

Индуцированная оптическим и радиочастотным резонансным излучением спиновая поляризация вакансии Si в SiC: перспективном объекте для спектроскопии одиночных дефектов

П. Г. Баранов¹⁾, А. П. Бундакова, И. В. Боровых^{*2)}, С. Б. Орлинский^{+□2)}, Р. Зондерван^{□2)}, Я. Шмидт^{□2)}

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, 194021 С.Петербург, Россия

^{*}Laboratory of Biophysics, Wageningen University, The Netherlands; Fachbereich Physik, Universitat Osnabrueck, Germany

⁺Казанский государственный университет, лаборатория MPC и КЭ, 420008 Казань, Россия

[□]Huygens Laboratory, Department of Physics, Leiden University, Leiden, The Netherlands

Поступила в редакцию 19 июня 2007 г.

Наблюдались две противоположные схемы оптического выстраивания населенностей спиновых подуровней в основном состоянии вакансии Si в SiC при облучении неполяризованным светом на частотах безфонных линий, зависящие от температуры, политапа кристалла и кристаллической позиции. Обнаружено гигантское, достигающее 2–3 раз, изменение интенсивности люминесценции безфонных линий в нулевом магнитном поле при поглощении радиочастотного излучения с энергией, равной расщеплению тонкой структуры спиновых подуровней основного состояния вакансии, что открывает возможности для регистрации магнитного резонанса на одиночной вакансии.

PACS: 61.72.–y, 76.30.–v

В последнее время существенное развитие получила спектроскопия одиночных молекул [1], был зарегистрирован магнитный резонанс на одиночных молекулах [1] и одиночных дефектах [2]. В связи с разработкой квантовых компьютеров особый интерес представляет возможность детектирования и манипулирования спиновыми состояниями одиночного локализованного электрона в твердом теле. Единственной известной твердотельной системой, где такие манипуляции стали возможны [2], является N-V дефект в алмазе, представляющий собой вакансию в ближайшем окружении которой на месте углерода располагается азот. Оптическая регистрация магнитного резонанса на одиночном дефекте на микроволновой частоте 2.9 ГГц, соответствующей расщеплению тонкой структуры, стала возможна благодаря существованию уникального цикла оптического выстраивания и создания инверсной населенности триплетных подуровней в основном состоянии дефекта, так как интенсивность люминесценции зависит от состояния электронного спина. Длительность времени спиновой релаксации ограничена влиянием ядерного магнитного момента азота, непосредственно входящего в структуру дефекта. Таким образом, весьма перспективен поиск систем, обладающих набором уникаль-

ных свойств N-V дефекта в алмазе, но лишенных его недостатков, таких как наличие ядерных магнитных моментов, высокая микроволновая частота, фиксированность оптических и микроволновых параметров, необходимость ионизирующего излучения для создания дефектов.

В настоящей работе показано, что вакансии кремния в карбиде кремния (SiC) являются перспективным объектом для спектроскопии одиночных дефектов, а также являются системой, в которой, в отличие от N-V дефекта в алмазе, наблюдались два противоположных цикла оптического выстраивания спиновых подуровней в основном состоянии.

Исследовались кристаллы двух основных политипов карбида кремния: 4H-SiC и 6H-SiC. Вакансии Si вводились путем облучения быстрыми нейтронами при комнатной температуре с дозой 10^{16} см⁻², или путем закалки образцов от температуры 2300 °С. Спектры ЭПР регистрировались в X-диапазоне (9.3 ГГц) на cw радиоспектрометре в области температур 4–300 К, а также в W-диапазоне (95 ГГц) на импульсном спектрометре электронного спинового эха (ЭСЭ) при температурах 1.2–2 К.

В экспериментах по резонансному возбуждению люминесценции с высоким разрешением и оптички детектируемому магнитному резонансу (ОДМР) использовался перестраиваемый лазер на основе Al₂O₃:Ti с широкой полосой (30 ГГц) и одномодовый

¹⁾e-mail: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

²⁾I. V. Borovykh, S. B. Orlinskii, R. Zondervan, J. Schmidt.

лазер на основе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ с шириной полосы 0.5 МГц с максимальной плотностью энергии на образце 8 Вт/см⁻².

