

Идентификация оптически активных квартетных спиновых центров на основе вакансии кремния в SiC, перспективных для квантовых технологий

Р. А. Бабунц⁺, Ю. А. Успенская⁺¹⁾, А. П. Бундакова⁺, Г. В. Мамин*, Е. Н. Мохов⁺, П. Г. Баранов⁺

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

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2023 г.

После переработки 9 октября 2023 г.

Принята к публикации 11 октября 2023 г.

В карбиде кремния идентифицированы оптически активные (яркие) и оптически пассивные (темные) квартетные спиновые центры окраски с $S = 3/2$, включающие отрицательно заряженную вакансию кремния. Использовался высокочастотный двойной электронно-ядерный резонанс на ядрах изотопа ^{13}C , усиленный десятикратным увеличением содержания этого изотопа. В ярком центре, перспективном для квантовых технологий, происходит оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней, тогда как для темного центра, представляющего собой изолированную отрицательно заряженную вакансию кремния V_{Si}^- , населенности спиновых уровней соответствуют больцмановскому распределению и не изменяются при оптическом возбуждении.

DOI: 10.31857/S1234567823210036, EDN: prqecv

Карбид кремния (SiC) является широкозонным полупроводниковым материалом с хорошо развитой технологией производства электронных устройств для применения их в экстремальных условиях окружающей среды. В SiC имеются два семейства спиновых центров окраски, триплетные с $S = 1$ и квартетные с $S = 3/2$, обладающих уникальным свойством оптического выстраивания населенностей спиновых уровней при комнатной температуре, что чрезвычайно перспективно в квантовых технологиях при создании интерфейсов свет-материя для работы в условиях окружающей среды [1–13]. Оптическое выстраивание приводит к заселению спиновых уровней с суммарной проекцией спинов $\Sigma M_S = 0$, т.е. для $S = 1$ заселяется уровень с $M_S = 0$, для $S = 3/2$ заселяются одинаково уровни каждого Крамерсова дублета с $M_S = \pm 1/2$ или $M_S = \pm 3/2$, причем, выстраивание реализуется как в нулевом магнитном поле, так и в сильных магнитных полях (в настоящих экспериментах используются магнитные поля вплоть до 5 Тл).

Ранее мы представили результаты исследований электронно-ядерных взаимодействий методами высокочастотного двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и релаксационных спиновых процессов [14, 15] в семействе триплетных спиновых центров, в виде нейтрально заряженных дивакансий, ис-

пользуя кристаллы 6H-SiC, десятикратно обогащенные изотопом ^{13}C , обладающим ядерным магнитным моментом. В настоящей работе будет рассмотрено семейство аксиальных квартетных спиновых центров с $S = 3/2$ в подобном кристалле 6H-SiC (12 % ^{13}C). Эти центры представляют собой отрицательно заряженную вакансию кремния, занимающую одну из трех кристаллических позиций (квази-кубические k1, k2 и гексагональную h), возмущенную дефектом в непарамагнитном состоянии, расположенным вдоль оси с кристалла и не связанным ковалентно с вакансией кремния [8, 11]. Высокочастотный ДЭЯР использовался нами для исследования сверхтонких (СТ) взаимодействий квартетных спиновых в различных политипах SiC с природным содержанием изотопов [8, 16], при этом основная информация была получена для СТ взаимодействий с кремнием ^{29}Si . Для СТ взаимодействия с изотопом углерода ^{13}C была получена ограниченная информация в виду малого природного содержания этого изотопа.

Имеется серьезная дискуссия об установлении окончательной структуры спиновых центров с $S = 3/2$ в SiC, в которых наблюдается оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней, что приводит к исключительной важности этой системы для применения в квантовых технологиях. Такие центры мы называем “яркими центрами”. Имеется консенсус, что главным элементом

¹⁾e-mail: yulia.uspensskaya@mail.ioffe.ru

в этой структуре является отрицательно заряженная вакансия кремния, располагающаяся в разных кристаллических позициях гексагонального или ромбического политипа SiC, обладающая электронным спином $S = 3/2$. Об этом свидетельствуют близкие значения анизотропных СТ взаимодействий для ближайших к вакансии кремния четырех атомов углерода, а также примерно одинаковые изотропные СТ взаимодействия с двенадцатью атомами кремния во второй координационной сфере. В соответствии с результатами ДЭЯР величина спина $S = 3/2$, что характерно для отрицательно заряженной вакансии кремния. Самая простая точка зрения заключается в том, что эта изолированная отрицательно заряженная вакансия кремния V_{Si}^- и анизотропия тонкой структуры определяется аксиальной составляющей кристаллического поля в разных кристаллических позициях [17]. Однако отрицательно заряженная изолированная вакансия кремния в SiC со спином $S = 3/2$ известна [18] и хорошо изучена, расщепление тонкой структуры равно нулю, имеется минимальная анизотропия g -фактора [19], но в этих работах никаких оптически индуцированных эффектов, связанных с этой вакансией V_{Si}^- , не наблюдалось. Другая точка зрения для объяснения структуры спинового центра с $S = 3/2$ с уникальными магнитно-оптическими свойствами, ранее предложенная нами [8, 11], заключается в том, что в направлении оси c (оси симметрии спинового центра) располагается возмущение в виде нейтрально заряженного дефекта с нулевым электронным спином, приводящее к наблюдаемой анизотропии и необычным магнитно-оптическим свойствам. Мы предполагали, что это нейтральная углеродная вакансия с нулевым электронным спином, не связанная ковалентно с вакансией кремния. Теоретические расчеты [20] представили модель, где роль упомянутого дефекта возмущения может играть дефект перестановки (антисайт), изоэлектронный атом кремния в позиции углерода, что также является возможным объяснением, поскольку не противоречит главному выводу о том, что изолированная отрицательно заряженная вакансия со спином $3/2$ не является оптически активной структурой, поэтому названа нами “темным центром”.

