

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Бреев Илья Дмитриевич

Спин-оптические и спин-деформационные свойства вакансионных центров в гексагональном карбиде кремния и гетероструктурах на его основе

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Анисимов Андрей Николаевич

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор

Баранов Павел Георгиевич

Санкт-Петербург - 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ.....	14
Введение	14
1.1 Карбид кремния	14
1.1.1 История обнаружения	14
1.1.2 Производство кристаллов	14
1.1.3 Политипизация	15
1.1.4 Использование в промышленности и исследованиях.....	16
1.2 Вакансионные центры кремния в карбиде кремния.....	18
1.2.1 Обнаружение	18
1.2.2 Кристаллическое положение и модель	20
1.2.3 Спиновая структура	23
1.2.4 Оптические свойства	26
1.2.5 Динамические свойства	29
1.3 Методы исследования.....	31
1.3.1 Комбинационное рассеяние света	31
1.3.2 Оптическая спектроскопия	32
1.3.3 Непрерывный оптически детектируемый магнитный резонанс.....	33
1.3.4 Импульсный оптически детектируемый магнитный резонанс	35
1.3.5 Спектроскопия анти-пересечения уровней.....	39
1.4 Экспериментальная установка	42
ГЛАВА 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ГЕТЕРОИНТЕРФЕЙСЕ ALN/SiC	44
Введение	44
2.1 Особенности эксперимента и рост образцов	45
2.2 Экспериментальные результаты	46
2.2.1 Исследование слоя 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC методом КРС	46
2.2.2 Исследование слоя 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC методом КРС	50
2.2.3 Исследование слоя AlN в гетероструктурах AlN/6H-SiC и AlN/4H-SiC методом КРС.....	52
2.2.4 Исследование интерфейса гетероструктуры AlN/6H-SiC методом СТЭМ и ЭДРС.....	55
2.3 Вычисления.....	56

2.3.1	Расчёт тензора механических напряжений в 4H-SiC	56
2.3.2	Расчёт механических напряжений в 6H-SiC	58
2.3.3	Переход от механических напряжений к деформации в 4H-SiC.....	60
2.4	Обсуждение.....	62
2.5	Заключение.....	63
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА РАСЩЕПЛЕНИЕ СПИНОВЫХ ПОДУРОВНЕЙ В SiC		65
Введение		65
3.1	Особенности эксперимента и изготовление образцов	65
3.2	Экспериментальные результаты	67
3.2.1	Спектроскопия КРС в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC	67
3.2.2	Спектроскопия ОДМР в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC.....	69
3.2.3	Спектроскопия АПУ в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC.....	71
3.2.4	Спектроскопия КРС в слое 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC	75
3.2.5	Спектроскопия ОДМР в слое 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC.....	76
3.3	Обсуждение результатов.....	79
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАКАНСИОННЫХ ЦЕНТРОВ В 6H-SiC.....		81
Введение		81
4.1	Симметрия вакансионных центров в 6H-SiC	82
4.2	Инвертированная структура возбужденного состояния: Эксперимент	83
4.3	Инвертированная структура возбужденного состояния: Теория	87
4.4	Заключение.....	92
ГЛАВА 5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ВАКАНСИОННЫХ ЦЕНТРОВ В 6H-SiC.....		94
Введение		94
5.1	Температурный сдвиг анти-пересечения уровней вакансионных центров в 6H-SiC.....	94
5.2	Температурная инверсия сигнала ОДМР вакансионных центров в 6H-SiC	97
5.3	Осцилляции Раби вакансионных центров в 6H-SiC при низкой температуре	100
5.4	Обсуждение результатов.....	102

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
Список сокращений и условных обозначений	105
Благодарности	106
Список публикаций автора по теме диссертации	107
ЛИТЕРАТУРА	112

Введение

Одной из быстро развивающихся областей современной физики является область квантовых технологий. Совершенствование физических методов позволяет, считывать, записывать и управлять состоянием отдельных квантовых систем, используя законы квантовой механики. Практическое использование квантовых технологий можно разделить на три сферы: квантовые вычисления, квантовая криптография и квантовые сенсоры.

В настоящее время уже созданы системы для квантовых вычислений, функционирующих при сверхнизких температурах, и состоящих из не более чем нескольких десятков квантовых битов (кубитов). Использование таких систем в перспективе позволит значительно ускорить некоторые типы операций по сравнению с классическими компьютерами. В число таких операций входят задачи поиска, машинного обучения, симуляции сложных систем, в том числе и квантовых [1]. Также на основе фундаментальных свойств кубитов возникла область квантовой криптографии, которая обеспечивает создание защищенных протоколов обмена данными [2].

Кроме того, в последние годы появился новый класс приложений, который использует квантовые системы, как сенсоры различных физических величин: магнитного и электрического поля, времени, частоты, температуры и давления. В основе квантовых сенсоров заложено одно из главных свойств квантовых систем – сильная чувствительность к внешним возмущениям [3]. Если ранее квантово-механические свойства уже использовались в приложениях для сенсоров, то новым шагом в этом направлении стало использование квантовых систем на уровне одного атома, в которых квантовое запутывание используется, как источник увеличения чувствительности, а сами системы специальным образом подготавливаются для сенсорных приложений.

В числе многообещающих кандидатов на роль кубитов – центры окраски в широкозонных полупроводниках. Они могут слабо взаимодействовать с атомами кристаллической решетки, что обеспечивает большие времена когерентности, а их

взаимное квантовое запутывание можно осуществлять по оптическому каналу. Если совместить эти возможности с эффективным спин-фотонным интерфейсом, то в совокупности они смогут обеспечить создание квантовых сетей, быстрые оптические манипуляции спиновым состоянием и запутывание множества кубитов на большом расстоянии. Важным преимуществом использования широкозонных полупроводников для квантовых технологий является возможность их промышленного изготовления.

За последние 25 лет были обнаружены системы, обладающие множеством подходящих характеристик для использования в качестве кубитов, такие как NV центр в алмазе, вакансия кремния в алмазе, дивакансии в карбиде кремния и вакансии бора в гексагональном нитриде бора. Среди схожих систем в выгодном свете предстают вакансионные центры кремния в гексагональном карбиде кремния или V_{Si} центры со спином $3/2$, исследованию которых посвящена данная работа. Они имеют большие времена когерентности, а также обладают свойством спинового выстраивания при оптической накачке, в том числе при комнатной температуре. В свою очередь гексагональный карбид кремния является перспективной платформой для центров окраски благодаря развитым технологиям его промышленного производства.

Более того карбид кремния по параметрам решетки совместим с нитридом галлия и нитридом алюминия, что обеспечивает возможность создания гетероструктур на их основе. Нитрид алюминия обладает пьезоэлектрическими свойствами, что можно применять для создания контролируемых механических напряжений. Также степень преломления нитрида алюминия выше, чем у карбида кремния, что может быть использовано для создания фотонных структур с ограничением света в карбиде кремния для усиления эффективности взаимодействия фотонов с центрами окраски.

Целью данной работы является исследование спин-оптических и спин-деформационных свойств V_{Si} центров со спином $3/2$ в гексагональных поли типах карбида кремния и гетероструктурах на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить величину механических деформаций в образцах гексагонального карбида кремния и в гетероструктурах на его основе с помощью метода комбинационного рассеяния света.

2. Определить связь между механическими деформациями и спиновыми свойствами V_{Si} центров в гексагональных политипах карбида кремния с помощью метода оптически детектируемого магнитного резонанса и спектроскопии анти-пересечения уровней.

3. Исследовать особенности оптического излучения V_{Si} центров в гексагональных политипах карбида кремния и его поляризации в широком диапазоне температур с помощью поляризационной спектроскопии фотолюминесценции, совмещенной с оптически детектируемым магнитным резонансом.

4. Исследовать температурное поведение V_{Si} центров в гексагональных политипах карбида кремния с помощью методов оптически детектируемого магнитного резонанса, спектроскопии анти-пересечения уровней и осцилляций Раби.

Научная новизна:

1. Получено распределение механических напряжений на интерфейсе гетероструктур AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC с субмикронным пространственным разрешением и обнаружены механические напряжения на интерфейсе вплоть до 1 ГПа, а также предложена модель их образования.

2. Установлена зависимость расщепления в нулевом магнитном поле спиновой системы V_{Si} центров в карбиде кремния 4H-SiC и 6H-SiC от статических механических напряжений и предложена теоретическая модель связи спинового Гамильтониана с механическими напряжениями.

3. Для 6H-SiC установлена поляризация излучения V_{Si} центров и направление преимущественного излучения. Сделаны теоретические выводы о

структуре возбужденного состояния и энергетическом порядке расположения спиновых подуровней для разных V_{Si} центров.

4. Обнаружено критическое температурное поведение V_{Si} центров V3 в 6H-SiC в окрестности критической температуры $T_c = 16$ К, а также описаны предполагаемые причины подобного поведения. Кроме того, была продемонстрирована возможность когерентного контроля V_{Si} центров V3 в 6H-SiC при температурах ниже критической.

Практическая значимость:

Полученные результаты раскрывают потенциал для использования V_{Si} центров в карбиде кремния 4H-SiC и 6H-SiC в качестве кубитов и квантовых сенсоров.

1. Получены распределения механических напряжений на интерфейсе гетероструктур AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC, которые можно применить для улучшения процессов роста больших монокристаллов AlN на подложках SiC.

2. Исследована зависимость V_{Si} центров от механических напряжений, что позволит учесть дрейф их спиновых свойств при промышленном производстве, а также использовать механические напряжения для управления и настройки спинового состояния V_{Si} центров.

3. Исследованы оптические свойства, позволяющие сделать вывод о структуре возбужденного состояния, что является ключевой информацией для определения полной картины оптического цикла накачки и релаксации, а также выбрать наиболее подходящие спиновые центры для использования в планарных фотонных кристаллах.

4. Обнаружено критическое температурное поведение V_{Si} центров в 6H-SiC, которое является одним из ключевых факторов для точного определения механизма оптического выстраивания спиновых подуровней и структуры спинового состояния.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. На интерфейсе гетероструктур AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC с толщиной слоёв 228/242 и 253/420 мкм, соответственно, выращенных методом физического

осаждения из газовой фазы образуются механические деформации сжатия в SiC, достигающие $\varepsilon \sim -0,1 \%$.

2. Расщепление тонкой структуры основного состояния V_{Si} центров со спином $3/2$ при сжатии кристаллической решетки увеличивается в центрах V2 в 6H-SiC и V2 4H-SiC, и уменьшается в центрах V1/V3 6H-SiC. Расщепление тонкой структуры возбужденного состояния V_{Si} центров со спином $3/2$ при сжатии кристаллической решетки увеличивается для центра V2 в 6H-SiC и уменьшается для V1/V3 в 6H-SiC.

3. Поляризация фотолюминесценции V_{Si} центра V3 со спином $3/2$ в 6H-SiC со стороны перпендикулярной оси с ортогональна поляризации фотолюминесценции V_{Si} центра V2 со спином $3/2$ в 6H-SiC с векторами поляризации перпендикулярно и параллельно оси с, соответственно. Это связано с инвертированной структурой возбужденного состояния.

4. Расщепление тонкой структуры возбужденного состояния V_{Si} центров со спином $3/2$ в 6H-SiC с увеличением температуры уменьшается для центра V2 и центра V3. Центр V3 в 6H-SiC имеет критическую температуру 16 К, при которой происходит инверсия процесса оптического выстраивания спиновых подуровней в основном состоянии.

Достоверность полученных результатов достигается путем применения современных, надежных и зарекомендовавших себя экспериментальных методов измерений с использованием высокоточного оборудования. Достоверность подтверждается соответствием полученных результатов с предыдущими исследованиями, описанными в литературных источниках, а также высокой степенью соответствия экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями и расчётами.

Апробация работы

Результаты исследования были представлены соискателем лично на 11 всероссийских и международных конференциях в формате устных и стендовых докладов:

1. «Оптическая квантовая термометрия и магнитометрия, основанная на антипересечении и кросс релаксации спиновых центров окраски в карбиде кремния», международная конференция «Физика.Спб», Санкт-Петербург, Россия, 23.10.2018 – 25.10.2018, постерный доклад
2. «Спектроскопия анти-пересечения и кросс-релаксации в кристаллах карбида кремния и её применение в квантовой термометрии и магнитометрии», 2ое место за лучший доклад, XX Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 26.11.2018 – 30.11.2018, устный доклад
3. «Оптически детектируемый магнитный резонанс без приложения СВЧ поля на спиновых центрах окраски в кристаллах карбида кремния и его применение для измерения температуры», Международная зимняя школа по физике полупроводников, Санкт-Петербург, Россия, 28.02.2019-04.03.2019, устный доклад
4. «Physical Foundations of Submicron Quantum Probing of Magnetic Fields and Temperatures with Application of Spin Centers in SiC», International conference on quantum optics and quantum information, Minsk, Belarus, 13.05.2019-17.05.2019, устный доклад
5. "Raman scattering in AlN crystals grown on SiC and AlN substrates by sublimation method", 4th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices, St. Petersburg, Russia, 08.09.19-13.09.19, постерный доклад
6. «Квантовые сенсоры температуры на основе спиновых центров окраски в SiC», Третья международная конференция «Физика — наукам о жизни», Санкт-Петербург, 14.10.19–18.10.19, постерный доклад
7. «Оптическая конфокальная спектроскопия SiC и AlN методом комбинационного рассеяния света и оптически детектируемого магнитного резонанса», международная конференция «Физика.Спб», Санкт-Петербург, Россия, 22.10.2019 – 24.10.2019, постерный доклад
8. «Исследование механических напряжений в области интерфейса в гетероструктурах AlN/SiC методами КРС и ОДМР», XXV международный

симпозиум «Нанозфизика и нанозлектроника», Нижний Новгород, Россия, 9.03.2021-12.03.2021, постерный доклад

9. Бреев И.Д., Лихачев К.В., Яковлева В.В., Баранов П.Г., Анисимов А.Н., «Спиновые особенности оптически активных центров в карбиде кремния (SiC) и гетероструктурах на его основе», 2-я конференция Физика конденсированных состояний, Черногловка, Россия, 31.05.2021-04.06-2021, устный доклад

10. «Исследование воздействия механических напряжений в области интерфейса в гетероструктурах AlN/SiC на спиновые свойства VSi центров.», международная конференция Физика.СПб 2021, Санкт-Петербург, Россия, 18.10.2021-22.10.2021, постерный доклад

11. «Investigation of SiC nanoparticles with V-centers using PL scanning and ODMR», международная конференция Metanano 2021, онлайн, 13.09.21-17.09.21, постерный доклад

Результаты работы неоднократно докладывались на рабочих семинарах лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов. По тематике работы соискателем было получено 3е место за лучшую работу молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе за 2020/2021 год. Соискателем был выигран и выполнен проект Умник-2020 II Квантовые технологии. Также соискатель выиграл стипендию Президента для молодых ученых и аспирантов в 2022 году.