На рис.1 (верх) представлены спектры ЭПР нейтральной вакансии V_{Si}^0 в кристаллах 6H-SiC и 4H-SiC

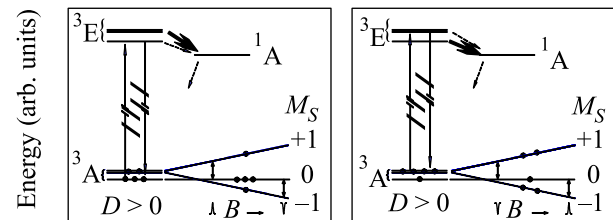
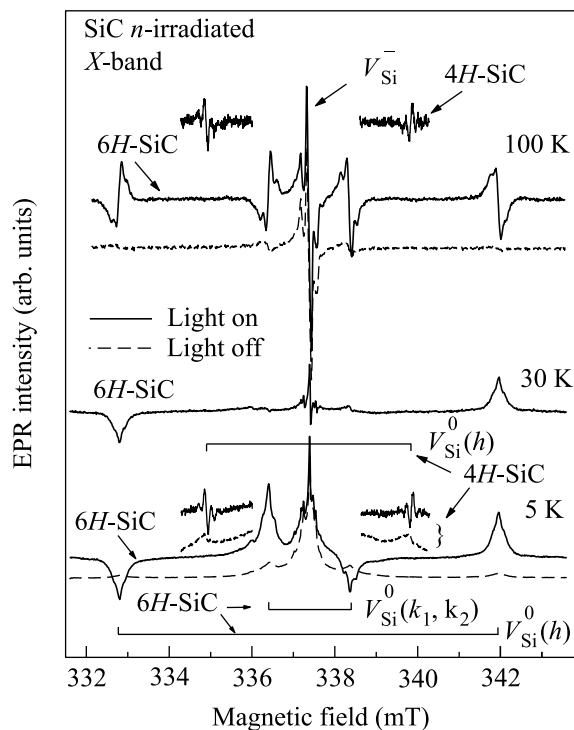


Рис.1. Спектры ЭПР вакансий V_{Si}^0 в кристаллах 6H-SiC и 4H-SiC, облученных нейтронами с дозой 10^{16} см⁻², зарегистрированные при разных температурах в X-диапазоне в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ при непрерывной оптической подсветке. Пунктиром показаны спектры ЭПР, зарегистрированные без оптической подсветки. Внизу представлены две схемы энергетических уровней и процессы оптического выстраивания триплетных подуровней основного состояния нейтральной вакансии V_{Si}^0 : на схеме слева в результате оптической накачки заселяется преимущественно уровень $M_S=0$, на схеме справа в результате оптической накачки заселяются преимущественно уровни $M_S=\pm 1$. Толстой стрелкой показан ISC переход, имеющий наибольшую вероятность

SiC, облученных нейтронами с дозой 10^{16} см⁻², зарегистрированные при разных температурах в X-диапазоне в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ при непрерывной оп-

тической подсветке полным светом ксеноновой лампы 100 Вт. Пунктиром показаны спектры ЭПР, зарегистрированные без оптической подсветки. В 6H-SiC наблюдаются три пары линий, соответствующие различным кристаллическим позициям вакансии, в 4H-SiC надежно регистрируется одна пара линий. Политипы 4H-SiC и 6H-SiC имеют общую гексагональную симметрию с осью симметрии c . В 4H-SiC имеются две неэквивалентные позиции в решетке: квази-кубическая (k) и гексагональная (h). В 6H-SiC таких неэквивалентных позиций три – две квазикубических (k_1 и k_2) и гексагональная (h). Спектры ЭПР описываются стандартным спиновым гамильтонианом для $S=1$. Вследствие аксиальной симметрии кристаллов 4H-SiC и 6H-SiC вдоль оси c кристалла подуровни $M_S=\pm 1$ вырождены ($E=0$), но уровень $M_S=0$ отстоит от этих уровней на величину расщепления тонкой структуры D . Величины D составляют $9 \cdot 10^{-4}$ и $42.8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ для k_1 , k_2 и h позиций в 6H-SiC, соответственно; $13 \cdot 10^{-4}$ и $22 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ для k и h позиций в 4H-SiC и практически совпадают с данными, приведенными в работах [3–5].

