-лазером $\lambda = 980 \text{ nm}$ приводит к созданию инверсной заселенности спиновых подуровней этих триплетных центров, что является основой для их использования в качестве квантовых сенсоров, кубитов и мазеров с оптической накачкой.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, карбид кремния, азотно-вакансионный дефект.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57788.35

1. Введение

Дефекты, обладающие высокоспиновым основным состоянием ($S \geq 1$) в кристаллических матрицах с широкой запрещенной зоной, играют важную роль в развитии квантовых технологий [1–5]. Спиновые подуровни таких дефектов могут быть инициализированы, управляемы и считаны оптическими или радиочастотными методами, обеспечивая доступ к управлению спином [1–5]. Ярким примером такого дефекта является отрицательно заряженный азотно-вакансионный центр в алмазе (NV^-). Используя спиновые и оптические свойства алмазных NV^- -центров, были разработаны квантовые сенсоры магнитных полей, температуры и давления, мазеры, работающие при комнатной температуре [4,6,7]. В настоящее время ведется активный поиск подобных дефектов в материалах, более технологически пригодных, чем алмаз [1,2,8]. Самые заметные результаты в этом направлении были достигнуты на технологически освоенном полупроводниковом материале, производимом в коммерческих масштабах, а именно карбиде кремния (SiC) [1,8,9]. В частности, были обнаружены и идентифицированы триплетные ($S = 1$) и квадруплетные ($S = 3/2$) дефекты, обладающие свойством оптически индуцированной инверсной заселенности спиновых подуровней в основном состоянии, спин-зависимой флуоресценцией, позволяю-

щей регистрировать сигнал оптически детектируемого магнитного резонанса [1,8,9]. Стоит отметить, что активное исследование таких дефектов ведется во всех основных политипах SiC ($4H$, $6H$, $3C$, $15R$) [9–11].

Недавно к этим семействам дефектов в SiC добавился еще один триплетный центр, а именно, отрицательно заряженный азотно-вакансионный дефект, представляющий собой отрицательно заряженную вакансию кремния (V_{Si}^-) и ближайший к ней атом азота в позиции замещения углеродного атома (N_{C}) — $N_{\text{C}}V_{\text{Si}}$ [12,13]. Структура дефекта в гексагональном карбиде кремния политипа $6H$ представлена на рис. 1,а. Стоит отметить, что политип $6H$ характеризуется тремя неэквивалентными позициями в решетке, одной гексагональной (h) и двумя квазикубическими ($k1, k2$). Таким образом, парный $N_{\text{C}}V_{\text{Si}}$ -дефект в $6H$ может быть сформирован в виде трех аксиальных конфигураций NV_{hh} , NV_{k2k1} и NV_{k1k2} и трех базальных NV_{hk1} , NV_{k1h} , NV_{k2k2} . В настоящей статье будут рассматриваться только аксиальные конфигурации. Уникальное соответствие структуры этого дефекта структуре NV^- -центра в алмазе, показанное ранее [14,15], наличие канала спин-зависимой инфракрасной фотолуминесценции (NIR PL) и канала интеркомбинационной конверсии (рис. 1,б), приводящего к инверсной заселенности в основном состоянии, открывают широкие перспективы использования NV^- -дефектов