Личный вклад соискателя заключается в модернизации экспериментальной установки по регистрации оптически детектируемого магнитного резонанса, личном написании программы для управления модулями установки, самостоятельном проведении множества экспериментов по регистрации спектров комбинационного рассеяния света на сколе гетероструктур AlN/SiC, спектров оптически детектируемого магнитного резонанса гетероструктур AlN/SiC, спектров поляризационной фотолюминесценции 6H-SiC и спектров анти-пересечения уровней гетероструктур AlN/SiC и образца 6H-SiC. Соискатель участвовал в построении теоретических моделей связи спиновой структуры V_{Si} центров с механическими напряжениями в решетке, в объяснении процессов возникновения механических напряжений на интерфейсе гетероструктур AlN/SiC

и в целом интерпретации полученных экспериментальных данных. Формулировка цели работы и постановка задач осуществлялась совместно с научным руководителем и научным консультантом.

Публикации.

По результатам выполненных исследований было опубликовано 13 работ индексируемых в базе данных Web of Science. Четыре работы входят в состав журналов первого квартиля, в двух из которых соискатель является первым и ключевым автором. По материалам работы было опубликовано 17 тезисов конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 125 страниц текста, включая 42 рисунка и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 128 наименований. Формулы, рисунки и таблицы в диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы сквозная.

Во **введении** сформулирована цель диссертационной работы и связанные с ней задачи, обоснована её актуальность, научная новизна и значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту. Также, указан личный вклад соискателя и апробация работы.

Первая Глава представляет собой обзор литературы касательно объектов исследования и используемых в диссертации экспериментальных методов. Описано современное состояние исследований V_{Si} центров в карбиде кремния, история их обнаружения, кристаллическая и спиновая структура, особенности динамического поведения. Также в главе представлено описание методов исследования, применяющихся для исследования спин-оптических и спин-деформационных свойств V_{Si} центров в карбиде кремния. В конце главы показана схема экспериментальной установки, используемой в работе.

Во **второй Главе** представлены результаты исследования распределения механических напряжений на гетероинтерфейсе AlN/SiC в гетероструктурах AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC спектроскопией комбинационного рассеяния света. В

данной главе проведён анализ экспериментальных данных и сделаны выводы об источниках возникновения механических напряжений.

В **третьей Главе** было показано экспериментально влияние механических напряжений в кристаллах SiC на спиновые свойства V_{Si} центров, а именно на величину расщепления в нулевом поле в основном и возбужденном состояниях. Кроме того, была построена теоретическая модель, описывающая связь между указанными параметрами.

В **четвертой Главе** изложены результаты оптических исследований 6H-SiC, содержащего V_{Si} центры. Были исследованы поляризационные зависимости спектров фотolumинесценции и оптически детектируемого магнитного резонанса при комнатной температуре и температуре жидкого гелия.

В **пятой Главе** было изучено температурное поведение V_{Si} центров в 6H-SiC при помощи метода спектроскопии анти-пересечения уровней и оптически детектируемого магнитного резонанса, дополнительно был проведен анализ времени неоднородной спин-спиновой релаксации при разных температурах с помощью осцилляций Раби.

В **заключении** были перечислены ключевые выводы исследования по каждому из разделов.

Глава 1. Описание объектов исследования и экспериментальных методов

Введение

Уникальные свойства центров окраски в твердых телах, к которым можно обращаться по оптическому каналу пока они сохраняют своё квантовое состояние, мотивировали большое количество исследований. В этой главе будут описаны свойства V_{Si} центров в карбиде кремния, которые являются одними из наиболее перспективных кандидатов для использования в квантовой сенсорике, квантовых вычислениях и криптографии в условиях окружающей среды. Будут рассмотрены методы исследования V_{Si} центров, а также описана экспериментальная установка.

1.1 Карбид кремния

1.1.1 История обнаружения

Карбид кремния (SiC), также известный как карборунд – это полупроводник, содержащий кремний и углерод. Он встречается в природе в виде редкого минерала муассанита. Муассанит с естественным происхождением может быть обнаружен в небольших количествах в определенных типах метеоритов и в залежах корунда и кимберлита. Практически весь карбид кремния на продажу в мире, включая муассанитовые украшения, является синтетическим. Природный муассанит был впервые обнаружен в 1893 году, как небольшая часть метеорита из каньона Дьябло в Аризоне доктором Фердинандом Генри Муассаном, в честь которого материал был назван в 1905 [4]. В то время как на Земле материал встречается редко, карбид кремния довольно распространен в космосе. Он входит в распространенную форму космической пыли, находящуюся около богатых углеродом звёзд. Экземпляры такой космической пыли были найдены в первозданном виде в примитивных (неизмененных) метеоритах [5].

1.1.2 Производство кристаллов

Так как естественный муассанит крайне редок, большая часть карбида кремния является синтетической. Самым простым способом производства карбида кремния является слияние кварцевого песка и углерода в графитовой резистивной

печи Ачесона при высокой температуре между 1600 °С и 2500 °С. Мелкие частицы SiO_2 в растительном материале (например, в рисовой шелухе) могут быть преобразованы в SiC путем нагревания в присутствии избытка углерода из органического материала [6]. Чистый карбид кремния может быть получен с помощью процесса Лели, в котором порошок SiC сублимируется в высокотемпературные частицы кремния, углерода, SiC_2 и Si_2C в среде аргона при температуре 2500 °С. Этот процесс на выходе даёт монокристаллы высокого качества по большей части политипа 6H- SiC из-за высокой температуры роста [7]. Модифицированный процесс Лели, включающий индукционный нагрев в графитовых тиглях, дает еще более крупные монокристаллы диаметром 4 дюйма (10 см) с сечением в 81 раз больше по сравнению с обычным процессом Лели [8]. Кубический политип 3C- SiC обычно можно вырастить в более дорогом процессе химического осаждения из газовой фазы силана, водорода и азота [9, 10]. Гомоэпитаксиальные и гетероэпитаксиальные слои SiC можно выращивать как в газовой, так и в жидкой фазах [11].

1.1.3 Политипизация

Существует более двухсот кристаллических форм карбида кремния [12]. Полиморфизм карбида кремния характеризуется большим семейством похожих кристаллических структур, называемых политипами. Они представляют из себя комбинации с одинаковым химическим составом, которые одинаковые в двух направлениях и отличаются в третьем. Таким образом, их можно представить как слоистые структуры, уложенные в определенной последовательности [13]. Самыми распространенными полиморфами карбида кремния являются политипы 6H, 4H, 15R, 3C. Политип 6H- SiC , также называемый альфа-фазой, является наиболее часто встречающимся полиморфом, формируется при температурах выше 1700 °С и имеет гексагональную кристаллическую структуру, как у вюрцита. Политип 3C- SiC , также называемый бета-фазой, имеет структуру цинковой обманки и формируется при температурах ниже 1700 °С [14].

Для описания политипа используют обозначения Рамсдела, состоящие из натурального числа – числа слоёв в периоде в направлении перпендикулярном

базовой плоскости, и буквенного символа, характеризующего сингонию решетки Браве. С – кубическая, H – гексагональная, R – ромбоэдрическая [15]. Расположение ближайших атомов одинаково, но более далекие соседи отличаются положением, что приводит к наличию кристаллографически неэквивалентных узлов. В таблице 1.1 представлены значения ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки разных политипов карбида кремния.

Таблица 1.1 Значения ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки политипов SiC [16].

Политип	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC	15R-SiC
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,20	3,00	2,30	3,00
Постоянная решетки, ангстрем	a=3,09 c=10,48	a=3,09 c=15,12	a=4,34	a=3,073 c=37,7

1.1.4 Использование в промышленности и исследованиях

Высокая температура сублимации SiC (около 2700 °С) делает его подходящим материалом для подшипников и деталей печей. Карбид кремния не расплавляется ни при каких температурах. Он также является химически инертным материалом. В настоящее время существует большой интерес к его использованию в качестве полупроводникового материала в электронике, где его высокая теплопроводность, высокая прочность на пробой в электрическом поле и высокая максимальная плотность тока делают его более перспективным для мощных устройств, чем кремний [17]. SiC также имеет очень низкий коэффициент теплового расширения ($4,0 \times 10^{-6}/\text{K}$) и не испытывает фазовых переходов, которые могли бы вызвать разрывы в процессе теплового расширения [9].

Карбид кремния – полупроводник, который может быть легирован азотом или фосфором для создания n-типа проводимости и бериллием, бором, алюминием

или галлием для создания р-типа проводимости [18]. Металлическая проводимость может быть достигнута сильным легированием бором, алюминием или азотом.

Более того, этот материал дает преимущества для научно-исследовательских процессов и ранних этапов массового производства в области изготовления быстрых устройств, работающих в условиях высокой температуры и/или напряжения. Первыми такими устройствами стали диоды Шотки, затем были разработаны полевые транзисторы и полевые МОП-транзисторы с переходным затвором для переключателей высокого напряжения [17], а также биполярные транзисторы и тиристоры [19].

В целом, карбид кремния является комплементарным металл-оксид совместимым полупроводником (КМОП) [20] и, вследствие больших коммерческих инвестиций в полупроводниковую индустрию за последние 20 лет [17], в настоящее время он имеет широкий диапазон применений в электронных устройствах благодаря производству монокристаллических подложек высокого качества. В процессе улучшения технологии роста в последнее десятилетие карбид кремния стал уникальной платформой для силовой электроники и электроники, работающей в жестких условиях окружающей среды [21]. Из-за широкого окна оптической прозрачности и нелинейных диэлектрических свойств второго порядка карбид кремния был предложен для приложений в фотонных устройствах, таких как волноводы и фотонные схемы (фотонные кристаллы и микрокольцевые резонаторы) [22], а также в оптоэлектронике [23].

Химические свойства карбида кремния позволяют за счет эпитаксиального роста получать структуры графена на поверхности наноструктур из карбида кремния [24].

Карбид кремния может являться материалом-носителем для дефектов в кристаллической решетке, также известных как центры окраски. Эти дефекты при определенных условиях могут выступать источниками одиночных фотонов, которые являются фундаментальным ресурсом для множества возникающих приложений в квантовой информатике. Путем накачки центра окраски через

внешний оптический источник или электрический ток можно добиться его последующей релаксации и излучения неразличимого одиночного фотона [25, 26].

1.2 Вакансионные центры кремния в карбиде кремния

В карбиде кремния может присутствовать большое количество центров окраски с квантовыми свойствами, многие из которых могут быть активированы путём накачки оптическим квантом с энергией меньше запрещенной зоны. Эти центры в основном происходят от вакансий кремния или углерода, замещающих примесей, таких как переходные металлы (Ti, Cr, V, Mo, Er), и других включений, например, азота [27].

Вакансионные центры в кристаллах относят к точечным дефектам. Кроме того, их относят к собственным дефектам, поскольку они практически всегда присутствуют в кристаллах из-за не идеальности кристаллической решетки. Для искусственного создания вакансий используется облучение частицами. В карбиде кремния были идентифицированы разные вакансионные центры: вакансии кремния (V_{Si}) – междоузельный атом кремния (Si_i) [28, 29, 30, 31], вакансии углерода (V_C) – междоузельный атом углерода (C_i) [32, 33, 34], дивакансии (V_C-V_{Si}) [28, 34]. В рамках данной диссертации будет рассматриваться отрицательно заряженная вакансия кремния (V_{Si}^-) и её свойства.

1.2.1 Обнаружение

Собственные дефекты в SiC ранее исследовались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), фотолюминесценции (ФЛ) и нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ). Однако информация о них была не так полна, как о дефектах в кремнии.

ЭПР в облученном карбиде кремния был впервые исследован в работе [35], где использовался облученный электронами с энергией 0.8 МэВ образец n-типа 6H-SiC. Авторы обнаружили, помимо других дефектов, спектр, состоящий из шести пар анизотропных линий, видимых при 77 К, соответствующих центру со спином $S=1$. Новая интерпретация этого спектра была дана в работе [36], где было предположено, что спектр может быть связан с одним типом центров, созданных в одинаковой концентрации в шести эквивалентных позициях в гексагональной

решетке. В работе [37] этот центр был исследован дополнительно и был отнесен к нейтрально-заряженной вакансии углерода V_C^0 с параметрами $S = 1$, $T = 77$ К, $g = 2,0020$, $D = 0,0552$ см⁻¹.