На рис.1 видно, что под действием оптической накачки интенсивность спектров ЭПР существенно усиливается и наблюдается переворот фазы для одного из двух переходов в каждой паре линий. Так, для k_1 и k_2 позиций в 6H-SiC при низких температурах (ниже 30 К) и для h позиций в 4H-SiC при всех температурах переворот фазы наблюдается для высокополевого перехода, тогда как для k_1 и k_2 позиций в 6H-SiC при высоких температурах (выше 30 К) и для h позиций в 6H-SiC при всех температурах переворот фазы наблюдается для низкополевого перехода. В результате оптического выстраивания распределение населенностей триплетных подуровней в основном состоянии отклоняется от распределения Больцмана, создается инверсная населенность между определенными спиновыми подуровнями и для одного из переходов (высокополевого или низкополевого в зависимости от политипа, кристаллической позиции и температуры) вместо поглощения зарегистрировано микроволновое излучение, при этом сигналы ЭПР резко усиливаются. Именно усиление сигнала ЭПР под действием оптического возбуждения привело в прошлом к неверному истолкованию этого эффекта и предположению, что спектры ЭПР подобных систем (N-V дефект в алмазе, нейтральная вакансия Si и дивакансия C-Si в SiC) принадлежат возбужденным состояниям. На основании исследования спектров ЭПР нейтральных вакансий кремния [5] и дивакансии C-Si [6] на высокой частоте 95 ГГц при низких температурах (1.2–1.5 К) в полной темноте было однозначно

показано, что эти спектры принадлежат основному высокоспиновому состоянию ($S=1$) и знак расщепления тонкой структуры D положительный. При температуре 30 К сигнал для k_1 и k_2 позиций в $6H$ -SiC практически исчезает, то есть эта температура является промежуточной между двумя противоположными процессами оптического выстраивания.

Внизу на рис.1 предложены две схемы энергетических уровней и процессы оптического выстраивания триплетных подуровней основного состояния нейтральной вакансии V_{Si}^0 , позволяющие объяснить особенности спектров ЭПР. На схеме слева в результате оптической накачки заселяется преимущественно уровень $M_S=0$, на схеме справа заселяются преимущественно уровни $M_S=\pm 1$.

Схема включает уровни основного состояния 3A , возбужденного состояния 3E и метастабильного синглетного уровня 1A . Люминесценция и оптическое поглощение обусловлены переходами между спиновыми подуровнями состояний 3E и 3A . Для объяснения фотокинетических процессов, приводящих к спиновой поляризации, необходимо наличие синглетного возбужденного метастабильного уровня 1A и предположение, что безызлучательные переходы между состояниями 3E и 1A [так называемые, междусистемные переходы (intersystem crossing – ISC)] являются строго спиново-зависимыми, а ISC переходы между 1A и подуровнями 3A считаются равновероятными.

В настоящей работе показано, что имеются два противоположных типа оптического выстраивания.

1). Скорость перехода с подуровня $M_S=0$ состояния 3E в состояние 1A намного меньше скорости переходов с подуровней $M_S=\pm 1$, при этом скорости переходов между подуровнями 1A и 3A примерно одинаковые и в результате преимущественно заполнен уровень с $M_S=0$ в основном состоянии 3A , то есть создается инверсная населенность. Этот тип оптической накачки приведен на левой схеме рис.1, большая скорость ISC перехода условно показана толстой стрелкой. Эта схема реализуется для k_1 и k_2 позиций в $6H$ -SiC при низких температурах (ниже 30 К), для h позиций в $4H$ -SiC при всех температурах наблюдения спектров ЭПР, для N-V дефекта в алмазе и C-Si дивакансии.

2). Скорость перехода с подуровня $M_S=0$ состояния 3E в состояние 1A намного больше скорости переходов с подуровней $M_S=\pm 1$, при этом скорости переходов между подуровнями 1A и 3A примерно одинаковые и в результате преимущественно заполнены уровни с $M_S=\pm 1$ в основном состоянии 3A (правая схема на рис.1). Эта схема реализуется для k_1 и k_2 позиций в $6H$ -SiC при высоких температурах (выше

30 К) и для h позиций в $6H$ -SiC при всех температурах.