В настоящей работе на основе измерений СТ взаимодействий в спектрах высокочастотного ДЭЯР в кристаллах гексагонального политипа 6H-SiC, усиленных десятикратным обогащением изотопом ^{13}C с ядерным магнитным моментом, идентифицированы оптически активные (яркие) спиновые центры окраски, в которых проявляются эффекты оптического

выстраивания населенностей спиновых уровней и оптически пассивные (темные) спиновые центры окраски. При этом все центры характеризуются квартетной системой спиновых уровней с $S = 3/2$ и имеют в своей основе отрицательно заряженную вакансию кремния.

Центры окраски с $S = 3/2$ были введены в монокристаллы 6H-SiC, обогащенные изотопом ^{13}C до 12 % (природное содержание ^{13}C 1.1 %) путем облучения кристалла электронами с энергией 2 МэВ и потоком $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Принято обозначать центры окраски со спином $S = 3/2$ по соответствующим бесфонным линиям фотолуминесценции (ФЛ), V1, V2, V3 центры в 6H-SiC [11], которые приведены на рис. 1а. Эти центры окраски обладают аксиальной симметрией вдоль c оси кристалла. Поскольку параметры тонкой структуры для центров V1 и V3 имеют практически совпадающие значения, мы в дальнейшем будем их обозначать как V1/V3. Концентрация изотопа ^{13}C непосредственно в кристаллической решетке 6H-SiC оценивалась по относительной интенсивности сателлитов, обусловленных СТ взаимодействием с ^{13}C , в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изолированной отрицательно заряженной вакансии кремния V_{Si}^- [14].

Спектры ЭПР и ДЭЯР регистрировались на спектрометре Bruker Elexsys 680 по электронному спиновому эху (ЭСЭ) в диапазоне 94 ГГц, оптимальная последовательность $\pi/2$ - τ - π соответствовала временам 36-280-72 нс. Эксперименты по оптически детектируемому магнитному резонансу (ОДМР) выполнены на радиоспектроскопическом комплексе, созданном в ФТИ им. А. Ф. Иоффе, включающем высокочастотный спектрометр ЭПР/ОДМР диапазона 94 ГГц с использованием магнитооптического криостата замкнутого цикла, рабочие температуры 1.5–300 К, диапазон изменения магнитных полей $-7 \div +7 \text{ Тл}$ с переходом через нулевое значение.

На рисунке 1b приведены зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц спектры ЭПР квартетных спиновых центров, $S = 3/2$, в нескольких ориентациях в магнитном поле кристалла 6H-SiC, обогащенного изотопом ^{13}C до 12 %. Спектры измерялись при непрерывном оптическом лазерном возбуждении с длиной волны 808 нм, за исключением верхнего спектра, который был зарегистрирован в темноте. Спектры были измерены в ориентациях $\theta = 0^\circ$ ($B \parallel c$), $\theta = 10^\circ$ и $\theta = 70^\circ$. Линии V2 и V1/V3 центров отмечены стрелками, видно, что при оптическом возбуждении низкополевые сигналы V2 и V1/V3 центров имеют инвертированную фазу, что обусловлено инверсной населенностью спиновых уровней, приво-