Из теоретических соображений [38] для нейтрально заряженной вакансии кремния (V_{Si}^0 , $a_1^2t_2^2$) и дважды отрицательной вакансии кремния (V_{Si}^{-2} , $a_1^2t_2^4$) ожидается спиновое состояние $S=1$. В работах [39, 31, 28] исследовались образцы 4Н-SiC и 6Н-SiC методом электронного парамагнитного резонанса и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), где центру, относящемуся к вакансии, с малым значением расщепления в нулевом поле, проявляющему кристаллическую симметрию C_{3v} , было приписано спиновое состояние $S=1$. Было выдвинуто предположение, что спектры возникают из-за возбужденного триплетного состояния пары вакансий кремний-углерод и от возбужденного триплетного состояния одиночных вакансионных дефектов. Эти центры для 4Н-SiC были обозначены как T_{V2a} и T_{V2b} .

Вакансии могут находиться в различных зарядовых состояниях. Для идентификации зарядового состояния необходимо определить мультиплетность спина. Эффективный спин центров T_{V2a} и T_{V2b} первоначально считался $S=1$ из наблюдения двух линий, расщепленных в нулевом поле в спектрах ЭПР и ОДМР. Однако в экспериментах ЭПР трудно отличить спиновое состояние $S=3/2$, когда центральная часть спектра состоит из наложенных друг на друга линий от других дефектов. В экспериментах ОДМР сигналы T_{V2a} и T_{V2b} могут быть выборочно извлечены настройкой на их оптические переходы. В работе [40] этот центр отнесли к отрицательно заряженной вакансии кремния и впервые использовали для его исследования метод ОДМР. В работе [41] было показано, что центр T_{V2a} – отрицательно заряженная вакансия кремния со спином $S=3/2$ в основном состоянии, имеющая симметрию C_{3v} . Связь этих центров T_{V2a} и T_{V2b} с вакансией кремния была установлена по плечам в ширине линии, похожих на те, которые получаются из-за сверхтонкого взаимодействия с ^{29}Si ($I = 1/2$, 4.7%) в следующей ближайшей координационной сфере кремния к V_{Si} [40].

1.2.2 Кристаллическое положение и модель

Для однозначного определения микроскопической модели центра окраски в области интереса данной работы и, соответственно, определения его положения в кристаллической решетке, необходимо было точно определить из чего он состоит. Как было указано ранее, этот центр связывали с отрицательно-заряженной вакансией кремния (V_{Si}^-) в карбиде кремния, которая находится в кристаллическом поле с симметрией C_{3v} . Однако в ранних работах по ЭПР считалось, что отрицательно-заряженная вакансия кремния (V_{Si}^-) в карбиде кремния образует центр окраски с $S=3/2$, пренебрежимо малым расщеплением в нулевом поле и с симметрией кристаллического поля T_d . Это поднимает вопрос о наличии разницы между этими двумя вакансионными центрами.

В работе [42] была рассмотрена указанная проблема. При исследовании методом ЭПР с высоким разрешением был сделан вывод, что центральная линия в спектре ЭПР состоит из линий центров T_{V1a} и T_{V2a} для политипа 4H-SiC и из линий центров T_{V1a} , T_{V2a} и T_{V3a} для политипа 6H-SiC. Таким образом, в данной работе считается, что центра, образованного отрицательно-заряженной вакансией кремния в карбиде кремния политипов 4H- и 6H- и имеющего пренебрежимо малое расщепление в магнитном поле – не существует.

Альтернативным источником нарушения T_d симметрии для V_{Si} центра считалась вакансия углерода, располагающаяся вдоль кристаллической оси c [43]. Однако в теоретической работе [44] с помощью расчётов методом функционала плотности было показано, что центр $V_{Si}^-V_C^0$ обладает совсем другим спиновым состоянием $S=1/2$, а параметры центра V_{Si} предсказываются моделью одной отрицательно заряженной вакансией кремния.

Стоит отметить, что погрешности предсказанных методом функционала плотности величин составляют до 10%. Кроме того, в ранее упомянутой работе [42] не описывается почему сигналы в спектрах ЭПР 4H-SiC и 6H-SiC центральной линии и боковых линий отличаются по амплитуде до 40 раз, хотя относят их к одним центрам. Таким образом, модель этих центров окраски продолжает быть предметом научной дискуссии, что касается как их строения, так и занимаемых

узлов в решетке кристалла. Тем не менее для простоты изложения в дальнейшем этот центр окраски будет называться как V_{Si} центр.

Отрицательно заряженная вакансия кремния (V_{Si} центр) в карбиде кремния, материале, который характеризуется большим количеством политипов, может занимать различные положения в кристаллической решетке, от которого будут зависеть свойства дефекта. Для каждого политипа существует определенное количество неэквивалентных положений вакансии кремния относительно своего окружения.

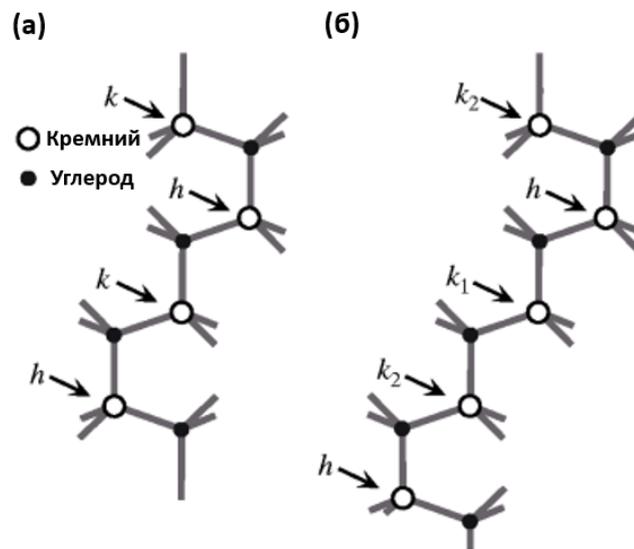


Рис. 1.1. Неэквивалентные положения для V_{Si} центра в кристаллической решетке политипа (а) 4H-SiC, (б) 6H-SiC.

Важными политипами для практического применения считаются 3C-SiC, 4H-SiC и 6H-SiC. В кубической решетке 3C-SiC кремний и углерод имеют один неэквивалентный узел решетки. Разбирая возможные варианты локальной структуры для гексагональных политипов, мы приходим к ситуации, в которой для политипа nH -SiC существует $n/2$ неэквивалентных положений для V_{Si} центра. В 4H-SiC существует два неэквивалентных положения для V_{Si} центра - гексагональное (h-узел) и квазикубическое (k-узел), как показано на Рис. 1.1 (а). В 6H-SiC существует три неэквивалентных положения для V_{Si} центра - гексагональное (h-

узел) и два квазикубических (узлы k_1 и k_2), как показано на Рис. 1.1 (б). Идентификация центров окраски в неэквивалентных положениях решетки представляет интерес, так как их энергетическая структура в запрещенной зоне или эффективность их образования обычно зависит от узла, который они занимают.

Для дальнейшего обсуждения стоит отметить, что V_{Si} центры в неэквивалентных положениях решетки SiC для удобства обозначают как V_1 , V_2 , V_3 и т.д. в порядке увеличения числа по мере возрастания длины волны их нуль-фононной линии (НФЛ) и уменьшения её энергии, что будет подробнее рассмотрено далее.

В работе [40] предлагается следующая модель связи V_{Si} центров с положениями в решетке. Как уже было сказано, в политипе 6H-SiC существует три неэквивалентных положения в решетке. Два имеют кубическую конфигурацию в NNN координационной сфере, но отличаются в третьей-NN координационной сфере. Они называются квазикубическими узлами k_1 и k_2 . Одно неэквивалентное положение имеет гексагональную конфигурацию в NNN координационной сфере и называется гексагональным узлом h . Можно ожидать, что, как было показано для титана и ванадия в SiC [45, 46], центр окраски в гексагональном узле h испытывает более сильное влияние аксиального кристаллического поля, чем центры окраски в квазикубических узлах. Состояния центров V_1 и V_3 в 6H-SiC так похожи, что с трудом могут быть отличены друг от друга. Центры V_2 проявляют более сильное аксиальное поведение, чем центры V_1 как в 4H-SiC, так и в 6H-SiC. А именно, расщепление в нулевом поле спиновых подуровней основного состояния центра V_2 в 15 раз больше расщепления центра V_1 в политипе 4H-SiC и в 5 раз больше, чем в 6H-SiC. Таким образом, рассматривая политип 6H-SiC, можно связать центры V_1 и V_3 с кубическими узлами, а центр V_2 с гексагональными. Если сравнивать два политипа, разумно предположить, что два центра, которые демонстрируют более сильный аксиальный характер с соответствующими спектрами ОДМР, должны относиться к гексагональному узлу решетки. Так как предполагается, что энергетическая последовательность нуль-фононных линий должна быть одинаковой в обоих политипах, два центра V_1 должны соответствовать похожим

кубическим узлам. k-узел в политипе 4H-SiC сильно схож с k1-узлом в 6H-SiC, что позволяет установить соотношения V_{Si} центров и неэквивалентных положений в решетке, как показано в таблице 1.2. В работе [42] установлено такое же соответствие центров окраски V_{Si} с неэквивалентными узлами решетки, но уже на основании структуры возбужденного состояния.

Таблица 1.2. Соответствие V_{Si} центров неэквивалентным узлам решетки и значение энергии нуль-фононных линий [40].

Политип	Центр	Нуль-фононная линия, мэВ	Узел решетки
6H-SiC	V1	1433	k1
	V2	1398	h
	V3	1366	k2
4H-SiC	V1	1438	k
	V2	1352	h

1.2.3 Спиновая структура

В структуре вакансии кремния в SiC четыре оборванные связи от углерода направлены в сторону вакансии. Связи слишком сильно локализованы для того, чтобы накладываться друг на друга. Вместо этого атомы углерода релаксируют в обратную сторону от вакансии и в основном сохраняют симметрию C_{3v} вне зависимости от зарядового состояния центра окраски или его кристаллического положения. Оборванные связи формируют два уровня a_1 (вырожденных дважды, при учёте спина) и один уровень e (вырожденный четырежды при учёте спина). Первый уровень a_1 находится в валентной зоне недалеко от её края, в то время как оставшиеся a_1 и e находятся близко друг к другу (a_1 ниже e) на расстоянии около 0,5-0,7 эВ выше края валентной зоны в случае нейтрального зарядового состояния или на расстоянии 0,9 эВ в отрицательно заряженном состоянии центра V_{Si} для

политипа 4H-SiC [38]. Более точных данных относительно положения уровней V_{Si} центра в запрещенной зоне в литературе не имеется.

В V_{Si} центре пять электронов распределены между уровнями a_1 , a_1 и e . Если присутствует два электрона на нижнем уровне a_1 в валентной зоне, один электрон на следующем уровне a_1 и два электрона на уровне e , то электронная конфигурация может быть описана как $a_1^2 a_1^1 e^2$, которая показана на Рис. 1.2. Такая конфигурация соответствует основному состоянию V_{Si} центра со спином $S=3/2$ [42].

Экспериментально было обнаружено, что V_{Si} центр имеет основное состояние с общим спином $S=3/2$, расщепленное на два дуплета с проекциями спина $m_S=\pm 1/2$ и $m_S=\pm 3/2$ с расщеплением между ними в нулевом магнитном поле $\Delta = 2D$ [47]. Спиновое состояние V_{Si} центра можно описать спиновым Гамильтонианом в присутствии внешнего магнитного поля без учета взаимодействия с окружающими ядрами:

$$H = g_e \mu_B \mathbf{BS} + D \left[S_Z^2 - \frac{5}{4} \right] \quad (1.1)$$

Здесь, \mathbf{S} – оператор электронного спина с общим спином $S=3/2$, g_e – изотропный электронный g-фактор, μ_B – магнетон Бора, D – параметр тонкого расщепления. Величину параметра D для разных V_{Si} центров можно увидеть в таблице 1.3.

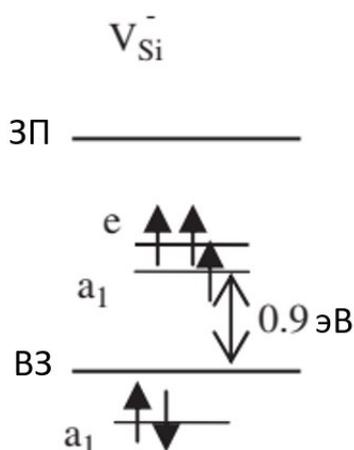


Рис. 1.2. Спиновое состояние трех электронов в запрещенной зоне в основном состоянии V_{Si} центра 4A_2 ($s=3/2$).

Спиновый Гамильтониан представляет собой удобный инструмент для прогнозирования поведения центров окраски. Для разных экспериментальных задач возможно задавать для него степень подробности, включая в него слагаемые, отвечающие за разные виды взаимодействия, чтобы описать все наблюдаемые сигналы. Спиновый Гамильтониан (1.1) содержит слагаемые, отвечающие за взаимодействие электронного спина V_{Si} центра с внешним магнитным полем и за тонкую структуру электронного спина, образующуюся из-за спин-спинового взаимодействия [47].

На Рис. 1.3 представлена схема спиновых подуровней в основном состоянии V_{Si} центра во внешнем магнитном поле, а также уравнения, определяющие величину их энергии в зависимости от магнитного поля. Дополнительно изображены разрешенные переходы, которые можно осуществить при подаче радиочастотного излучения.