Следующим этапом настоящей работы было изучение резонансного воздействия радиочастотного излучения с энергией, соответствующей расщеплению тонкой структуры спиновых подуровней в нулевом магнитном поле, на интенсивность безфононных линий люминесценции. ОДМР исследования в сильных магнитных полях [7] показали, что воздействие ЭПР переходов на люминесценцию действительно наблюдается, однако для экспериментов на одиночных дефектах необходима информация об эффективности выстраивания спинов в нулевом магнитном поле, что непосредственно не следует из стандартных ОДМР экспериментов. Именно в нулевом и малых магнитных полях были выполнены эксперименты по регистрации магнитного резонанса на одиночном N-V дефекте.

Известно, что спектры люминесценции нейтральных вакансий Si в SiC представляют собой ряд безфононных линий, число которых в общем согласуется с числом кристаллических позиций в определенном политеипе SiC. Так в политеипе $6H$ -SiC наблюдаются три безфононные линии, обозначенные как $V1$, $V2$ и $V3$ [7], сопровождающиеся фононными повторениями (линия $V1$ имеет близкорасположенный сателлит, обозначенный как $V1^*$). Общепринято, что линии $V1$, $V2$ и $V3$ соответствуют k_1 , h и k_2 позициям в $6H$ -SiC, соответственно. На рис.2 показаны спектры ОДМР в нулевом магнитном поле в кристалле $6H$ -SiC, подвергнутом закалке, полученные при резонансном возбуждении безфононных линий $V1^*$, $V2$ и $V3$. Спектры возбуждения для $V1^*$ и $V2$ линий регистрировались на длине волны 937 нм, для $V3$ линии – на длине волны 958 нм в области фононных повторений этих линий, чтобы исключить влияние возбуждающего света.

Спектры ОДМР, зарегистрированные по безфононным линиям $V1^*$ и $V3$, выглядят практически одинаково и характеризуются сигналом, имеющим максимум при 28 МГц. Спектр ОДМР, зарегистрированный по линии $V2$, представляет собой интенсивный сигнал с максимумом при 130.5 МГц. Величины 28, 28 и 130.5 МГц совпадают с расщеплениями тонкой структуры для позиций k_1 , k_2 и h в $6H$ -SiC, соответственно, наблюдававшихся в ЭПР экспериментах (рис.1).

Внизу на рис.2 показаны линии возбуждения люминесценции высокого разрешения (1) с использованием одномодового лазера с полосой 0.5 МГц для $V1^*$ (положение линии 11566.3 см^{-1} , ширина линии 30 ГГц); $V2$ (11275.4 см^{-1} , 25 ГГц) и $V3$