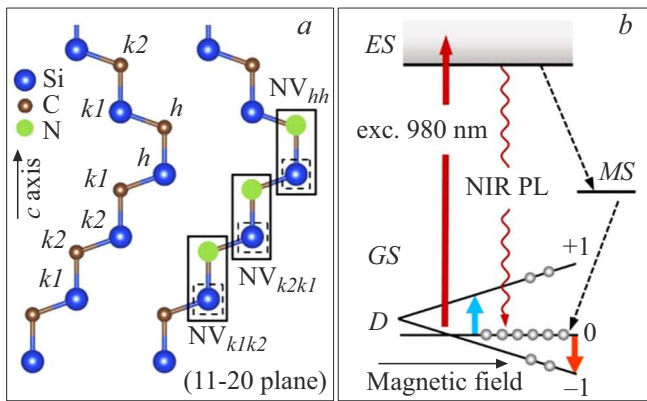


Рис. 1. (а) Вид решетки $6H$ -SiC в плоскости (11–20). Гексагональные (h) и квазикубические ($k1, k2$) неэквивалентные позиции обозначены соответственно. Вакансии кремния обозначены пунктирными линиями, а парные NV-дефекты указаны прямоугольниками. (б) Энергетическая структура цикла оптической накачки спинового подуровня $m_s = 0$ основного (GS) триплетного состояния $S = 1$ NV-центров. Пунктирными стрелками показана спин-зависимая рекомбинация из возбужденного состояния (ES) в GS через метастабильное состояние (MS) под действием оптического возбуждения ($\lambda = 980$ nm). Спин-зависимая люминесценция обозначена как NIR PL. Разделение спиновых подуровней в отсутствие магнитного поля обозначено через параметр тонкой структуры D . Внешнее магнитное поле (Magnetic Field) вызывает зеемановское расщепление основного состояния. Вертикальными стрелками показаны разрешенные переходы ЭПР между спиновыми подуровнями триплета.

в более технологически совершенной, по сравнению с алмазом, платформе, которой является SiC. Стоит отметить, что свойства NV-дефектов в SiC в настоящее время исследуются во всех доступных политипах, и ведется активное исследование способов их генерации. В частности, было показано, что эти дефекты могут быть созданы путем облучения кристаллов SiC протонами или ионами (N, Si, I) и последующим отжигом при температурах 900–1000°C [12,16]. С целью создания одиночных NV-дефектов продемонстрирована применимость ионной имплантации азота в сверхчистые эпитаксиальные слои SiC [17].

В отличие от облучения протонами и ионами, облучение электронами является наилучшим методом однородного введения вакансионных дефектов, что позволяет создавать дефекты, избегая их кластеризации. Данное обстоятельство хорошо задокументировано на примере исследований свойств NV-дефектов в алмазе. В частности, соответствующий выбор энергии электронов, дозы облучения и параметров отжига позволяют получать образцы алмазов с оптимальной концентрацией NV-дефектов, являющиеся эталонными для квантовой магнитометрии с использованием ансамблей дефектов в алмазе [18,19]. Для исследования и улучшения характеристик NV-дефектов в карбиде кремния необходимы

средства их воспроизводимого и контролируемого формирования в кристаллической структуре.

В данном исследовании мы демонстрируем, что таким средством является облучение SiC электронами с энергией 2 MeV и последующий высокотемпературный отжиг.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы карбида кремния $6H$ - ^{28}SiC с пониженным содержанием магнитного изотопа ^{29}Si ($I = 1/2$), были выращены методом высокотемпературной сублимации из газовой фазы (PVT) с использованием прекурсора, обогащенного изотопом ^{28}Si [20]. В качестве затравки использовалась подложка из $6H$ -SiC с естественным содержанием изотопов ^{29}Si (естественная распространенность 4.7%) и ^{13}C ($I = 1/2$, естественная распространенность 1.1%). Оценка концентрации изотопа ^{28}Si в выращенных образцах, проведенная методом ЭПР, выявила содержание этого изотопа на уровне 99%, что соответствует снижению содержания ^{29}Si в четыре раза [21]. Концентрация атомов азота в выращенных образцах составляла величину $N_d \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Для создания вакансионных дефектов выращенные образцы облучались электронами с энергией $E = 2 \text{ MeV}$ и дозой $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Облученные кристаллы отжигались при температуре $T = 900^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 2 h. Исследования образцов методом ЭПР проводились на коммерческом ЭПР-спектрометре Bruker Elexsys 680 в X-диапазоне ($\approx 9.73 \text{ GHz}$).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведен спектр ЭПР облученного и отожженного образца $6H$ - ^{28}SiC . Спектр зарегистрирован при оптическом возбуждении лазером 980 nm при параллельной ориентации постоянного магнитного поля гексагональной кристаллографической оси c кристалла $6H$ ($\mathbf{B} \parallel c$). Видно, что спектр содержит три дублета линий, обозначенных на рис. 2 как NV_{hh} , NV_{k2k1} и NV_{k1k2} . Линии расположены симметрично относительно магнитного поля \mathbf{B}_0 , соответствующего $g = 2.00$. Структура спектра отражает наличие расщепления в нулевом магнитном поле D между спиновыми подуровнями триплетных дефектов, вызванного преимущественно спин-спиновым взаимодействием. Спектр может быть описан спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии вида (1), включающим зеемановское взаимодействие и член, описывающий расщепление спиновых подуровней в нулевом магнитном поле, наличие которого и приводит к возникновению тонкой структуры в спектре ЭПР:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D(S_z^2 - 2/3), \quad (1)$$