У V_{Si} центра имеется свойство выстраивания населенности спиновых подуровней при оптической накачке [48]. При этом преимущественно заселяются спиновые подуровни с величиной проекции спина $m_S = \pm 1/2$ или $m_S = \pm 3/2$. Это зависит от конкретного центра, а именно знака параметра D в спиновом Гамильтониане. Считается, что этот процесс возможен благодаря спин-селективному переходу из синглетного уровня в основное состояние V_{Si} центра, как изображено на Рис. 1.6. Спиновое выстраивание при оптической накачке создаёт разность населенностей даже в условиях комнатной температуры, что позволяет регистрировать магнитный резонанс от малого числа центров окраски. Тип оптического выстраивания с преимущественным заселением определенных спиновых подуровней для разных V_{Si} центров можно увидеть в таблице 1.3.

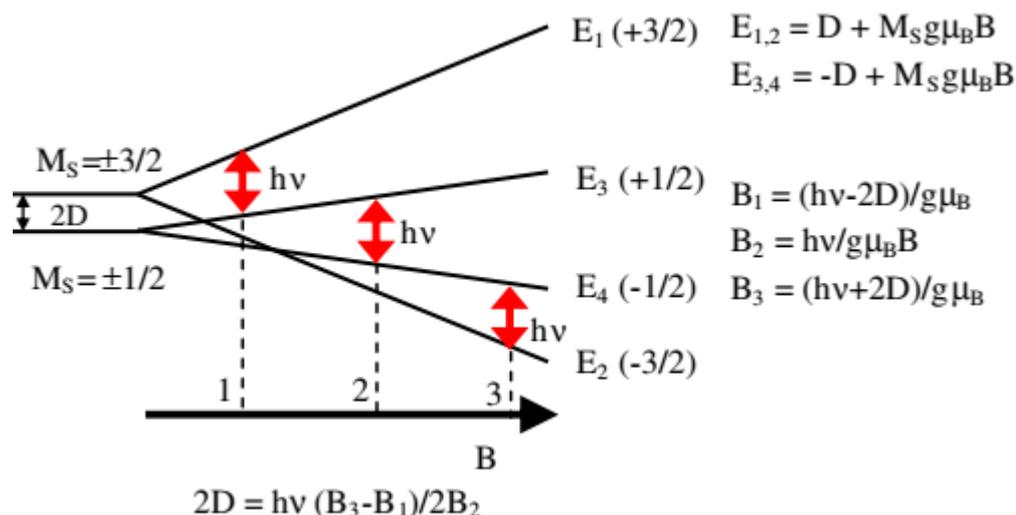


Рис. 1.3. Схема спиновых подуровней для основного состояния V_{Si} центра во внешнем магнитном поле, направленном вдоль кристаллической оси c .

Кроме того, было обнаружено наличие возбужденного состояния V_{Si} центров. Оно также имеет общий спин $S=3/2$ и расщеплено на два дуплета с проекциями спина $m_s=\pm 1/2$ и $m_s=\pm 3/2$ с расщеплением между ними в нулевом магнитном поле $\Delta' = 2D'$, аналогично тому, как показано на Рис. 1.3. Спиновые подуровни V_{Si} центров проявляют зависимость от магнитного поля, температуры, электрического поля и механических напряжений [49].

1.2.4 Оптические свойства

V_{Si} центр образует в запрещенной зоне кристалла систему уровней, между которыми существует ряд оптических переходов, которые проявляют себя в спектре фотолюминесценции и оптического поглощения.

В политипе 4H-SiC имеется две главные нуль-фононные линии ФЛ V1 и V2. В политипе 6H-SiC существует три нуль-фононные линии ФЛ V1, V2 и V3. Для обоих политипов у линии V1 имеется высокотемпературный спутник V1'. У линий V2 и V3 таких спутников не обнаружено. Все эти линии ФЛ также видимы в спектрах поглощения. Линии ФЛ не расщепляются во внешнем магнитном поле [50].

Так как число линий ФЛ соответствует количеству неэквивалентных положений в кристаллической решетке, каждая из них соответствует V_{Si} центру в

конкретном положении. Таким образом, удобно называть конкретный V_{Si} центр в определенном политипе SiC по названию нуль-фононной линии.

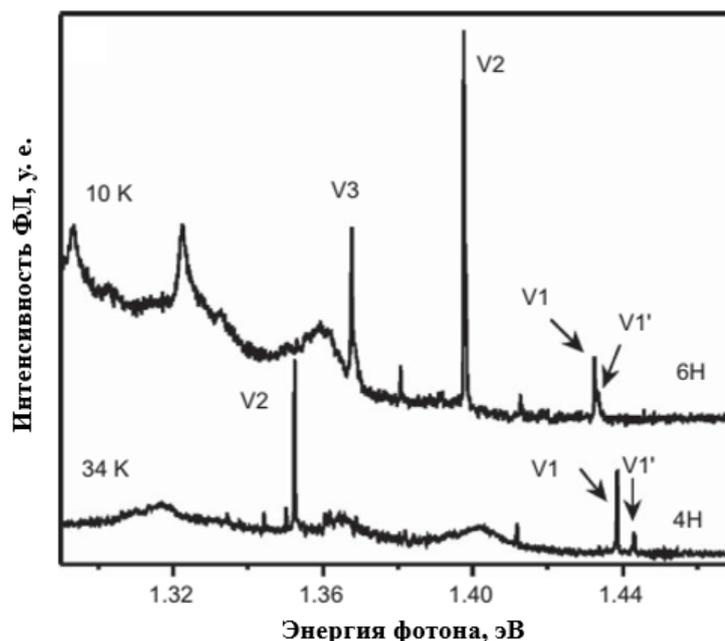


Рис. 1.4. Спектр фотолуминесценции V_{Si} центра в 4H-SiC и 6H-SiC [40].

Предполагается, что разрешенные переходы в симметрии центра C_{3v} — это переходы из основного состояния 4A_2 ($a^2_1a^1_1e^2$) в возбужденное состояние 4A_2 (с поляризацией $\parallel c$) или в возбужденное состояние 4E (с поляризацией $\perp c$). Единственным способом получить возбужденное состояние 4A_2 является перенос электрона из нижнего уровня a_1 в валентной зоне кристалла на верхний уровень a_1 в запрещенной зоне, получая 4A_2 ($a^1_1a^2_1e^2$). Если электрон перенести из нижнего уровня a_1 на уровень e , то получается возбужденное состояние 4E ($a^1_1a^1_1e^3$). На Рис. 1.4 изображены два спектра ФЛ двух политипов 4H-SiC и 6H-SiC с отмеченными нуль-фононными линиями. Важно отметить, что спектр ФЛ 4H-SiC записан при большей температуре в 34 К, чтобы появилась линия $V1'$.

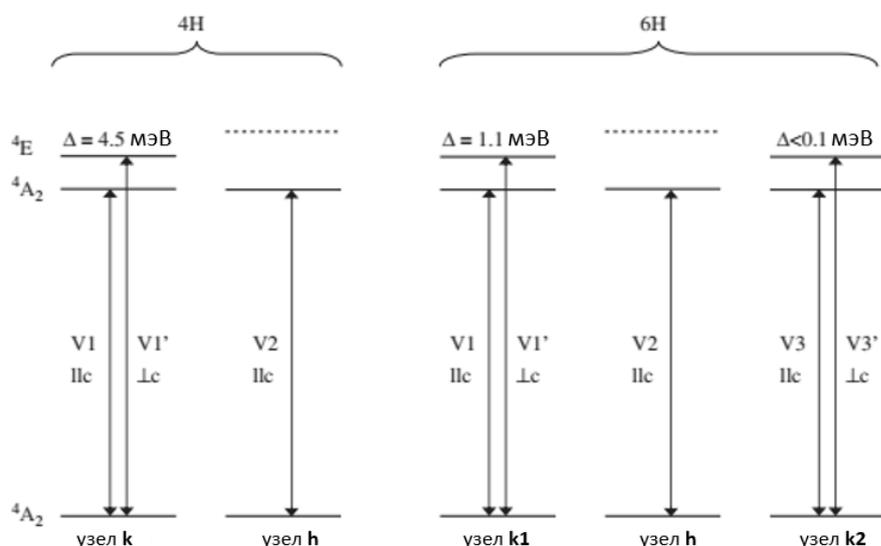


Рис. 1.5. Внутренние оптические переходы V_{Si} центра в 4H-SiC и 6H-SiC.

Таблица 1.3. Таблица свойств V_{Si} центров в политипах 4H-SiC и 6H-SiC [43].

Политип	4H-SiC		6H-SiC		
Нуль-фононная линия	V1	V2	V1	V2	V3
$E, \text{ эВ} / \lambda, \text{ нм}$	1,438/862	1,352/917	1,433/865	1,397/887	1,368/906
$\Delta \text{ МГц} / 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	78/26	66/22	27/9	128/42,7	27/9
$D \text{ МГц} / 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	39/13	33/11	-13,5/-4,5	64/21,35	-13,5/-4,5
g -фактор	2,0032	2,0032	2,0032	2,0032	2,0032
Оптическое выстраивание спиновых подуровней	-	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$ инверт.	$\pm 3/2$ инверт.	$\pm 1/2$ инверт.

На Рис. 1.5 изображена система оптических уровней для каждого V_{Si} центра в политипах 4H-SiC и 6H-SiC, оптические переходы отвечающие за нуль-фононные линии в спектре ФЛ, а также направление поляризации поглощаемых квантов в спектрах поглощения.

1.2.5 Динамические свойства

Для понимания устройства V_{Si} центра необходимо знать как происходит цикл оптической накачки и релаксации. В отсутствие оптической накачки, когда спиновая система находится в равновесном состоянии при комнатной температуре, все четыре спиновых подуровня в основном состоянии заселены практически одинаково. Когда система облучается лазером с длиной волны больше энергии НФЛ, происходит перераспределение населенностей. Определенные спиновые подуровни в основном состоянии становятся более заселенными, как показано на Рис. 1.6, тип оптического выстраивания указан в Табл. 1.3. Процесс накачки начинается с того, что лазер возбуждает переходы из основного в возбужденное состояние. Оттуда большая часть центров релаксирует в основное состояние через спонтанное излучение в течение времени жизни возбужденного состояния. Оно составляет ~ 10 нс в политипе 6Н-SiC, что было вычислено по ширине линии в спектре анти-пересечения уровней возбужденного состояния [51], и $\sim 7,8$ нс в политипе 4Н-SiC [52, 53]. Однако система может претерпевать безызлучательный внутрисистемный переход на промежуточное состояние $|S\rangle$ [47]. Измеренная для V_{Si} центра в 4Н-SiC постоянная времени для перехода из возбужденного состояния в промежуточное $|S\rangle$ составляет $\sim 16,8$ нс [52]. Оттуда система возвращается в основное состояние с определенным предпочтительным направлением спина, создающим спиновое выстраивание в основном состоянии с постоянной времени 150 нс для V_{Si} центра в 4Н-SiC [54, 55]. Точные времена переходов из возбужденного состояния в промежуточное $|S\rangle$ и из промежуточного в основное для V_{Si} центра в 6Н-SiC не были измерены, но они должны быть близки к временам для политипа 4Н-SiC.

Важными характеристиками спиновой системы являются времена релаксаций между спиновыми подуровнями в основном состоянии, ведь именно они являются отличительными чертами V_{Si} центра, вызывающими интерес к нему со стороны области квантовых технологий. Время однородной спин-спиновой релаксации T_2 определяет как долго V_{Si} центр сохраняет когерентность своего

спинового состояния для осуществления квантовых операций. В работе [56] была проведена Рамси спектроскопия на ансамбле V_{Si} центров в коммерческой подложке 4H-SiC при температуре $T = 5,5 K$ и было получено время однородной спин-спиновой релаксации $T_2 = 83,9 \pm 1,6 \mu s$, а с использованием схемы динамического подавления магнитного шума окружения с 50 повторениями было достигнуто время $T_2 = 0,60 \pm 0,01$ мс.

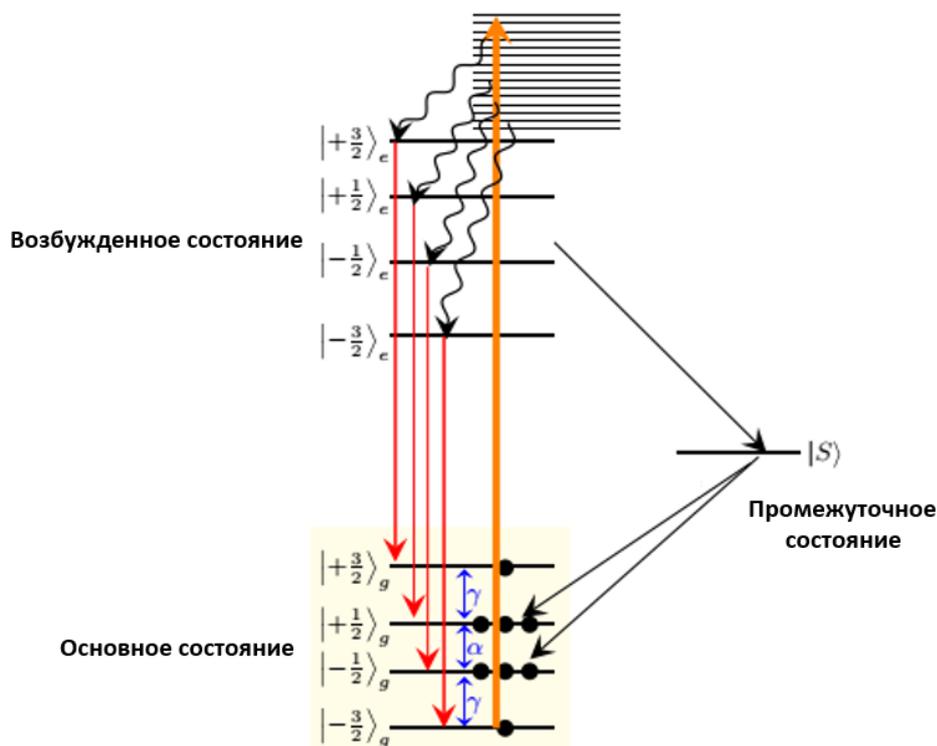


Рис. 1.6. Схема энергетических уровней V_{Si} центра в магнитном поле в основном, возбужденном и промежуточном состоянии. На схеме изображены оптические переходы возбуждения центра в область фононного крыла (оранжевым), оптические переходы релаксации (красным) и безызлучательные переходы (черным).