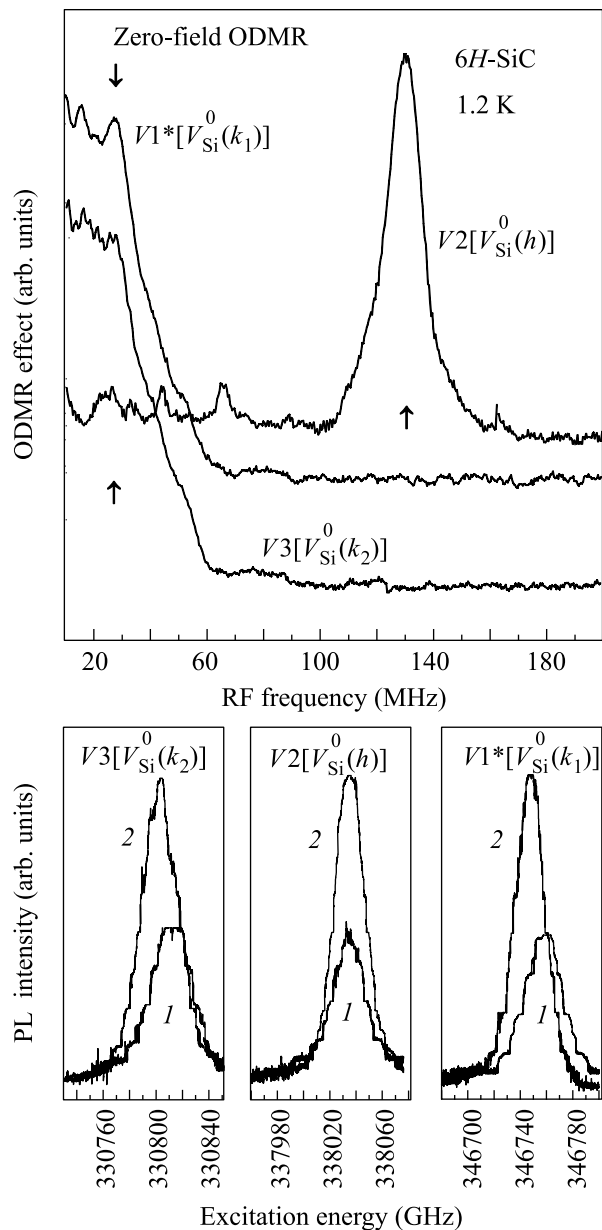


Рис.2. Спектры ОДМР в кристалле 6H-SiC, подвергнутом закалке, полученные при возбуждении безфононных линий $V1^*$, $V2$ и $V3$. Внизу показаны линии (1) возбуждения люминесценции высокого разрешения и линии (2), зарегистрированные одновременно с приложением резонансной радиочастоты, совпадающей с расщеплением тонкой структуры

(11034.5 см^{-1} , 30 ГГц). Линия $V1$ (11556.9 см^{-1} , 25 ГГц) на рисунке не показана. Там же представлены линии возбуждения люминесценции высокого разрешения (2), зарегистрированные одновременно с приложением резонансной радиочастоты, совпадающей с расщеплением тонкой структуры: 28 МГц для $V1^*$ и $V3$ линий и 130.5 МГц для $V2$ линии. Вид-

но гигантское усиление интенсивности люминесценции при приложении радиочастотного поля, достигающего для $V2$ линии 2.5 раза. Также для $V1^*$ и $V3$ линий наблюдается небольшое смещение линий (примерно 10 ГГц) в сторону меньших энергий. Таким образом, радиочастотные кванты 28 и 130 МГц эффективно управляют оптическими квантами в области 330000–350000 ГГц, то есть отношение энергий составляет примерно 10^7 . Сильный эффект ОДМР свидетельствует о существовании состояния с “узким горлом”, которое может быть опустошено резонансным радиочастотным полем. Для $V2$ линии не наблюдалось насыщения вплоть до доступной мощности 4 Вт/см^{-2} , что делает эту линию наиболее перспективной в экспериментах по регистрации одиночных дефектов.

Наблюдаемые в наших экспериментах линии с шириной примерно 0.05 мэВ, насколько нам известно, являются самыми узкими из зарегистрированных до сих пор в SiC.

Изменение схемы оптического выстраивания спиновых подуровней основного состояния вакансии кремния с повышением температуры свидетельствует о том, что электрон-фононные взаимодействия приводят к существенному изменению характера спиново-зависимой рекомбинации при возбуждении неполяризованным светом. Отсутствие сигнала ЭПР для k_1 и k_2 позиций в 6H-SiC при 30 К (и для k позиции в 4H-SiC во всем температурном диапазоне) свидетельствует о том, что все спиновые подуровни основного состояния одинаково заселены. Также, как следует из наших экспериментов, определяющее влияние на схему оптического выстраивания оказывает кристаллическое поле в месте расположения вакансии, приводящее к различию расщеплений подуровней в возбужденном состоянии и, как следствие, – к различным вероятностям междусистемных переходов между состояниями 3E и 1A .

Наличие глубокой аналогии в свойствах нейтральной вакансии V_{Si}^0 в SiC и N-V дефекта в алмазе, позволяет рассматривать V_{Si}^0 в SiC как потенциальный дефект для спектроскопии индивидуальных квантовых объектов. Уникальность вакансии кремния состоит в следующем: (i) наличие гигантского воздействия резонансного радиочастотного излучения на интенсивность безфононных линий люминесценции с квантовым выходом, близким единице; (ii) удобный оптический спектральный диапазон; (iii) наличие нескольких, эквивалентных по свойствам центров, что дает возможность выбора оптимальных характеристик; (iv) собственная природа этого дефекта, исключая воздействие ядерного магнитного

момента примесного атома азота на релаксационные характеристики дефекта; (v) величины расщепления для V_{Si}^0 много меньше, чем для N-V дефекта в алмазе и лежат в мегагерцовом диапазоне; (vi) время жизни в возбужденном состоянии составляет порядка 10 нс, то является оптимальным для регистрации одиночных дефектов; (vii) преимуществом этих дефектов является возможность их получения термической обработкой кристалла без использования ионизирующего облучения.