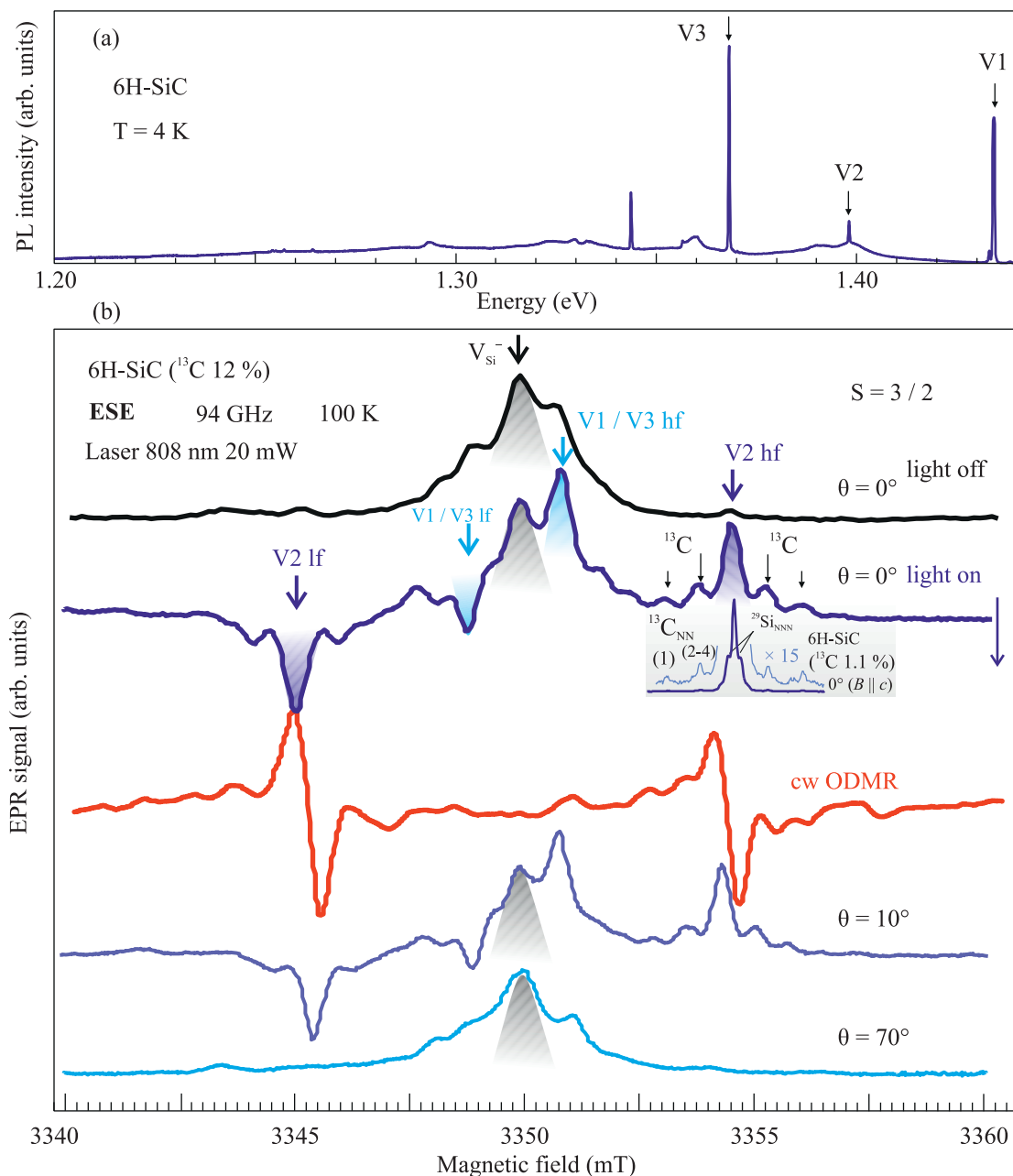


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Линии ФЛ V1, V2 и V3 центров в кристалле 6H-SiC, длина волны оптического возбуждения 795 нм. (б) – Зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц спектры ЭПР кватерных спиновых центров в нескольких ориентациях кристалла 6H-SiC, обогащенного изотопом ^{13}C до 12 %, в магнитном поле при непрерывном оптическом лазерном возбуждении, за исключением верхнего спектра, который был измерен в темноте. Спектры были измерены в ориентациях $\theta = 0^\circ$ ($B \parallel c$), $\theta = 10^\circ$ и $\theta = 70^\circ$. Линии V2 и V1/V3 отмечены стрелками, видно, что при оптическом возбуждении низкополевые сигналы V2 и V1/V3 центров имеют инвертированную фазу, что обусловлено инверсной населенностью спиновых уровней, приводящей к микроволновому излучению, т.е. мазерному эффекту. Центральная линия, помеченная черным цветом на всех спектрах, не изменяется, как при оптическом возбуждении, так и при изменении ориентации кристалла. На вставке приведен спектр ЭПР V2 центров, зарегистрированный в кристалле 6H-SiC с природным содержанием изотопов. Красным цветом представлен спектр ОДМР, зарегистрированный в непрерывном режиме (cw) в том же образце, что и спектры ЭСЭ в ориентации, близкой к $B \parallel c$

дящей к микроволновому излучению, т.е. мазерному эффекту [7, 11, 21]. Центральная линия, помеченная черным цветом на всех спектрах, не изменяется, как при оптическом возбуждении, так и при изменении ориентации кристалла. Более детально этот сигнал, принадлежащий изолированной отрицательно заряженной вакансии V_{Si}^- , мы обсудим ниже, опираясь на результаты ДЭЯР. Важно отметить, что амплитуда сигналов V2 и V1/V3 центров при оптическом возбуждении увеличивается многократно по сравнению с сигналами без света. В отсутствие светового возбуждения сигналы V2 и V1/V3 чрезвычайно слабые, как видно из верхнего спектра в виде черной линии. В то же время интенсивность центральной линии, принадлежащей изолированной вакансии V_{Si}^- , не изменяется при включении оптического возбуждения. Видно, что при выключенном свете отношение интенсивностей V2 и V1/V3 центров к интенсивности центральной линии, соответствующей V_{Si}^- центрам, чрезвычайно мало, которое примерно соответствует относительным концентрациям упомянутых центров (сравнение при включенном свете не отражает относительные концентрации, поскольку при оптическом выстраивании населенности спиновых уровней V2 и V1/V3 центров значительно отклоняется от больцмановского распределения, в то же время для V_{Si}^- центров сохраняется больцмановское распределение). Таким образом, из спектра ЭПР без светового возбуждения следует, что концентрация темных центров в виде изолированных вакансий V_{Si}^- примерно на порядок больше концентрации ярких центров V2 и V1/V3. Для всех сигналов ЭПР, связанных с отрицательно заряженной вакансией кремния, наблюдаются симметричные сателлиты, обусловленные анизотропным СТ взаимодействием с ядром ^{13}C , которое занимает случайным образом одну из четырех позиций углерода в ближайшем окружении вакансии кремния, обозначенные как C_{NN} (NN – *nearest neighbor*). Относительная интенсивность этих сателлитов по отношению к центральной линии (которая соответствует отсутствию ядра ^{13}C в ближайшем окружении вакансии кремния) десятикратно увеличилась вследствие обогащения кристалла изотопом ^{13}C , также увеличилась ширина линии ЭПР из-за СТ взаимодействия с более удаленными ядрами ^{13}C . В связи уширением линии не видны сателлиты, обусловленные взаимодействием с ядрами ^{29}Si , попадающими во вторую координационную сферу относительно вакансии кремния, атомы Si_{NNN} (NNN – *next-nearest neighbor*). Для демонстрации проявления упомянутых СТ взаимодействий в спектрах ЭПР мы на вставке приводим спектр V2 центров, зарегистри-

рованный в кристалле 6H-SiC с природным содержанием изотопов. Красным цветом отмечен спектр ОДМР, зарегистрированный в непрерывном режиме (cw) в том же образце, что и спектры ЭСЭ в ориентации, близкой к $B||c$. Отметим, что поглощение и излучение микроволновой мощности приводят к одним и тем же изменениям интенсивности ФЛ спиновых центров, поскольку фаза линий ОДМР одинакова для обоих переходов.

Для описания спектров ЭПР, представленных на рис. 1, используется стандартный спиновый гамильтониан [11]:

$$\hat{H} = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D[\hat{S}_z^2 - (1/3)S(S+1)] + \sum_i (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i - g_{Ni} \mu_N \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i). \quad (1)$$

Здесь $\hat{\mathbf{S}}$ – оператор спина электрона с $S = 3/2$, g_e – изотропный электронный g -фактор, равный ~ 2.00 , μ_B – магнетон Бора. Первое и второе слагаемые описывают, соответственно, электронное зеемановское взаимодействие и тонкую структуру для взаимодействия с аксиальным кристаллическим полем. Последние слагаемые под знаком суммирования описывают СТ взаимодействие и ядерное зеемановское взаимодействие для изотопов ^{13}C ($I_C = 1/2$) и ^{29}Si ($I_{Si} = 1/2$), расположенных в разных координационных сферах относительно положения вакансии кремния, g_{Ni} – g -фактор ядра i (g_N – отрицательный для ^{29}Si и положительный для ^{13}C), μ_N – ядерный магнетон. $\mathbf{A}_i$ – тензор, описывающий СТ взаимодействие с i -ми атомами Si или C. Как уже упоминалось выше, СТ взаимодействия в первой и второй координационных сферах относительно вакансии кремния частично разрешены в спектрах ЭПР (см. рис. 1b).