В работе [57] на коммерческой подложке 4H-SiC при комнатной температуре для одиночного V_{Si} центра, находящегося в иммерсионной линзе в объеме кристалла, были получены значения $T_2 \sim 100 \mu s$. Была исследована коммерческая подложка 4H-SiC и исследованы динамические свойства ансамбля V_{Si} центров при комнатной температуре, были получены величины времени спин-решеточной релаксации $T_1 = 340 \pm 30 \mu s$, что является пределом для времени однородной

спин-спиновой релаксации $T_2 = 47 \pm 8 \mu\text{s}$ [58]. Был исследован ансамбль V_{Si} центров в изотопно-модифицированном кристалле 4H-SiC ($^{28}\text{Si} > 99,85\%$, $^{12}\text{C} > 99,98\%$) и измерено время однородной спин-спиновой релаксации при температуре $T = 4 \text{ K}$ с помощью эксперимента Хан-эхо, которое составило $T_2 = 0,85 \pm 0,12 \text{ мс}$.

1.3 Методы исследования

В этом параграфе будут обсуждаться методы, которые использовались в данной работе для исследования свойств V_{Si} центров и материалов, которые на них влияют – SiC и AlN.

1.3.1 Комбинационное рассеяние света

Неупругое рассеяние фотонов на молекулах вещества или, для твердых тел, фононах кристаллической решетки называется комбинационным рассеянием света (КРС). При этом, в частности для твердых тел, во вторичном излучении появляются фотоны с энергией представляющей комбинации энергии падающего света $E_{\text{свет}}$ и энергии фононов $E_{\text{фонон}}$. Рассеяние, идущее с уменьшением энергии вторичного фотона, называется стоксовым рассеянием ($E_{\text{свет}} - E_{\text{фонон}}$), а идущее с увеличением энергии вторичного фотона – антистоксовым ($E_{\text{свет}} + E_{\text{фонон}}$).

Таким образом, если падающее излучение является монохроматическим, например созданным с использованием лазера, то проводя спектральный анализ вторичного излучения можно получить информацию об энергии фононов $E_{\text{фонон}}$. Энергия фононов определяется как химическим составом вещества и связями между атомами, так и структурой кристаллической решетки кристаллов, что позволяет проводить идентификацию материалов.

В зависимости от типа фонона, его колебательной моды, направления падения и сбора света, а также его поляризации, различные моды рассеяния КРС могут изменять свою активность. Поведение мод КРС зависит от концентрации примесей в кристалле, механических напряжений и температуры, что позволяет проводить подробный анализ состояния кристаллической решетки.

В данной диссертации представляют интерес фононные моды 4H-SiC, 6H-SiC, которые представлены в Табл. 1.4, и AlN, представленные в Табл. 1.5.

Таблица 1.4. Энергия фононных мод кристаллов 4H-SiC и 6H-SiC [59].

Материал	Фононная мода	Энергия фононной моды, см-1			
		Сложенная поперечная акустическая ТА	Сложенная поперечная оптическая ТО	Сложенная продольная акустическая LA	Сложенная продольная оптическая LO
	$x=k/k_B$				
4H-SiC	0	-	796	-	964
	2/4	196, 204	776	-	-
	4/4	266		610	838
6H-SiC	0	-	797	-	965
	2/6	145, 150	789	-	-
	4/6	236, 241		504, 514	889
	6/6	266	767	-	-

Таблица 1.5. Энергия фононных мод кристалла AlN [60].

Фононная мода	Энергия фононной моды, см-1
E ₂ low	252
A ₁ (TO)	614
E ₂ high	660
E ₁ (TO)	673
A ₁ (LO)	893
E ₁ (LO)	916

1.3.2 Оптическая спектроскопия

Оптическая спектроскопия, а в частности спектроскопия фотолюминесценции, является одним из наиболее распространенных методов исследования твердых тел. С её помощью удобно осуществлять детектирование центров окраски и исследовать их оптические свойства.

В диссертации использовалась поляризационная оптическая спектроскопия с регистрацией фотолюминесценции. Для её осуществления использовался линейно-поляризованный лазер и поляризатор на видимый и ближний инфракрасный диапазон с гониометром. Лазером осуществлялось возбуждение V_{Si} центров с

основного состояния в зону проводимости, а затем регистрировалась фотолюминесценция, собираемая через объектив с помощью монохроматора с отражательной дифракционной решеткой и камеры прибора с зарядовой связью (ПЗС). Для записи спектров поляризационной фотолюминесценции использовался поляризатор на входе в монохроматор с возможностью его вращения. Для изменения направления поляризации лазера использовалось вращение образца относительно плоскости линейной поляризации.

Фотолюминесценция происходила при переходе из возбужденного состояния V_{Si} центра в основное. В её спектр входили нуль-фононные линии с энергией расщепления между основным и возбужденным состоянием, а также крыло фононных повторений с меньшей энергией при релаксации с участием фононов. Для записи поляризационной зависимости использовалось вращение поляризатора. Параметры НФЛ V_{Si} центров представлены в Табл. 1.3., а спектры ФЛ для 4Н-SiC и 6Н-SiC изображены на Рис. 1.4.

1.3.3 Непрерывный оптически детектируемый магнитный резонанс

Основным методом исследования спиновых свойств V_{Si} центров в SiC является оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР). Этот метод проистекает из метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытого Е.К. Завойским в 1944 году в Казани. Суть метода заключается в регистрации резонансного поглощения микроволнового или радиочастотного излучения спиновой системой. Существует два варианта применения этого метода: при развертке магнитного поля с постоянной частотой излучения или развертке самой частоты излучения в разных величинах внешнего магнитного поля.

Метод основан на трех условиях возникновения магнитного резонанса: отличие матричного элемента спинового перехода между определенными спиновыми подуровнями от нуля, наличие разности населенностей между спиновыми подуровнями и совпадение энергии излучения с энергией расщепления спиновых подуровней. При возникновении магнитного резонанса происходит поглощение или излучение мощности излучения в зависимости от разности населенностей подуровней, что можно зарегистрировать либо по мощности

отраженного излучения с помощью сверхвысокочастотного клистрона и диода в случае метода ЭПР, либо по другим динамическим изменениям спиновой системы, например изменению интенсивности ФЛ в случае метода ОДМР.

Так как условия резонанса зависят от расщепления спиновых подуровней, то по их положению можно в подробностях определить устройство спиновой системы и её зависимость от магнитного поля, температуры, электрического поля и механических напряжений. Для анализа свойств спиновой системы в этом методе используется Спиновый Гамильтониан (1.1), который при решении стационарного уравнения Шредингера даёт систему энергетических уровней (Рис. 1.3).

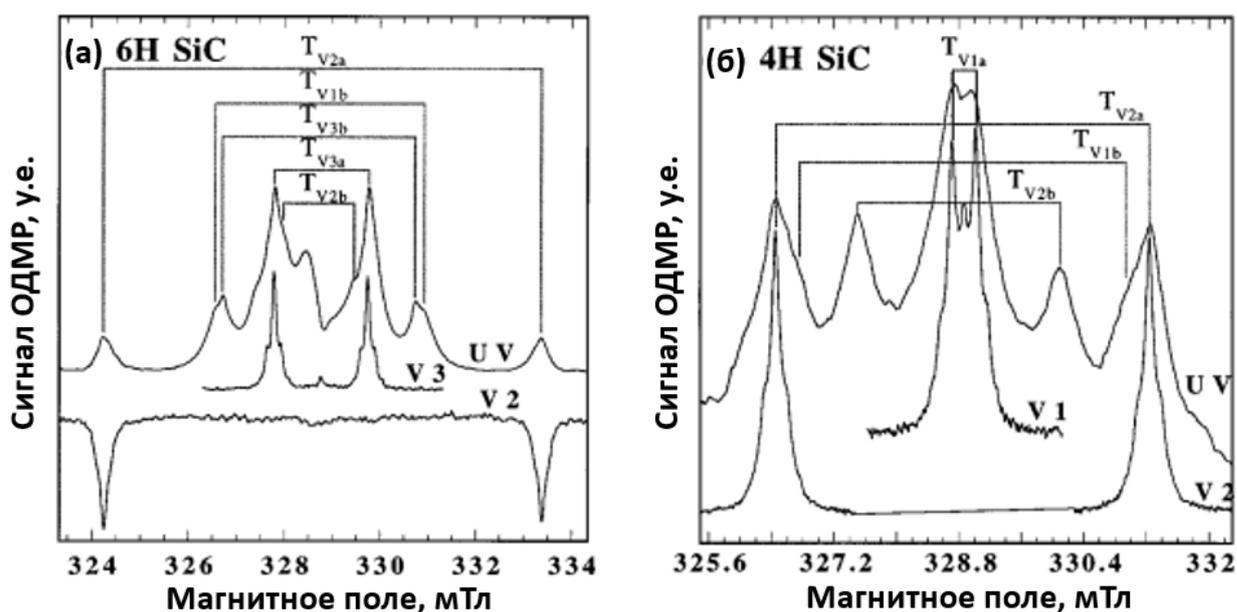


Рис. 1.7. Спектры ОДМР для политипов (а) 6H-SiC и (б) 4H-SiC, сверху спектры с энергией возбуждения больше запрещенной зоны, ниже спектры с селективным возбуждением в НФЛ V_{Si} центров [40].

На Рис. 1.7 изображены спектры ОДМР V_{Si} центров в (а) 6H-SiC и (б) 4H-SiC в X-диапазоне ($\sim 9,22$ ГГц) при комнатной температуре, направление магнитного поля отличается от кристаллической оси c на 10° . Сверху показаны спектры с оптическим возбуждением с энергией больше запрещенной зоны, ниже представлены спектры с селективным возбуждением в НФЛ V_{Si} центров. Спектры состоят из двойных линий, соответствующих спиновым состояниям $S=3/2$ с расщеплением в нулевом поле Δ , линии соответствуют переходам между

спиновыми подуровнями с проекциями спина $m_S = +\frac{1}{2} \leftrightarrow m_S = +\frac{3}{2}$ и $m_S = -\frac{1}{2} \leftrightarrow m_S = -\frac{3}{2}$, как показано на Рис. 1.3. По этим спектрам можно определить величину g-фактора и расщепление в нулевом поле $\Delta = 2D$. Параметры спиновой системы V_{Si} центров представлены в Табл. 1.3.

1.3.4 Импульсный оптически детектируемый магнитный резонанс

Для определения динамических свойств спиновой системы необходимо использовать воздействия, ограниченные во времени. Методом, который позволяет их исследовать, является импульсный ОДМР. Главный предмет исследования - процессы разрушения когерентности и возврата в равновесное состояние в результате воздействия теплового шума окружения [61].

Для осуществления импульсных методов сначала необходимо откалибровать мощность радиочастотного излучения. Для этого проводится запись осцилляций Раби. В данном примере исследуются V_{Si} центры в 6H-SiC, используется лазер мощностью 75 мВт и радиочастотное (РЧ) излучение мощностью 16 Вт. Импульсная последовательность показана на Рис. 1.8 (а). В начале подаётся импульс лазера для инициализации квантового состояния с помощью эффекта оптического выстраивания, затем на протяжении времени τ_R происходит подача РЧ-импульса, в конце подаётся лазерный импульс и собирается сигнал ФЛ. Для получения сигнала происходит усреднение по 500 накоплениям за вычетом эталонного сигнала без подачи РЧ мощности, чтобы затем ещё усреднить 5 раз.

Как известно, для двухуровневой системы, инициализированной в основном состоянии в электромагнитном излучении с энергией кванта соответствующей расщеплению между уровнями, вероятность обнаружить систему в возбужденном состоянии равна $P \sim \sin^2(\omega t/2)$, где ω – частота Раби, а t – время воздействия электромагнитного излучения.

На Рис. 1.8 (б) представлены осцилляции Раби для центров $V1/V3$ и $V2$ для 6H-SiC. Сигнал можно аппроксимировать следующей функцией:

$$S_{RF}(\tau_R) - S_0(\tau_R) = A + B \cos(2\pi\nu_R \tau_R - \varphi) e^{-\frac{\tau_R}{T_2^*}}, \quad (1.2)$$

где $S_{RF}(\tau_R)$ – сигнал, измеренный с РЧ-импульсом длиной τ_R , $S_0(\tau_R)$ – эталонный сигнал без РЧ-импульса. Из этих соображений возникает понятие $\pi = 2\pi\nu_R\tau_R$ и $\frac{\pi}{2} = \pi\nu_R\tau_R$ импульсов, которые соответствуют вероятности обнаружить систему на верхнем энергетическом уровне равную $P = 1$ и $P = 1/2$, соответственно.