Следует отметить, что недавно появились публикации [8], в которых пересматривается общепринятая модель [4, 5, 7] нейтральной вакансии V_{Si}^0 и где высказано предположение, что спектры ЭПР принадлежат некоторой низкосимметричной модификации хорошо изученной отрицательно заряженной вакансии кремния V_{Si}^- в регулярном окружении (рис.1) [9] с $S=3/2$, при этом не обсуждается модель, хотя в литературе приводится информация об френкелевских парах $V_{Si}^- - Si$ [4], которые действительно являются низкосимметричной модификацией V_{Si}^- . По нашему мнению, для пересмотра модели авторы не приводят достаточно убедительных аргументов. Не объясняется отсутствие безфононных линий для классических вакансий V_{Si}^- . Исследования ЭСЭ не могут быть однозначно интерпретированы, так как использовались импульсы, возбуждающие линии в большом диапазоне магнитных полей и захватывающие сигнал классических вакансий V_{Si}^- с $S=3/2$, интенсивность которого на несколько порядков выше, а в области исследуемых переходов находятся крылья линии и сверхтонкие сателлиты V_{Si}^- . В экспериментах по двойному электрон-ядерному резонансу не объяснена природа ряда интенсивных линий и по неясной причине измерения выполнены только при комнатной температуре и на одном типе вакансий. Тем не менее, поскольку в работах [8] не отрицается, что высокоспиновое состояние является основным состоянием, все аналогичные процессы выстраивания в принципе могут происходить и в системе со спином $S=3/2$. При этом следует заменить подуровни $M_S=\pm 1$ на $M_S=\pm 3/2$, $M_S=0$ на дублет $M_S=\pm 1/2$ и предположить, что имеется метастабильный дублет.

Подводя итоги, заметим, что наблюдались две противоположные схемы оптического выстраивания населенностей спиновых подуровней в основном со-

стоянии вакансии Si в SiC при облучении неполяризованным светом. Обнаружено гигантское, достигающее 2–3 раз, изменение интенсивности люминесценции безфононных линий в нулевом магнитном поле при поглощении радиочастотного излучения с энергией, равной расщеплению тонкой структуры спиновых подуровней основного состояния вакансии. В отличие от известного N-V дефекта в алмазе, вакансия кремния является собственным дефектом, что позволяет создать систему одиночного электронного спина, локализованного в свободном от ядерных спинов окружении для удлинения времени когерентности, а также управления электронным спином радиочастотными квантами с малыми энергиями в области 20–150 МГц, что на два порядка меньше соответствующей энергии для N-V дефекта в алмазе.

Работа поддержана Программой РАН “Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника”, П-03 “Квантовая макрофизика”, Российским фондом фундаментальных исследований и С.-Петербургским Научным Центром.

1. *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, Eds. T. Basche, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, VCH Weinheim-N.Y.-Basel-Cambridge-Tokyo, 1997.
2. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz et al., *Science* **276**, 2012 (1997); A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, F. Jelezko et al., *Physica B* **340-342**, 106 (2003).
3. V. S. Vainer and V. A. P'in, *Soviet Physics: Solid State* **23**, 2126 (1981).
4. H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, G. Battistig, and I. Vickridge, *Phys. Rev. B* **62**, 10126 (2000); H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, L. Henry, and M. F. Barthe, *Phys. Rev. B* **62**, 10841 (2000).
5. S. B. Orlinski, J. Schmidt, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. B* **67**, 125207 (2003).
6. П. Г. Баранов, И. В. Ильин, Е. Н. Мохов и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 494 (2005).
7. E. Sormann, N. T. Son, W. M. Chen et al., *Phys. Rev. B* **61**, 2613 (2000); Mt. Wagner, B. Magnusson, W. M. Chen et al. *Phys. Rev. B* **62**, 16555 (2000); N. T. Son, Z. Zolnai, and E. Janzen, *Phys. Rev. B* **68**, 205211 (2003).
8. N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa et al., *Phys. Rev. B* **66**, 235202 (2002); *B* **72**, 235208 (2005).
9. T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter et al., *Phys. Rev. B* **56**, 7384 (1997).