Параметр D для V2-центров в 6H-SiC положительный, $D = 64$ МГц (2.3 мТл); для V1 и V3 центров расщепления тонкой структуры являются отрицательными и практически одинаковыми, $D = -14$ МГц (–0.5 мТл). Соответствие упомянутых параметров тонкой структуры определенным бесфонным линиям было установлено ранее в ряде работ (см., например, [11]). Согласно предложенной модели спиновых центров с $S = 3/2$ основную роль играет отрицательно заряженная вакансия кремния, в ближайшем окружении которой находятся четыре атома углерода, обозначенные как C_{NN} , один (1) расположен вдоль оси c кристалла и три атома (2–4) расположены в эквивалентных позициях вдоль связей, отвернутых на 70° от оси c . Параметры СТ структуры для взаимодействия с ядерным магнитным моментом изотопа ^{13}C (расположенным вдоль оси c кристалла) равны: $A_{||} = 80.1$ МГц (2.86 мТл);

$A_{\perp} = 37.5$ МГц (1.34 мТл). Для атомов (2–4) СТ взаимодействие с изотопом ^{13}C имеет близкие значения, если за параллельную ось принять направление связи, отвернутой на 70° от оси c [16]. СТ структура для взаимодействия с ^{29}Si во второй координационной сфере относительно вакансии кремния (двенадцать атомов Si_{NNN}) составляет примерно 9 МГц (~ 0.3 мТл). Упомянутые СТ взаимодействия обозначены на рис. 1.

На рисунке 2 представлены зарегистрированные по ЭСЭ в диапазоне 94 ГГц в кристалле 6Н-SiC (^{13}C 12%) спектры ДЭЯР спиновых центров с $S = 3/2$ на основе отрицательно заряженной вакансии кремния: оптически активные, яркие, центры V2 и V1/V3 и оптически пассивные, темные, центры в виде изолированной отрицательно-заряженной вакансии кремния V_{Si}^- . Частоты переходов ДЭЯР, определяемые правилами отбора, $\Delta M_S = 0$ и $\Delta m_I = \pm 1$, даются формулами [12]:

$$\nu_{\text{ENDOR}_i} = h^{-1} |M_S [a_i + b_i (3 \cos^2 \theta - 1)] - g_{\text{Ni}} \mu_N B|, \quad (2)$$

где a_i и b_i – изотропная и анизотропная части СТ взаимодействия с i -м ядром, θ – угол между внешним магнитным полем B и тензором СТ взаимодействия, $|g_{\text{Ni}} \mu_N B / h|$ – ларморовская частота f_L . Компоненты тензора СТ взаимодействия могут быть выражены через изотропную a - и анизотропную b -компоненты как $A_{\parallel} = a + 2b$ и $A_{\perp} = a - b$ с аксиальной симметрией относительно оси p -функции. Из формулы (2) следует, что частоты переходов ДЭЯР определяются значениями M_S с учетом знаков, параметрами СТ структуры и величиной и знаком ядерного g -фактора g_N .

Справа на рисунке 2 показан спектр ЭПР, зарегистрированный по ЭСЭ в ориентации, близкой к $B \parallel c$ ($\theta = 0^\circ$). Видно, что в спектрах ЭПР имеются высокополевые (hf – *high field*) и низкополевые (lf – *low field*) линии для центров V2 и V1/V3, причем, при включенном оптическом возбуждении низкополевые линии инвертированы, т.е. наблюдается микроволновое излучение. Благодаря высокому магнитному полю в высокочастотном диапазоне ларморовские частоты для ядер ^{13}C и ^{29}Si хорошо разделены, что позволяет довольно точно измерять СТ взаимодействия. Более того, замечательным преимуществом кватерной спиновой системы является возможность точного определения сверхтонкого взаимодействия A по расстоянию между первой и второй линиями ДЭЯР, отстоящими от ларморовской частоты, последняя затем определяется точно по величине A , так как первая линия отстоит от ларморовской частоты на величину $A/2$. Между спектрами ДЭЯР для светлых

и темных центров имеется огромная разница. Для оптически активных спиновых центров наблюдается зеркальное отражение линий ДЭЯР, обусловленных СТ взаимодействиями с ^{13}C (или ^{29}Si), находящихся в различных координационных сферах относительно вакансии кремния, зарегистрированных по низкополевому (lf) и высокополевому (hf) переходам. При этом для темных центров спектры ДЭЯР как для ^{13}C , так и для ^{29}Si , полностью симметричны относительно соответствующих ларморовских частот. Для оптически активных спиновых центров спектры ДЭЯР для каждого изотопа также однозначно разделены благодаря селективному заселению уровней тонкой структуры с определенными значениями M_S . Определены знаки СТ взаимодействий и, как следствие, знаки осциллирующей спиновой плотности на ядрах ^{29}Si и ^{13}C . Положительным значениям СТ расщепления для ^{29}Si соответствует отрицательная спиновая плотность, а положительным значениям СТ расщепления для ^{13}C соответствует положительная спиновая плотность (также верно обратное утверждение).

Многократное увеличение амплитуды сигналов V2 и V1/V3 центров при оптическом возбуждении, по сравнению со спектрами ЭПР в отсутствие света, а также различие в фазах низкополевых и высокополевых сигналов V2 и V1/V3 центров открывает возможность идентификации значений M_S переходов ЭПР, что позволяет определить знаки СТ взаимодействий, чрезвычайно точно фиксировать ларморовские частоты для ядер ^{13}C и ^{29}Si и, главное, однозначно идентифицировать яркие центры, в которых происходит оптически индуцированное выстраивание спинов, и выделить оптически пассивные, темные центры.