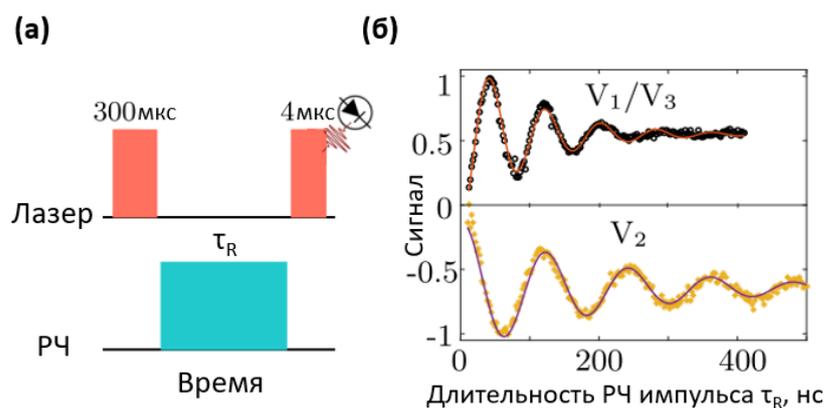


Рис. 1.8. (а) Последовательность импульсов для измерения осцилляций Раби. (б)

Экспериментальные осцилляции Раби для центров V1/V3 и V2. По оси y – нормированное изменение сигнала ФЛ, по оси x – длительность РЧ-импульса τ_R .

Спин-решеточная релаксация – это процесс, при котором населенности спиновой системы релаксируют в равновесное состояние. Это понятие, также известное как продольная релаксация с характерным временем T_1 , вносит свой вклад в процесс потери когерентности. Импульсная последовательность, используемая для измерения времени спин-решеточной релаксации показана на Рис. 1.9 (а). После инициализации состояния лазерным импульсом, система предоставлена сама себе время τ_1 , потом происходит считывание состояния вторым лазерным импульсом со считыванием интенсивности ФЛ. Результат этого эксперимента вычитается из такого же эксперимента, в котором населенности подуровней были инвертированы с помощью π -импульса перед считыванием. Экспериментальный сигнал для V1/V3 и V2 центров в 6H-SiC на Рис. 1.9 (б) был аппроксимирован с помощью функции

$$S_\pi(\tau_1) - S_0(\tau_1) = Ae^{-\tau_1/T_1}, \quad (1.3)$$

где $S_\pi(\tau_1)$ и $S_0(\tau_1)$ – усредненный сигнал, измеренный в процессе эталонной и главной импульсной последовательности, соответственно, для разного времени задержки τ_1 .

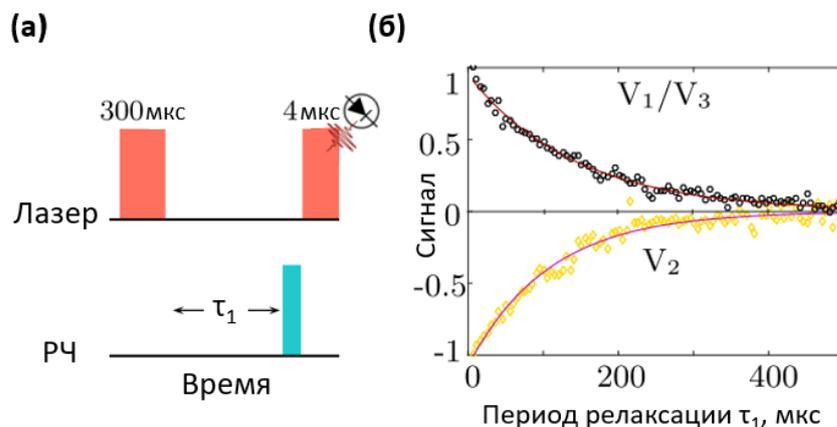


Рис. 1.9. (а) Импульсная последовательность для измерения времени T_1 . Длина импульса указана сверху. (б) Результирующий нормированный сигнал, как функция времени задержки τ_1 , измеренный при комнатной температуре.

Другим важным процессом является разрушению когерентности, которое можно исследовать методом спада свободной индукции. В то время как свободная прецессия спиновой когерентности может быть наблюдаема прямым образом в обычном методе магнитного резонанса ЭПР, с помощью импульсного ОДМР можно преобразовать степень когерентности системы в разность населенностей спиновых подуровней и наблюдать её по оптическому каналу. Для этого используется интерферометрия Рамси [62], где в начале происходит инициализация спинового состояния лазерным импульсом, затем подаётся первый $\frac{\pi}{2}$ РЧ-импульс, переводящий систему в суперпозицию состояний, далее система предоставляется сама себе время τ_f , в конечном итоге подаётся второй $\frac{\pi}{2}$ РЧ-импульс и идёт считывание сигнала ФЛ. В дальнейшем используется разница между двумя экспериментами, где два синхронизированных РЧ-импульса имеют разницу фаз $\varphi_d = \nu_{det}\tau_f$ и $\pi + \varphi_d$, соответственно, чтобы подавить нежелательные сигналы от окружения.

На Рис. 1.10 показаны экспериментальные результаты по измерению спада свободной индукции для центров V1/V3 и V2 для 6H-SiC с частотой дефазировки $\nu_{det} = 40$ МГц и их аппроксимация функцией:

$$S_{x+\varphi_d} - S_{-x+\varphi_d} = A \cos(2\pi\nu_{det}\tau_f + \varphi) e^{-\tau_f/T_2^*}, \quad (1.4)$$

где $S_{x+\varphi_d}$ и $S_{-x+\varphi_d}$ – это средние ФЛ сигналы, измеренные с участием второго РЧ-импульса с фазой $\pm x + \varphi_d$.

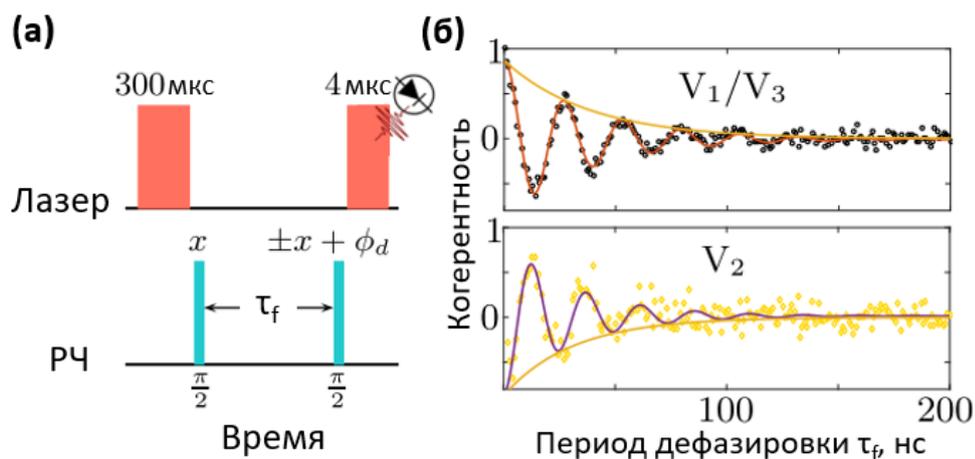


Рис. 1.10. (а) Импульсная последовательность для измерения сигнала спада свободной индукции. (б) Сигнал спада свободной индукции, измеренный в 6H-SiC для центров V1/V3 и V2.

Разрушение когерентности из-за взаимодействий различного типа разделяется на однородное и неоднородное. Они могут быть разделены с помощью экспериментов спинового эхо или Хан-эхо. Время распада Хан-эхо обычно относят к времени спин-спиновой релаксации T_2 .

На Рис. 1.11 изображена импульсная последовательность для измерения релаксации спинового эхо. После инициализирующего лазерного импульса прикладывается $\frac{\pi}{2}$ РЧ-импульс, который приводит систему в смешанное состояние, и она развивается время $\tau_2/2$. Затем прикладывается переориентирующий π РЧ-импульс и происходит вторая пауза со временем $\tau_2/2$. В конце остающаяся степень когерентности преобразуется в населенность системы третьим $\frac{\pi}{2}$ РЧ-импульсом, которая считывается с последним лазерным импульсом. В этой

последовательности импульсов все РЧ-импульсы были направлены по одной оси x , то есть имели одинаковую фазу. В эталонном сигнале последний $\frac{\pi}{2}$ РЧ-импульс был направлен вдоль оси $-x$, то есть отличался по фазе от остальных на π , что меняло знак итоговой разности населенностей. При вычитании сигнала между двумя экспериментами это давало измерение когерентности, независящее от теплового шума. На Рис. 1.11 (б) изображен результирующий сигнал как функция времени дефазировки τ_2 , который аппроксимирован функцией:

$$S_x(\tau_2) - S_{-x}(\tau_2) = Ae^{-\tau_2/T_2}, \quad (1.5)$$

где $S_x(\tau_2)$ и $S_{-x}(\tau_2)$ сигналы, измеренные с РЧ-импульсом $\pm x$.

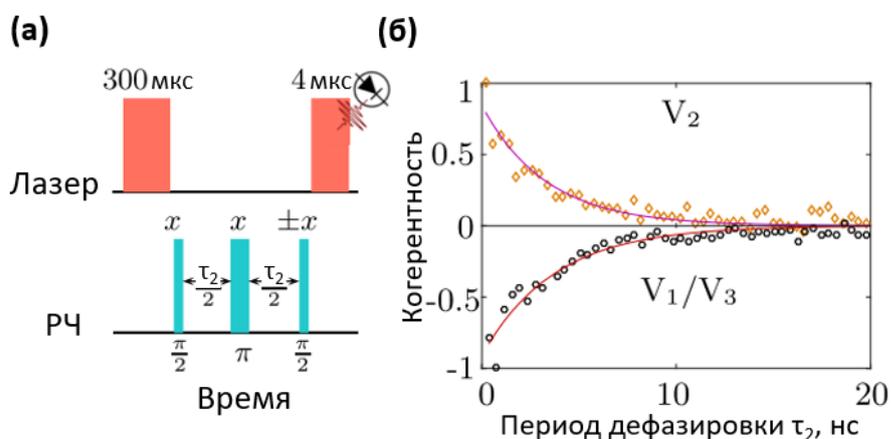


Рис. 1.11. (а) Импульсная последовательность, используемая для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 . (б) Сигнал, измеренный для центров $V1/V3$ и $V2$ как функция времени задержки τ_2 .

Существуют и другие более сложные импульсные методы ОДМР. Однако здесь были изложены основные подходы, которые касаются данного объекта исследования.

1.3.5 Спектроскопия анти-пересечения уровней

Метод спектроскопии анти-пересечения уровней также называется методом ОДМР без приложения радиочастотного или микроволнового излучения. Спектроскопия анти-пересечения представляет собой запись зависимости изменения интенсивности фотолюминесценции объекта от приложенного магнитного поля. Возбуждение осуществляется светом с подходящей длиной

волны. Детектирование изменения люминесценции при этом происходит с помощью синхронного детектора при модулировании магнитного поля на низкой частоте. Основополагающими эффектами в такой схеме детектирования являются эффекты анти-пересечения и кросс-релаксации.

Эффект анти-пересечения уровней может быть проиллюстрирован на графике расщепления уровней V_{Si} центра в магнитном поле (Рис. 1.3). На графике видно, что уровни $m_s = -3/2$ и $m_s = 1/2$, а также уровни $m_s = -3/2$ и $m_s = -1/2$ должны пересекаться при определенных значениях магнитного поля и становиться дважды вырожденными. Однако согласно принципам квантовой механики, при наличии слабого возбуждения эти уровни не пересекаются, а дополнительно расщепляются пропорционально величине возбуждения. Это событие анти-пересечения уровней вносит большой вклад в эффективный выход фотолюминесценции, что представляется в виде резонансного сигнала на спектре анти-пересечения.

При этом одно анти-пересечение, происходящее между уровнями $m_s = -3/2$ и $m_s = 1/2$, является «разрешенным» по спину с точки зрения перехода системы между ними, так как $\Delta m_s = 1$. Анти-пересечение $m_s = -3/2$ и $m_s = -1/2$ является «запрещенным», так как $\Delta m_s = 2$. Величину магнитного поля, соответствующего анти-пересечению, можно вычислить, зная решения спинового Гамильтониана (1.1), описывающего систему подуровней V_{Si} центров. Энергии спиновых подуровней в магнитном поле параллельном кристаллической оси c имеют следующий вид для проекций спина $m_s = -3/2$, $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$:

$$\begin{aligned} E\left(-\frac{3}{2}\right) &= -\frac{3}{2}g\mu_B B + D; \\ E\left(+\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2}g\mu_B B - D; \\ E\left(-\frac{1}{2}\right) &= -\frac{1}{2}g\mu_B B - D. \end{aligned} \tag{1.6}$$

В результате точки анти-пересечения уровней (АПУ) соответствуют величинам внешнего магнитного поля равным для уровней:

$$\begin{aligned}
 m_S = -\frac{3}{2}, m_S = +\frac{1}{2}: \quad B &= \frac{D}{g\mu_B}; \\
 m_S = -\frac{3}{2}, m_S = -\frac{1}{2}: \quad B &= \frac{2D}{g\mu_B}.
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

На Рис. 1.12 показаны спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центра в 4H-SiC, записанные при разных температурах. Резонанс при 1,25 мТл соответствует анти-пересечению уровней основного состояния (АПУОС) между спиновыми подуровнями $m_S = -3/2, m_S = +1/2$ ($\Delta m_S = 2$), то есть АПУОС-2. Более широкий резонанс в вдвое большем магнитном поле 2,5 мТл соответствует АПУ основного состояния между спиновыми подуровнями $m_S = -3/2, m_S = -1/2$ ($\Delta m_S = 1$), то есть АПУОС-1. Положения АПУОС не зависят от температуры.

В дополнение к этому на Рис. 1.12 виден другой резонанс в больших магнитных полях, который соответствует анти-пересечению уровней возбужденного состояния (АПУВС). Из-за того, что расщепление в нулевом поле возбужденного состояния сильно изменяется с температурой, положение резонанса также сдвигается.