где \mathbf{S} — оператор электронного спина, $g\mu_B = 2.8 \text{ MHz/G}$ — гиромангнитное отношение для электрона, g — фактор спектроскопического расщепле-

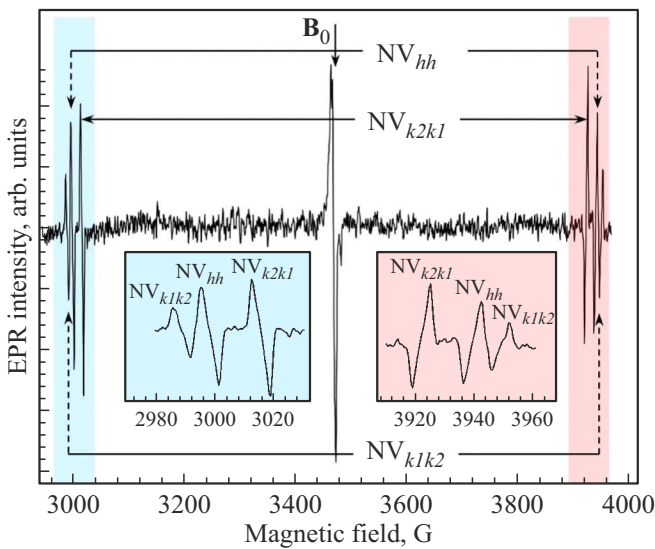


Рис. 2. Спектр ЭПР образца 6H-²⁸SiC, облученного электронами и отожженного при 900°C, зарегистрированный при модуляции магнитного поля 5 G, температуре $T = 150$ K и возбуждении лазером $\lambda = 980$ nm. Ориентация магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Резонансные магнитные поля, соответствующие разрешенным переходам между спиновыми подуровнями триплетных центров, показанные на вставках в увеличенном масштабе, обозначены как NV_{hh}, NV_{k2k1} и NV_{k1k2}. Цветами показано усиленное поглощение и излучение микроволн, в соответствие со схемой триплетных подуровней на рис. 1. Магнитное поле \mathbf{B}_0 , соответствующее центру масс триплетных спектров (g -фактор $g = 2.00$), обозначено вертикальной стрелкой.

ния, \mathbf{B} — постоянное магнитное поле, D — параметр тонкой структуры (нулевого расщепления), S_z — спиновый оператор проекции триплетного центра. В соответствии со спиновым гамильтонианом, резонансные магнитные поля каждой пары линий характеризуются расщеплением $\Delta B = 2D/g\mu_B$ и соответствуют разрешенным переходам ЭПР $\Delta m_s = \pm 1$. Для пары линий, обозначенной как NV_{k2k1}, величина $\Delta B = 906$ G, для NV_{hh} и NV_{k1k2} эта величина составляет 942 и 960 G соответственно. Таким образом, параметр D , установленный из спектра ЭПР для каждого триплетного центра, принимает следующие значения: $D(\text{NV}_{k2k1}) = 1268$ MHz, $D(\text{NV}_{hh}) = 1318$ MHz, $D(\text{NV}_{k1k2}) = 1344$ MHz. Данные величины параметра D , являющиеся однозначным спектроскопическим признаком для идентификации парамагнитного центра, находятся в хорошем соответствии с ранее определенными параметрами, а именно $D(\text{NV}_{k2k1}) = 1278$ MHz, $D(\text{NV}_{hh}) = 1328$ MHz, $D(\text{NV}_{k1k2}) = 1355$ MHz [12].