На рисунке 2 видно, что оптическое выстраивание приводит к зеркальной симметрии сигналов ДЭЯР, зарегистрированных по высокополевым и низкополевым линиям ЭПР, относительно ларморовских частот ^{13}C и ^{29}Si . Этот эффект следует из схем оптического выстраивания и энергетических уровней для светлых центров V2 и V1/V3 (рис. 3b). В то же время спектры ДЭЯР, зарегистрированные по центральной линии ЭПР с $D = 0$ (обозначенные черным цветом), обладают полной симметрией относительно ларморовских частот ^{13}C и ^{29}Si , что однозначно показывает независимость населенностей спиновых уровней от оптического воздействия, т.е. для этих центров отсутствует эффект оптического выстраивания спиновых уровней, и мы их называем “темными центрами”. Для темных центров спектры ДЭЯР зарегистрированы в двух ориентациях $B \parallel c$ и

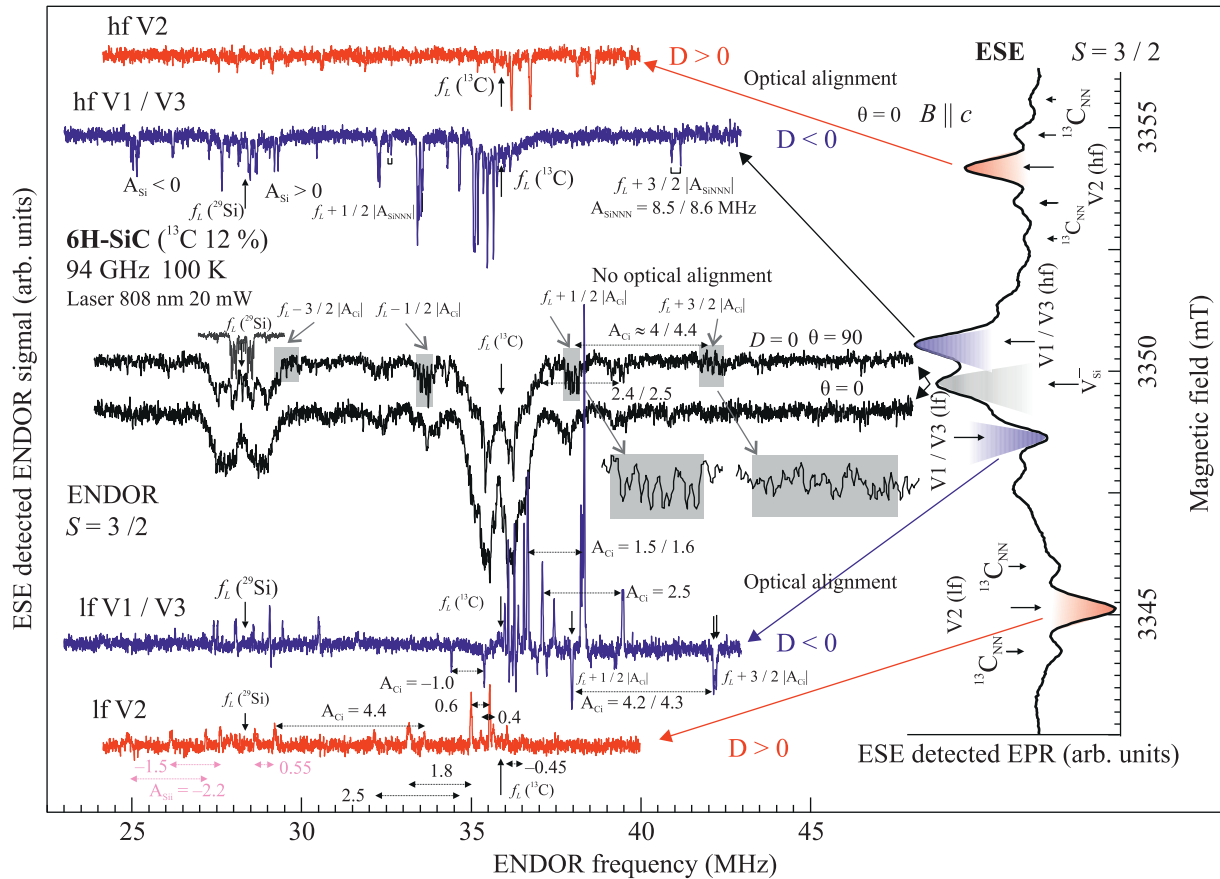


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зарегистрированные по ЭСЭ в диапазоне 94 ГГц в кристалле 6H-SiC (^{13}C 12 %) спектры ДЭЯР спиновых центров с $S = 3/2$ на основе отрицательно заряженной вакансии кремния: оптически активные, яркие, центры V2 и V1/V3 (красные и синие линии, соответственно) и оптически пассивные, темные, центры (черные линии) в виде изолированной отрицательно-заряженной вакансии кремния V_{Si}^- . Измерения проводились в магнитном поле B , параллельном осям аксиальных спиновых центров, которые совпадают с кристаллической осью c , $B \parallel c$, при температуре 100 K. Спектры записаны при сканировании в области ларморовских частот для ядер ^{29}Si и ^{13}C . Для темных центров спектры ДЭЯР зарегистрированы в двух ориентациях $B \parallel c$ и $B \perp c$, для сравнения серым цветом показан фрагмент спектра ДЭЯР для V_{Si}^- , зарегистрированный в кристалле 15R-SiC, на вставках в увеличенном масштабе показаны группы линий для СТ взаимодействия с ядрами ^{13}C , константы СТ расщепления A_{Ci} находятся в пределах 4–4.4 МГц. Справа на рисунке представлены зарегистрированные по ЭСЭ спектры ЭПР спиновых центров V2, V1/V3 и V_{Si}^- с указанием стрелками магнитных полей для линий ЭПР, в которых регистрировались спектры ДЭЯР. В спектрах ЭПР имеются высокополевые (hf) и низкополевые (lf) линии для центров V2 и V1/V3, при включенном оптическом возбуждении низкополевые линии инвертированы, т.е. наблюдается микроволновое излучение. Указаны частоты в МГц для СТ взаимодействий $A_{\text{Si}i}$ и A_{Ci} с ядрами i изотопов ^{29}Si и ^{13}C , расположенных в разных координационных сферах относительно положения вакансии кремния