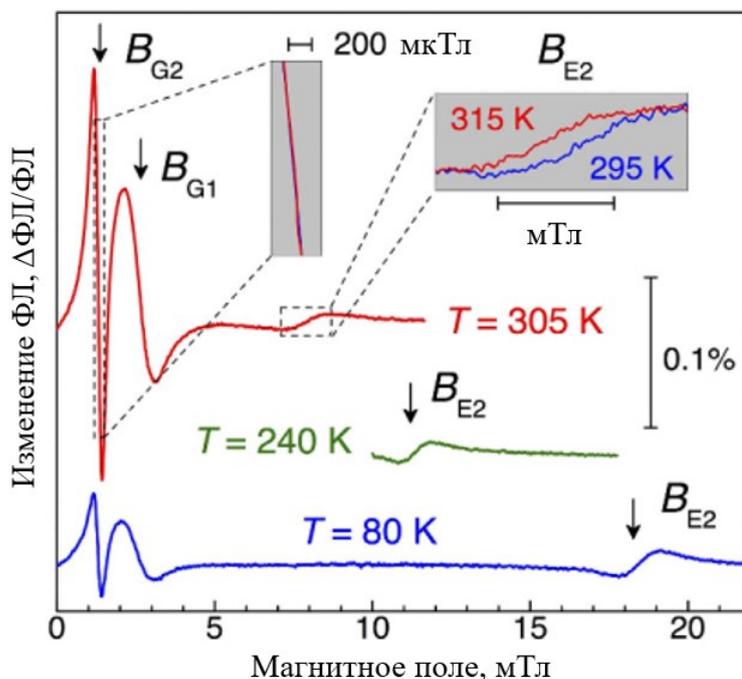


Рис. 1.12. Спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центров в 4H-SiC, записанные при разных температурах [49].

1.4 Экспериментальная установка

На Рис. 1.13 изображена схема сканирующего оптического спектрометра магнитного резонанса. В режиме регистрации спектров КРС и ФЛ оптическое возбуждение происходит при помощи полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью возбуждения около 5 мВт. В режиме регистрации ОДМР возбуждение ФЛ происходит при помощи полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 785$ нм и мощностью возбуждения около 100 мВт. Для регулировки мощности излучения используется нейтральный светофильтр (НД фильтр), лазер вводится в оптическую систему лонг-пасс фильтром. Для фокусировки излучения на образец используется набор объективов с различными числовыми апертурами. Для контроля процесса измерений спектрометр оборудован видеокамерой, получающей часть света от образца. Для сбора излучения от образца используется конфокальная оптическая система с конфокальным объективом, пинхолом и параболическим зеркалом. В конфокальном оптическом режиме с пинхолом 100 мкм система позволяла достигать разрешения в плоскости сканирования по направлениям Z и X в 1 мкм. Для спектрального анализа излучения используется монохроматор с набором отражающих дифракционных решеток, при этом возможно регистрировать весь спектр одновременно с помощью термоэлектрически охлаждаемой камеры с прибором с зарядовой связью (ПЗС) или, выбирая определенным спектральный диапазон, осуществлять регистрацию фотоэлектронным умножителем или лавинным фотодиодом (ФД). Для измерения поляризации фотолюминесценции и выбора подходящей геометрии КРС используется линейный поляризатор с вращающейся подставкой, работающий в видимом и ближнем-инфракрасном диапазоне.

Для манипуляций с образцом используется два варианта установки. Первый вариант включает в себя гелиевый криостат с возможностью регулировки температуры с антенной для подачи радиочастотного излучения, оптическим доступом к образцу и магнитными катушками для развертки и модуляции магнитного поля. Второй вариант включает в себя трехосевой пьезосканер с высоким пространственным разрешением, на который помещается образец,

антенну для подачи радиочастотного излучения и набор магнитных катушек для развертки магнитного поля по двум осям с возможностью амплитудной модуляции магнитного поля.

Для оптического детектирования магнитного резонанса используется антенна с высокочастотным генератором (ВЧГ) и синхронный детектор с низкочастотным генератором (НЧГ) для амплитудной модуляции радиочастоты. Для проведения спектроскопии анти-пересечения уровней используются магнитные катушки, способные разворачивать магнитное поле по двум осям, а также катушки модуляции, подключенные к НЧГ для амплитудной модуляции магнитного поля и синхронного детектирования сигнала анти-пересечения уровней. Управление всеми модулями установки осуществляется с помощью персонального компьютера (ПК).

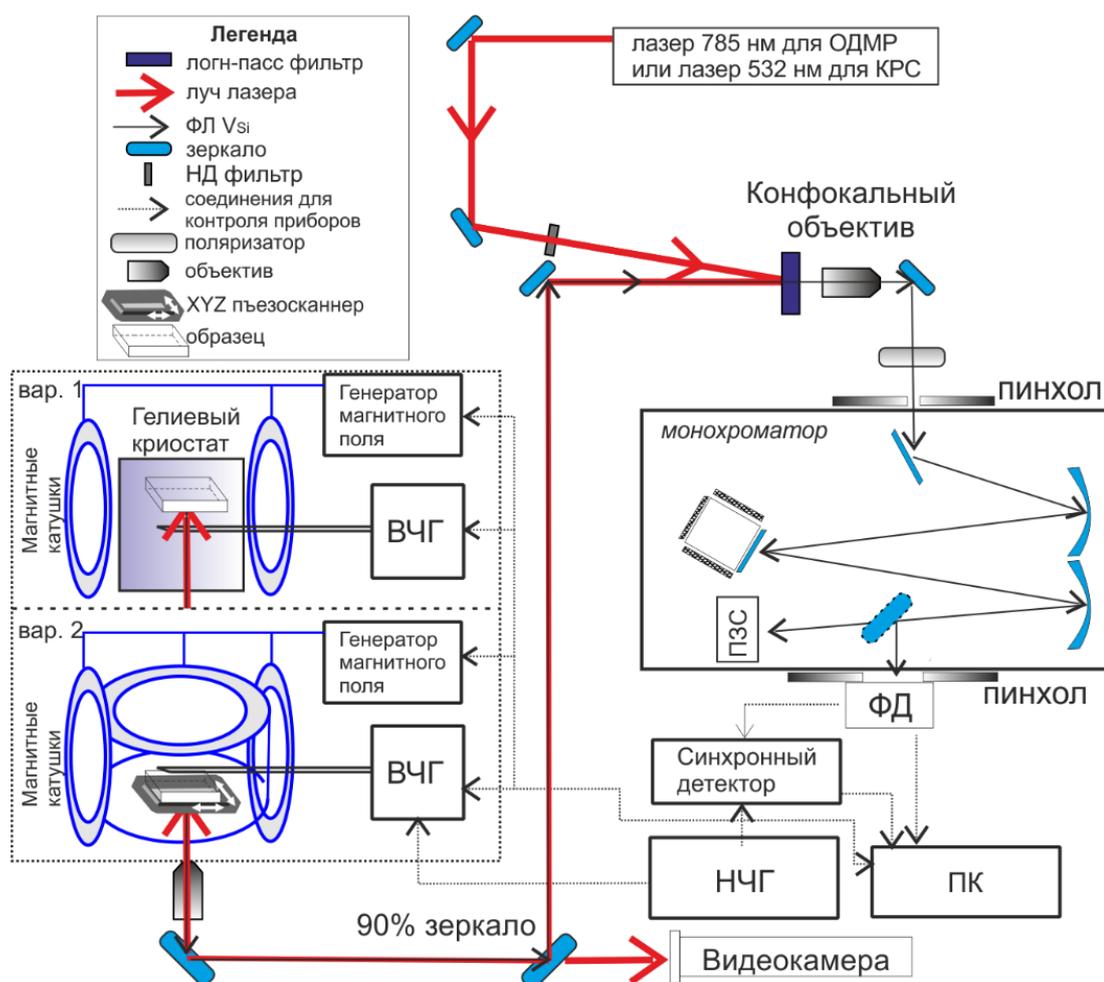


Рис. 1.13. Схема экспериментальной установки для проведения исследований методами КРС, ФЛ, ОДМР и анти-пересечения уровней.

Глава 2. Распределение механических напряжений на гетероинтерфейсе AlN/SiC

Введение

В последние годы исследование широкозонных полупроводниковых гетероструктур (AlN, SiC) с разными показателями преломления представляет интерес для приборов силовой электроники [63] и фотонных кристаллов в ультрафиолетовом спектральном диапазоне [64]. Для таких задач крайне важным является понимание свойств интерфейсов между материалами, выращенными в разных условиях. Метод комбинационного рассеяния света широко используется для неразрушающего анализа таких структур в целях определения величины напряжений и кристаллического качества [65, 66]. Кроме того SiC может являться носителем спиновых кубитов [67], в частности V_{Si} центров [68], которые представляют большой интерес для спинтроники и квантовых технологий [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75].

Параметры таких спиновых кубитов, включая расщепление в нулевом поле и положение НФЛ, проявляют неоднородный разброс значений из-за локальных изменений деформаций кристалла SiC и локального заряда [76, 77, 78, 47, 54]. Так как AlN является сильным пьезоэлектрическим материалом, то с помощью него возможно локально контролировать деформацию на гетероинтерфейсе AlN/SiC, используя электрическое напряжение. Важно отметить, показатель преломления AlN ($n = 2,1$) меньше, чем у SiC ($n = 2,6$). Это потенциально позволяет создавать фотонные резонаторы SiC-на-AlN со сдерживанием света в SiC и, таким образом, усиливать взаимодействие света со спиновыми кубитами.

Для практической реализации вышеупомянутых идей, необходимо создание гетероинтерфейса AlN/SiC высокого качества. В предыдущих исследованиях была проведена спектроскопия КРС слоев AlN, выращенных на подложках SiC, для оптимизации протоколов роста [79]. Толстые гетероструктуры AlN/SiC были исследованы по всей глубине слоя AlN ранее [80]. Однако характеристики SiC близкие к гетероинтерфейсу AlN/SiC до сих пор ещё не были исследованы.

В данной главе будет описано исследование гетероструктур AlN/SiC методом КРС на предмет наличия в них механических напряжений и их распределения. Будет проведён анализ экспериментальных данных и сделаны выводы об источниках возникновения механических напряжений.

2.1 Особенности эксперимента и рост образцов

Чтобы проводить спектроскопию КРС с пространственным разрешением используется экспериментальная установка, описанная в параграфе 1.4. В этой серии экспериментов используется линейно поляризованный лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью $P = 5$ мВт. Лазер фокусируется с помощью 100х объектива с числовой апертурой $NA = 0,9$. В конфокальном оптическом режиме с диафрагмой 100 мкм это позволяет достигать разрешения в плоскости сканирования по направлениям Z и X в 1 мкм. Точный XYZ пьезоэлектрический сканер и XZ механическая подвижка используются для позиционирования образца. Спектры КРС записываются с помощью термоэлектрически охлаждаемой камеры с прибором с зарядовой связью (ПЗС) и монохроматора с дифракционной решеткой с 2400 шт./мм со спектральным разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$ и линейным поляризатором.

Для определения геометрии эксперимента вводится Декартова система координат XYZ . Образец исследуется в геометрии обратного рассеяния с направлением распространения света Y и направлением сбора света \bar{Y} . Кристаллическая ось c параллельна Z , направление поляризации лазера E может быть либо параллельно X , либо Z . Образцы специально не ориентированы в плоскости XY . Таким образом, доступные геометрии КРС для наших экспериментов описываются следующим образом: $Y(X; X)\bar{Y}$, $Y(X; Z)\bar{Y}$, $Y(Z; Z)\bar{Y}$ и $Y(Z; X)\bar{Y}$. Соответствующая геометрия эксперимента, показывающая ориентацию гетероструктуры с кристаллической осью c , осями системы координат XYZ , направлением распространения света Y , направлением сбора света \bar{Y} изображена на Рис. 2.1. Все спектры КРС были получены с накоплением 20 с.

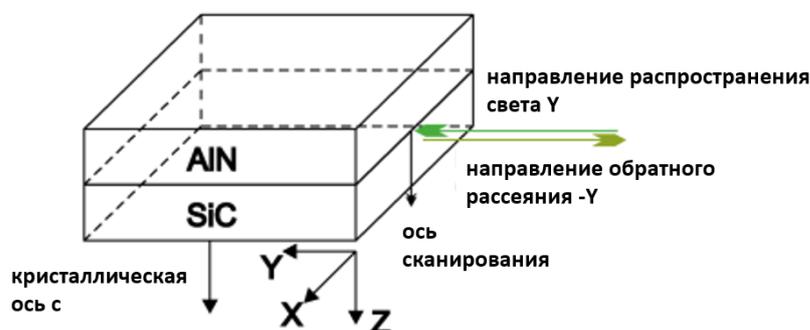


Рис. 2.1. Схема экспериментальной геометрии, показывающая ориентацию образца относительно кристаллической оси c , декартовой системы координат XYZ , направления падения света Y и направления обратного рассеяния $-Y$.

Кристалл AlN был выращен на подложках 4H- и 6H-SiC методом физического осаждения из газовой фазы, а именно сублимационным сендвич методом (SCM) [81, 82]. Температура роста составляла $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, расстояние между источником и подложкой около 3-10 мм, температурный градиент 5 K/мм , давление азота в ростовой камере составляло 0,3-1 атм. С более подробным описанием метода SCM можно ознакомиться в работе [83]. Гетероструктура AlN/4H-SiC характеризуется толщиной слоев AlN и 4H-SiC 228 и 242 мкм, соответственно, гетероструктура AlN/6H-SiC имеет толщину слоев AlN и 6H-SiC 253 и 420 мкм, соответственно.