Незначительное отклонение установленных ранее в [12] величин от приведенных нами может быть объяснено температурной зависимостью параметра тонкой структуры NV-центров, наблюдаемой для случая NV-центров как в алмазе [22], так и в SiC [23], принимая во внимание, что данные в [12] были получены при

низкотемпературных измерениях ($T = 10$ K) спектров ЭПР. Для более надежной идентификации NV-дефектов в образцах было проведено детальное исследование структуры спектральных линий с целью наблюдения расщепления, вызванного сверхтонким взаимодействием (СТВ) электронного спина NV-центра с ядерным спином атома азота, входящего в структуру центра. СТВ описывается добавочным членом вида $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ к спиновому гамильтониану (1). Тут \mathbf{A} — это тензор сверхтонкого взаимодействия, \mathbf{I} — оператор ядерного спина ($I = 1$ для ¹⁴N). Ранее было показано, что величина СТВ взаимодействия для NV-центров в SiC не превышает 1.5 MHz и практически изотропна (анизотропия не превышает 200 kHz) [12,14,15]. На рис. 3 приведены линии ЭПР NV_{hh}, NV_{k2k1} и NV_{k1k2} центров, зарегистрированные в X-диапазоне, при малой амплитуде модуляции магнитного поля 0.1 G. Мощность СВЧ была выбрана минимальной ($P = 60$ dB). Тем не менее, видно, что даже при минимальной мощности происходит насыщение линий ЭПР NV-дефектов, обусловленное длительными временами спин-решеточной релаксации (T_1). Видно, что каждая линия расщеплена на три эквидистантные компоненты, характеризующиеся величиной сверхтонкого взаимодействия $A \approx 0.44$ G (1.23 MHz).

Количество линий сверхтонкой структуры

$$N = 2n \cdot I + 1 = 3,$$

где n соответствует числу эквивалентных ядер ($n = 1$ для NV-центра), а $I = 1$ — величина ядерного спина ¹⁴N, и величина СТВ порядка 1.23 MHz, однозначно позволяют идентифицировать дефекты как NV_{hh}, NV_{k2k1} и NV_{k1k2}.

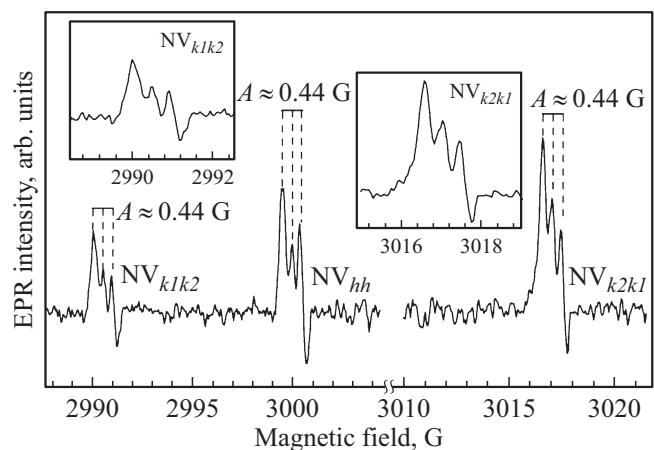


Рис. 3. Компоненты тонкой структуры NV_{hh}, NV_{k2k1} и NV_{k1k2}, соответствующие магнитным дипольным переходам между спиновыми подуровнями $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = +1$, зарегистрированы при модуляции магнитного поля 0.1 G, температуре $T = 150$ K и возбуждении лазером $\lambda = 980$ nm. Ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Сверхтонкая структура каждой компоненты, состоящая из трех линий, обозначена вертикальными штрихами. Константа СТВ с ядерным спином ¹⁴N для каждого центра обозначена как A и составляет величину ≈ 0.44 G. На вставках приведены сигналы NV_{k2k1} и NV_{k1k2} в увеличенном масштабе с целью более наглядной иллюстрации СТС.