$B \perp c$, для сравнения серым цветом показан фрагмент спектра ДЭЯР для V_{Si}^- , полученный в кристалле 15R-SiC [16], на вставках в увеличенном масштабе показаны группы линий для СТ взаимодействия с ядрами ^{13}C , константы СТ расщепления A_{Ci} находятся в пределах 4–4.4 МГц. Приведенные спектры ДЭЯР не изменяются при включении и выключении света, в то же время, эти спектры ДЭЯР однозначно показывают, что темные центры характеризуются электронным спином $S = 3/2$. Соответствующий

вывод непосредственно следует из рис. 2, где, например, каждой линии первой группы, которая находится на расстоянии $1/2 A_{\text{Ci}}$ от ларморовской частоты ^{13}C ($f_L(^{13}\text{C})$), соответствуют линии на расстоянии $3/2 A_{\text{Ci}}$ от $f_L(^{13}\text{C})$ (выделены серым цветом). Отметим также, что основные СТ взаимодействия с ^{13}C и ^{29}Si близки по абсолютной величине к наблюдаемым для ярких центров V2 и V1/V3 (знак СТ расщепления для темных центров не может быть определен, так как переходы для разных знаков M_S не различа-

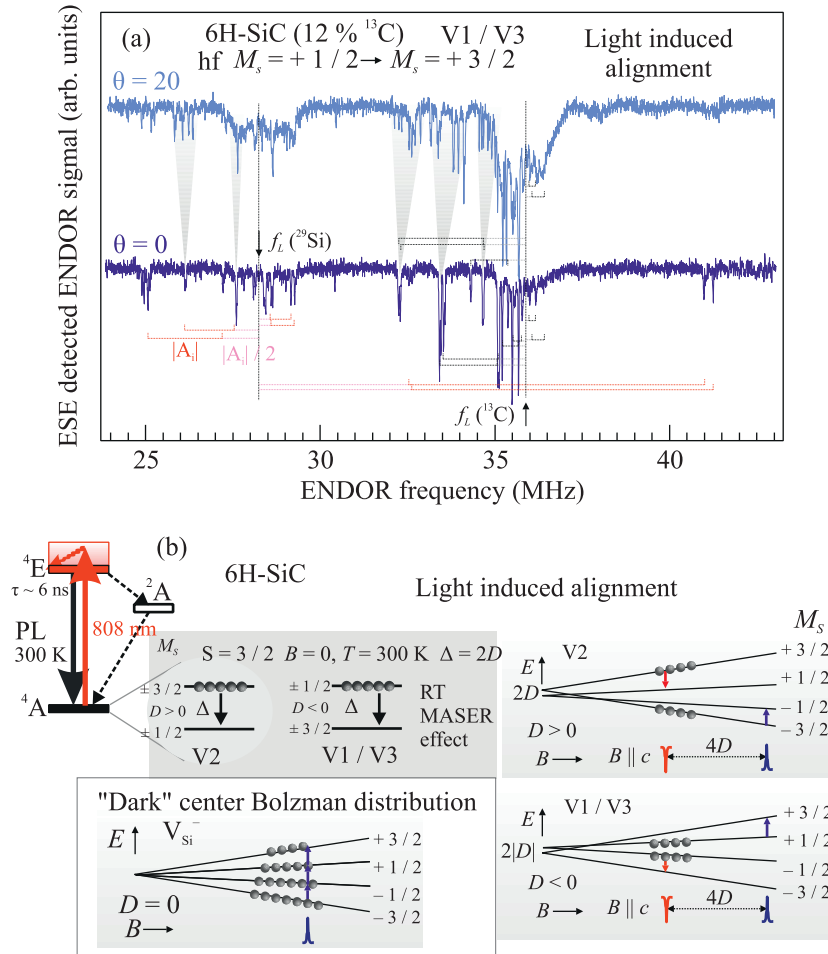


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Фрагмент спектров ДЭЯР спиновых центров V1/V3, зарегистрированных по высоко-полевому (hf) переходу ЭПР в двух близких ориентациях с $\theta = 0^\circ$ ($B \parallel c$) и $\theta = 20^\circ$ при температуре 100 K. (б) – Демонстрация оптически индуцированного выстраивания населенностей спиновых уровней для V2 и V1/V3 центров со спином $S = 3/2$ в кристалле 6H-SiC. Схемы заселения верхних спиновых уровней в нулевом магнитном поле при комнатной температуре для V2 центров с положительным значением расщепления тонкой структуры и V1/V3 центров с отрицательным значением расщепления тонкой структуры. Схемы энергетических уровней в магнитном поле для V2 и V1/V3 центров в кристалле 6H-SiC и условное изображение оптически индуцированных населенностей спиновых уровней и переходов ЭПР в виде поглощения и излучения микроволновой энергии, обусловленных выстраиванием населенностей спиновых уровней. Левая нижняя схема относится к изолированным отрицательно заряженным вакансиям кремния, в которых оптическое возбуждение не оказывает никакого эффекта на населенности спиновых уровней, которые подчиняются больцмановскому распределению как в темноте, так при свете

ются, в отличие от спектров ДЭЯР для ярких центров). Упомянутые группы линий одинаковой природы для темных центров, выделенные серым цветом, располагаются симметрично относительно ларморовской частоты ^{13}C и характеризуются частотами $f_L(^{13}\text{C}) + 1/2|A_{\text{C13i}}|$ и $f_L(^{13}\text{C}) \pm 3/2|A_{\text{C13i}}|$ с $A_{\text{C13i}} = 4 \div 4.4$ МГц. Это многообразие может быть связано с совпадением всех переходов для темных центров, занимающих разные позиции в кристалле 6H-SiC, и имеющих параметр тонкой структуры $D = 0$. СТ расщепления для разных позиций вакан-

сии кремния V_{Si}^- , слегка отличаются. Отметим, если бы при нулевом расщеплении тонкой структуры все-таки наблюдалось выстраивание населенностей любого из дублетов ($\pm 1/2$ или $\pm 3/2$), спектр ДЭЯР, несомненно, обладал бы зеркальной симметрией, что не соответствует экспериментальным данным. Под зеркальной симметрией мы обозначаем наличие противоположной фазы у групп линий ДЭЯР, располагающихся симметрично относительно ларморовских частот как для $f_L(^{13}\text{C})$, так и для $f_L(^{29}\text{Si})$. Величины и знаки СТ взаимодействия с ядрами ^{13}C для V2 и

$V1/V3$ приведены на рис. 2. Указаны частоты в МГц для СТ взаимодействий A_{Si} и A_C с ядрами i изотопов ^{29}Si и ^{13}C , расположенных в разных координационных сферах относительно положения вакансии кремния. Мы считаем, что максимальные взаимодействия в ДЭЯР (порядка 2–5 МГц) принадлежат ядрам ^{13}C , расположенным в третьей координационной сфере относительно вакансии углерода; взаимодействия с ядрами ^{13}C , расположенными в ближайшем окружении вакансии кремния, C_{NN} , хорошо разрешены в спектре ЭПР, более того, обладают сильной анизотропией СТ расщепления.

Переходы в ДЭЯР вызывают, как правило, уменьшение амплитуды электронного спинового эха, однако в некоторых случаях при оптическом возбуждении наблюдается увеличение амплитуды сигнала ДЭЯР, как это видно на рис. 2, при значениях расщепления СТ структуры с ^{13}C 4.2–4.3 МГц, что обусловлено сложными релаксационными процессами.

На рисунке 3а показан фрагмент спектров ДЭЯР спиновых центров $V1/V3$, зарегистрированных по высокополюсовому (hf) переходу ЭПР в двух близких ориентациях с $\theta = 0^\circ$ ($B||c$) и $\theta = 20^\circ$. Красными и розовыми пунктирными линиями показаны переходы для СТ взаимодействий с ядрами ^{29}Si (длина красной линии соответствует константе СТ расщепления A , розовой $A/2$ в соответствии с формулой (2)), для обозначения СТ расщепления с ядрами ^{13}C использованы, соответственно, черные (A) и серые ($A/2$) пунктирные линии. Видно, что линии несимметрично расположены с двух сторон от ларморовских частот для ^{29}Si и ^{13}C , что однозначно свидетельствует о наличии сверхтонкого расщепления разного знака как для ^{29}Si , так и для ^{13}C . Изменение ориентации кристалла в магнитном поле приводит к изменению положений линий и расщеплению их на группы, что свидетельствует о сильной анизотропии СТ взаимодействий для обоих ядер. Оценки показывают, что величина отношения $A_{||}/A_{\perp}$ для СТ расщеплений на большинстве ядер ^{13}C (и в ряде случаев для ^{29}Si) порядка 2, т.е. близко к соответствующему отношению, приведенному ранее для атомов C_{NN} .

На рисунке 3б продемонстрировано оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней для $V2$ и $V1/V3$ центров со спином $S = 3/2$ в кристалле 6H-SiC. Представлены схемы заселения верхних спиновых уровней в нулевом магнитном поле при комнатной температуре для $V2$ центров с положительным значением расщепления тонкой структуры и $V1/V3$ центров с отрицательным значением расщепления тонкой структуры. В нуле-

вом магнитном поле основное состояние $S = 3/2$ расщепляется аксиальным кристаллическим полем на два крамеровских дублета, $M_S = \pm 3/2$ и $M_S = \pm 1/2$ с расстоянием $\Delta = 2|D|$. Оптическое возбуждение приводит к изменению населенностей (выстраиванию) спиновых состояний, в результате избыточно населяются уровни $M_S = \pm 3/2$ или $M_S = \pm 1/2$ как в малых, так и больших магнитных полях. Воздействие резонансной микроволновой мощности приводит к сильным изменениям интенсивности ФЛ, что позволяет осуществить оптическое детектирование магнитного резонанса. В результате достигается гигантское увеличение чувствительности, вплоть до возможности регистрировать одиночные спины [9, 11]. Обе схемы на рис. 3б приводят к мазерному эффекту при комнатной температуре в виде инверсной населенности уровней [7, 11, 21]. На рисунке 3б показаны схемы энергетических уровней в магнитном поле для $V2$ и $V1/V3$ центров в кристалле 6H-SiC и условное изображение оптически индуцированных населенностей спиновых уровней и переходов ЭПР в виде поглощения и излучения микроволновой энергии, обусловленных выстраиванием населенностей спиновых уровней. Самая нижняя схема относится к изолированным отрицательно заряженным вакансиям кремния V_{Si}^- , в которых оптическое возбуждение не оказывает никакого эффекта на населенности спиновых уровней, т.е. упомянутые населенности подчиняются больцмановскому распределению как в темноте, так при свете. В отличие от ярких центров $V2$ и $V1/V3$, для которых наблюдается ФЛ в ближнем ИК диапазоне с квантовым выходом, близким к единице, для темных центров, в виде изолированной отрицательно заряженной вакансии кремния V_{Si}^- , занимающей разные кристаллические позиции в SiC, ФЛ не была обнаружена.