4. Заключение

В настоящей работе рассмотрена возможность радиационного легирования карбида кремния для создания квантовых сенсоров и кубитов. Исследование радиационных дефектов в SiC в большинстве случаев связано с вопросами радиационной стойкости приборов на его основе. Методом электронного парамагнитного резонанса показана состоятельность электронного облучения и высокотемпературного отжига для создания NV-центров в карбиде кремния политипа 6H с измененным изотопным составом. Совокупность данных ЭПР о величинах спектроскопических параметров тонкой структуры D и величин сверхтонкого взаимодействия $A \approx 0.44$ G (1.23 MHz) с азотом однозначно свидетельствует о наличии NV-дефектов в исследуемом образце 6H- ^{28}SiC . Данный способ создания NV-центров является эталонным для генерации NV-центров в алмазе, особенно для создания квантовых сенсоров, характеризующихся равномерным распределением дефектов по объему образца [18,19]. Необходимо также подчеркнуть, что ранее наблюдались триплетные центры в 6H-SiC, которые также показывали наличие СТВ с ядерным спином ^{14}N [24,25]. Однако в этих работах величины параметра D (3.4 GHz [24], 2.6 GHz [25]) и параметра A (≈ 5 G [24,25]) сильно отличаются от приведенных в настоящей работе и полученных ранее в [12]. Таким образом, в настоящей работе рассмотрены центры, отличные от идентифицированных в [24,25]. Ввиду того, что карбид кремния является высокотехнологичным полупроводниковым материалом, а NV-центры в нем являются прямым аналогом NV-центров в алмазе, открывается уникальная возможность переноса методов и способов использования NV-центров, отработанных ранее на алмазной платформе, на NV-центры в SiC. В последнее время данная возможность активно имплементируется [17,26,27]. Отличительной чертой результатов, представленных в статье, является использование изотопически чистого карбида кремния, практически лишенного ядерных магнитных моментов, связанных с ^{29}Si , что открывает широкие возможности исследования когерентных свойств NV-центров в изотопически чистых образцах [28]. Последнее представляет собой отдельный интерес в свете демонстрации сверхвысоких времен когерентности NV-центров в изотопически чистых алмазах (обогащенных изотопом ^{12}C) [29] и открывает дополнительные возможности использования NV-центров в качестве кубитов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00003, <https://rscf.ru/project/22-12-00003/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, B.B. Zhou. *Nature Photon.* **12**, 516 (2018).
- [2] P.G. Baranov, H.J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Springer Ser. Mater. Sci.* **253**, 448 (2017).
- [3] D. Suter. *Magn. Res.* **1**, 115 (2020).
- [4] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg. *Phys. Rep.* **528**, 1 (2013).
- [5] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlinskii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, V. Dyakonov. *Nature Mater* **19**, 540 (2020).
- [6] N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, R. Reuter, A. Zappe, F.F. de Oliveira, A. Denisenko, H. Sumiya, Sh. Onoda, J. Isoya, J. Wrachtrup. *Science* **357**, 6346, 67 (2017).
- [7] J.D. Breeze, E. Salvadori, J. Sathian, N.McN. Alford, Ch.W.M. Kay. *Nature* **555**, 493 (2018).
- [8] S.A. Tarasenko, A.V. Poshakinskiy, D. Simin, V.A. Soltamov, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, V. Dyakonov, G.V. Astakhov. *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700258 (2018).
- [9] G.V. Astakhov, D. Simin, V. Dyakonov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, I.I. Proskuryakov, A.N. Anisimov, V.A. Soltamov, P.G. Baranov. *Appl. Magn. Res.* **47**, 793 (2016).
- [10] 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. *Nature Commun.* **4**, 1819 (2013).
- [11] T. Biktagirov, W. Gero Schmidt, U. Gerstmann, B. Yavkin, S. Orlinskii, P. Baranov, V. Dyakonov, V. Soltamov. *Phys. Rev. B* **98**, 195204 (2018).
- [12] A. Csóré, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Gali. *Phys. Rev. B* **96**, 085204 (2017).
- [13] Kh. Khazen, H.J. von Bardeleben, S.A. Zargaleh, J.L. Cantin, Mu Zhao, W. Gao, T. Biktagirov, U. Gerstmann. *Phys. Rev. B* **100**, 205202 (2019).
- [14] F.F. Murzakanov, B.V. Yavkin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, H.J. von Bardeleben, T. Biktagirov, U. Gerstmann, V.A. Soltamov. *Phys. Rev. B* **103**, 245203 (2021).
- [15] F.F. Murzakanov, M.A. Sadovnikova, G.V. Mamin, S.S. Nagalyuk, H.J. von Bardeleben, W.G. Schmidt, T. Biktagirov, U. Gerstmann, V.A. Soltamov. *J. Appl. Phys.* **134**, 123906 (2023).
- [16] S.I. Sato, T. Narahara, Y. Abe, Y. Hijikata, T. Umeda, T. Ohshima. *J. Appl. Phys.* **126**, 083105 (2019).
- [17] J.-F. Wang, F.-F. Yan, Q. Li, Z.-H. Liu, H. Liu, G.-P. Guo, L.-P. Guo, X. Zhou, J.-M. Cui, J. Wang, Z.-Q. Zhou, X.-Y. Xu, J.-S. Xu, C.-F. Li, G.-C. Guo. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 223601 (2020).
- [18] V.M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, C. Santori, K.-M.C. Fu, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, H. Linget, J.F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, D. Budker. *Phys. Rev. B* **80**, 115202 (2009).
- [19] T. Wolf, P. Neumann, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup. *Phys. Rev. X* **5**, 041001 (2015).
- [20] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov. *Krist. Tech.* **14**, 729 (1979).
- [21] V.A. Soltamov, C. Kasper, A.V. Poshakinskiy, A.N. Anisimov, E.N. Mokhov, A. Sperlich, S.A. Tarasenko, P.G. Baranov, G.V. Astakhov, V. Dyakonov. *Nature Commun.* **10**, 1678 (2019).