Заключение. В системе квартетных спиновых центров с $S = 3/2$ в кристалле 6H-SiC природой созданы уникальные структуры с оптически индуцированным выстраиванием населенностей спиновых уровней в условиях окружающей среды, которые ранее наблюдались только для триплетных NV центров в алмазе [22, 23]. Реализуются все три возможных состояния для расщепления тонкой структуры: параметр D может принимать значения $D > 0$, $D < 0$ и $D = 0$. Оптическое возбуждение при комнатной температуре и значительно выше комнатной приводит к выстраиванию населенностей спиновых уровней для ярких спиновых центров. В результате для схемы уровней $V2$ центра, $D > 0$, заселяется верхний спиновый дублет $\pm 3/2$, для схемы уровней $V1/V3$ центров, $D < 0$, заселяется верхний спиновый

дублет $\pm 1/2$, т.е. в обоих случаях реализуется инверсная населенность, приводящая к мазерному эффекту [7, 11, 21]. Для схемы с $D = 0$ оптическое возбуждение не приводит к изменениям в спектрах ЭПР и ДЭЯР, то есть населенности уровней определяются распределением Больцмана, и центр, который мы относим к отрицательно заряженной изолированной вакансии кремния с $S = 3/2$ V_{Si}^- , является темным. Для центра V_{Si}^- также не была обнаружена ФЛ. Изложенные выводы основываются на исследованиях ЭПР и ДЭЯР в кристаллах SiC, десятикратно обогащенных изотопом ^{13}C , что позволило резко усилить интенсивность сигналов ЭПР и ДЭЯР, связанных со сверхтонкими взаимодействиями с ядрами углерода ^{13}C . Определены величины электронно-ядерных взаимодействий с ядрами углерода ^{13}C , расположенными в разных координационных сферах относительно отрицательно заряженной вакансии кремния со спином $S = 3/2$, входящей как в структуру яркого центра, так и образующей оптически пассивный темный центр. В ярком центре сверхтонкие взаимодействия с ядрами ^{13}C и ^{29}Si однозначно разделены благодаря селективному заселению уровней тонкой структуры с определенными значениями M_S . Яркий центр представляет собой отрицательно заряженную вакансию кремния, занимающую одну из кристаллических позиций, рядом с которой в направлении оси с располагается возмущение в виде нейтрально заряженного дефекта, предпочтительно непарамагнитной нейтральной вакансии углерода, не связанной ковалентно с вакансией кремния. В результате были определены знаки СТ взаимодействий и обнаружены осцилляции спиновой плотности на ядрах ^{29}Si и ^{13}C , расположенных в разных координационных сферах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 23-12-00152, <https://rscf.ru/project/23-12-00152/>.

1. P. G. Baranov, I. V. Il'in, E. N. Mokhov, M. V. Muzafarova, S. B. Orlinskii, and J. Schmidt, JETP Lett. **82**, 441 (2005).
2. P. G. Baranov, A. P. Bundakova, I. V. Borovykh, S. B. Orlinskii, R. Zondervan, and J. Schmidt, JETP Lett. **86**, 202 (2007).
3. P. G. Baranov, A. P. Bundakova, A. A. Soltamova, S. B. Orlinskii, I. V. Borovykh, R. Zondervan, R. Verberk, and J. Schmidt, Phys. Rev. B **83**, 125203 (2011).
4. W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, and D. D. Awschalom, Nature **479**, 84 (2011).
5. V. A. Soltamov, A. A. Soltamova, P. G. Baranov, and I. I. Proskuryakov, Phys. Rev. Lett. **108**, 226402 (2012).
6. D. Riedel, F. Fuchs, H. Kraus, S. V  th, A. Sperlich, V. Dyakonov, A. A. Soltamova, P. G. Baranov, V. A. Ilyin, and G. V. Astakhov, Phys. Rev. Lett. **109**, 226402 (2012).
7. H. Kraus, V. A. Soltamov, D. Riedel, S. V  th, F. Fuchs, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, Nat. Phys. **10**, 157 (2014).
8. V. A. Soltamov, B. V. Yavkin, D. O. Tolmachev, R. A. Babunts, A. G. Badalyan, V. Yu. Davydov, E. N. Mokhov, I. I. Proskuryakov, S. B. Orlinskii, and P. G. Baranov, Phys. Rev. Lett. **115**, 247602 (2015).
9. 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. A. Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janz  n, and J. Wrachtrup, Nat. Mater. **14**, 164 (2015).
10. C. J. Cochrane, J. Blacksberg, M. A. Anders, and P. M. Lenahan, Sci. Rep. **6**, 37077 (2016).
11. P. G. Baranov, H.-J. von Bardeleben, F. Jelezko, and 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, ch. 6.
12. S. A. Tarasenko, A. V. Poshakinskiy, D. Simin, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, Phys. Status Solidi B **255**, 1700258 (2018).
13. 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, and V. Dyakonov, Nat. Commun. **10**, 678 (2019).
14. P. A. Бабунц, Ю. А. Успенская, А. С. Гурин, А. П. Бундакова, Г. В. Мамин, А. Н. Анисимов, Е. Н. Мохов, П. Г. Баранов, Письма в ЖЭТФ **116**(7), 481 (2022) [JETP Lett. **116**(7), 485 (2022)].
15. P. A. Бабунц, Ю. А. Успенская, А. П. Бундакова, Г. В. Мамин, А. Н. Анисимов, П. Г. Баранов, Письма в ЖЭТФ **11**(11), 763 (2022) [JETP Lett. **116**(11), 785 (2022)].
16. V. A. Soltamov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, I. D. Breev, A. P. Bundakova, R. A. Babunts, A. N. Anisimov, and P. G. Baranov, Phys. Rev. B **104**, 125205 (2021).
17. V. Ivady, J. Davidsson, N. T. Son, T. Ohshima, I. Abrikosov, and A. Gali, Phys. Rev. B **96**, 161114(R) (2017).
18. T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, Phys. Rev. B **56**, 7384 (1997).
19. S. B. Orlinski, J. Schmidt, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, Phys. Rev. B **67**, 125207 (2003).
20. A. Csore, N. T. Son, and A. Gali, Phys. Rev. B **104**, 035207 (2021).

21. П. Г. Баранов, Р. А. Бабунц, А. А. Солтамова, В. А. Солтамов, А. П. Бундакова, Активный материал для лазера с оптической накачкой и мазер с оптической накачкой, Патент РФ # 2523744, тип: Изобретение, Приоритет изобретения 24.08.2012, Зарегистрировано в Госреестре 28.05.2014.
22. A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, *Science* **276**, 2012 (1997).
23. A. Drabenstedt, L. Fleury, C. Tietz, F. Jelezko, S. Kilin, A. Nizovtzev, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. B* **60**, 11503 (1999).