- [22] R.A. Babunts, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, V.A. Soltamov, A.S. Gurin, A.N. Anisimov, V.L. Preobrazhenskii, P.G. Baranov. JETP Lett. **95**, 8, 429 (2012).
- [23] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, E. Rauls, U. Gerstmann. Phys. Rev. B **92**, 064104 (2015).
- [24] N. Bagraev, E. Danilovskii, D. Gets, E. Kalabukhova, L. Klyachkin, A. Malyarenko, D. Savchenko, B. Shanina. AIP Conf. Proc. **1583**, 243 (2014).
- [25] M.V. Muzafarova, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, V.I. Sankin, P.G. Baranov. Mater. Sci. Forum **527–529**, Part 1, 555 (2006).
- [26] Zh. Jiang, H. Cai, R. Cernansky, X. Liu, W. Gao. Sci. Adv. **9**, eadg2080 (2023).
- [27] F. Murzakhanov, M. Sadovnikova, G. Mamin, K. Sannikov, A. Shakirov, H.J. von Bardeleben, E. Mokhov, S. Nagalyuk. Appl. Phys. Lett. **124**, 034001 (2024).
- [28] V.A. Soltamov, B.V. Yavkin, A.N. Anisimov, H. Singh, A.P. Bundakova, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, E.N. Mokhov, D. Suter, P.G. Baranov. Phys. Rev. B **103**, 195201 (2021).
- [29] E.D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi. Nature Commun. **10**, 3766 (2019).

Редактор К.В. Емцев