2.2 Экспериментальные результаты

2.2.1 Исследование слоя 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC методом КРС

Было изучено поведение пиков КРС в 4H-SiC поперёк гетероинтерфейса и по всей глубине слоя 4H-SiC в четырех различных геометриях КРС. Наибольшую важность представлял диапазон поперечных оптических (ТО) фононных мод $760\text{--}810\text{ см}^{-1}$. На Рис. 2.2(а) показаны спектры КРС слоя 4H-SiC, включенного в гетероструктуру 4H-SiC/AlN, для четырех геометрий КРС: $Y(X; X)\bar{Y}$ (черная пунктирная линия с одной точкой), $Y(X; Z)\bar{Y}$ (красная пунктирная линия), $Y(Z; Z)\bar{Y}$ (зеленая пунктирная линия с двумя точками) и $Y(Z; X)\bar{Y}$ (синяя сплошная линия). Есть три фононные моды КРС в диапазоне ТО: $E_2\text{ TO}$ ($x = \frac{1}{2}$), $A_1\text{ TO}$ ($x = 1$), и E_1

ТО ($x = 0$), где E_2 , A_1 и E_1 – симметрия фононной моды в обозначениях Малликена, ТО – поперечно-оптический тип фононов, x – приведенное волновое число фононной моды в базовой зоне Брюллиена [59]. Соответствующие фононные моды показаны для каждого пика КРС. Были получены спектры КРС 4Н-SiC поперёк гетероинтерфейса AlN/4Н-SiC и по всей глубине слоя 4Н-SiC. Была проведена аппроксимация пиков КРС 4Н-SiC в диапазоне ТО функцией Фогта. На Рис. 2.2(б) – 2(г) изображены положения пиков КРС для гетероструктуры AlN/4Н-SiC в четырех геометриях КРС.

Был проведён анализ для фононных мод A_1 ТО ($x = 1$) (Рис. 2.2(б)), E_1 ТО ($x = 0$) (Рис. 2.2(в)) и E_2 ТО ($x = 1/2$) (Рис. 2.2(г)). Значения положений пиков КРС для ненапряженного кристалла 4Н-SiC (Табл. 2.1) были измерены и изображены на Рис. 2.2 (б)-(г) черными пунктирными линиями. Стоит отметить, что поведение пиков КРС 4Н-SiC на Рис. 2.2 (б) и Рис. 2.2 (в) совпадает хорошо в пределах погрешности. Однако небольшое экспериментальное расхождение между положениями пиков КРС для фононной моды E_1 ТО ($x = 0$) приводит к значительной ошибке порядка 100 МПа при определении компоненты тензора напряжений $\sigma_{in-plane}$, которая была посчитана как описано в параграфе 2.4.

Для дополнительного подтверждения влияния интерфейса AlN/SiC были проведены исследования поведения пиков КРС 4Н-SiC в тонком слое порядка 25 мкм 4Н-SiC в другой гетероструктуре 4Н-SiC/AlN с толщинами слоёв порядка 25/380 мкм в геометрии рассеяния $\Upsilon(\mathbf{X}; \mathbf{X})\bar{\Upsilon}$, результаты представлены на Рис. 2.3. Можно заметить, что при уменьшении слоя SiC на сопоставимом с другими гетероструктурами по толщине слоя AlN, в этом слое достигаются практически максимальные величины сдвигов пиков КРС по всей глубине слоя 4Н-SiC, пик E_2 ТО ($x=1/2$) достигает $777,75 \text{ см}^{-1}$, а пик A_1 ТО ($x=1$) достигает 785 см^{-1} .

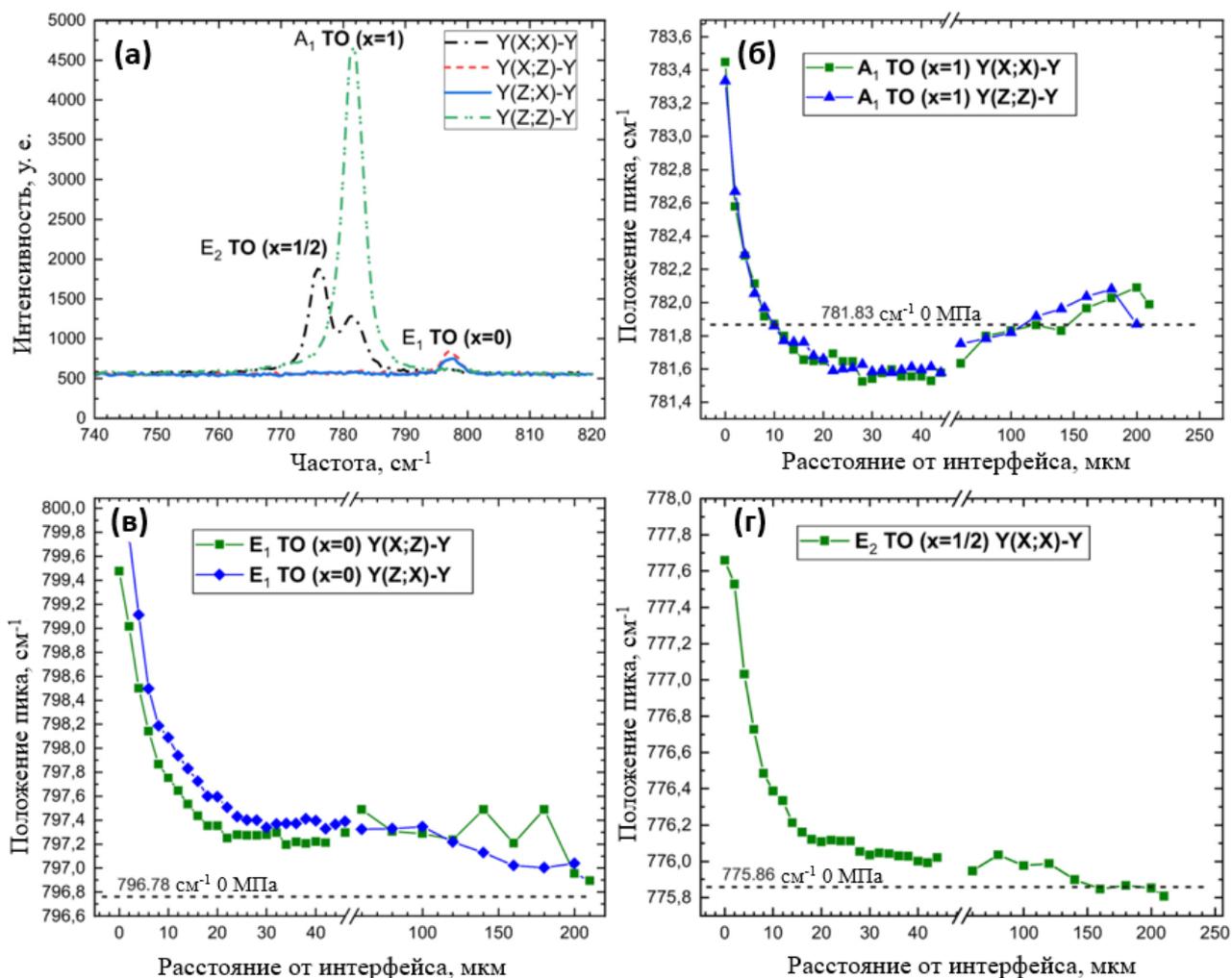


Рис. 2.2. (а) Спектры КРС для 4H-SiC, включенного в гетероструктуру AlN/4H-SiC в четырех геометриях рассеяния КРС изображенных разными цветами. Соответствующие фоновые моды показаны для каждого пика КРС. (б)-(г) Поведение пиков КРС поперёк интерфейса и по всей глубине слоя 4H-SiC для фоновых мод (б) A_1 TO ($x = 1$), (в) E_1 TO ($x = 0$) и (г) E_2 TO ($x = 1/2$).

Таблица 2.1. Фонон-деформационные потенциалы для 4H-SiC [84].

Фононная симметрия	Положение пика, cm^{-1}	$a'_i, \text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$	$b'_i, \text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$
E_2 TO ($x = 1/2$)	775,86	-1,55	-0,74
A_1 TO ($x = 1$)	781,83	-0,46	-2,67
E_1 TO ($x = 0$)	796,78	-2,06	-0,43

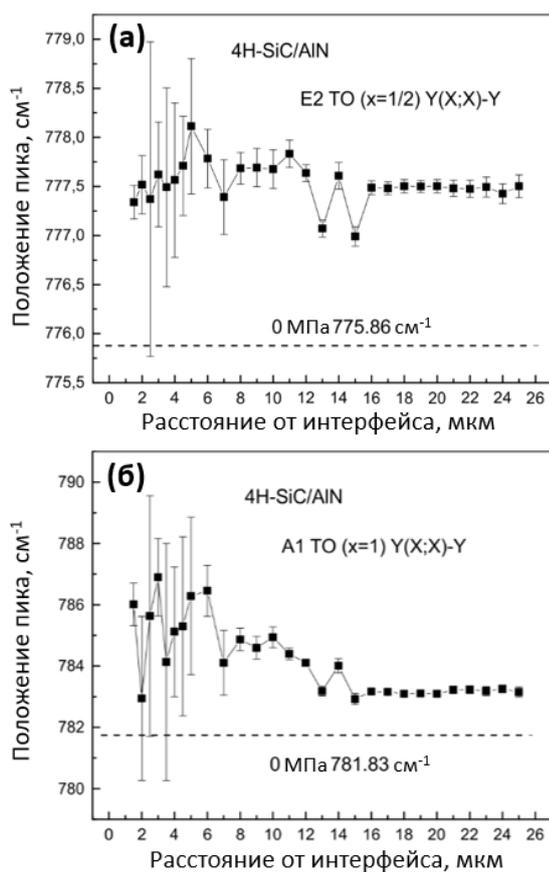


Рис. 2.3. Положение пиков КРС 4H-SiC фоновной моды (а) E_2 TO ($x=1/2$) и (б) A_1 TO ($x=1$) в тонком слое 4H-SiC порядка 25 нм в гетероструктуре 4H-SiC/AlN.

Также приведены дополнительные данные для гетероструктуры AlN/4H-SiC после удаления AlN. После удаления AlN кристаллические напряжения в 4H-SiC оказались меньше пороговой чувствительности используемого метода. На Рис. 2.4 показаны спектры КРС для эталонного образца перед ростом AlN, для гетероструктуры AlN/4H-SiC со стороны поверхности SiC (где напряжения релаксируют) и для гетероструктуры AlN/4H-SiC после удаления AlN со стороны, где был интерфейс, на которых сдвиг пика КРС отсутствует. Это доказывает, что кристаллические напряжения в SiC вызваны непосредственно влиянием интерфейса AlN/SiC.

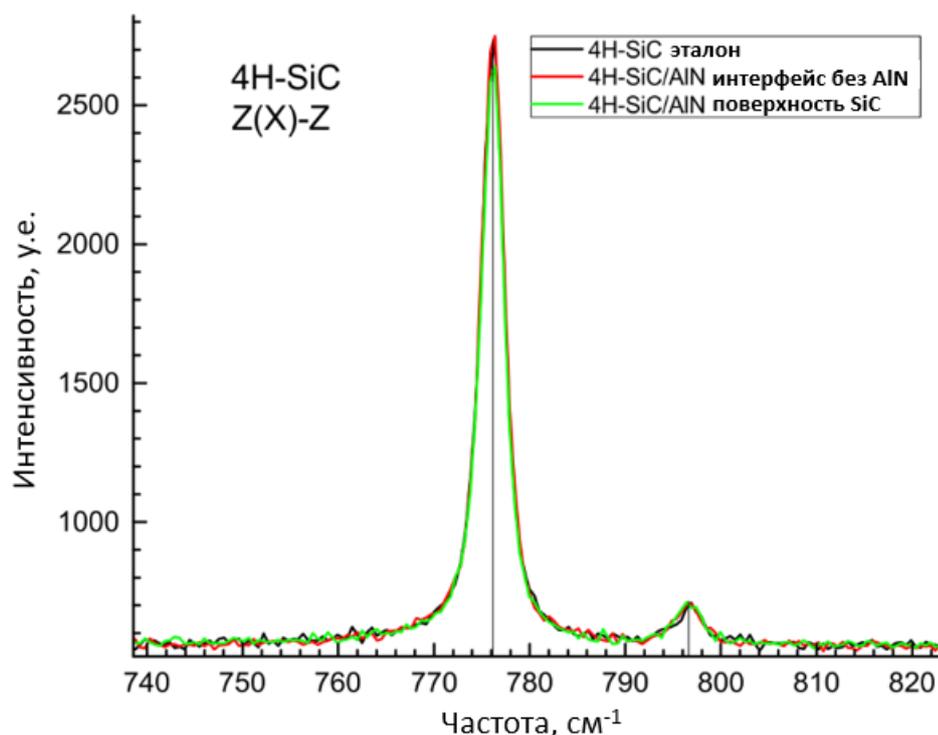


Рис. 2.4. Спектры КРС 4H-SiC для эталонного образца (черным), для гетероструктуры AlN/4H-SiC со стороны поверхности SiC (зеленым) и для гетероструктуры AlN/4H-SiC после удаления AlN со стороны интерфейса (красным).

2.2.2 Исследование слоя 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC методом КРС

В похожем ключе было исследовано поведение пиков КРС в 6H-SiC поперёк гетероинтерфейса AlN/6H-SiC и по всей глубине слоя 6H-SiC в четырех разных геометриях рассеяния. На Рис. 2.5(а) показаны спектры КРС слоя 6H-SiC для четырех геометрий рассеяния: $\Upsilon(\mathbf{X}; \mathbf{X})\bar{\Upsilon}$ (черная пунктирная линия с одной точкой), $\Upsilon(\mathbf{X}; \mathbf{Z})\bar{\Upsilon}$ (красная пунктирная линия), $\Upsilon(\mathbf{Z}; \mathbf{Z})\bar{\Upsilon}$ (синяя пунктирная линия с двумя точками) и $\Upsilon(\mathbf{Z}; \mathbf{X})\bar{\Upsilon}$ (зеленая сплошная линия). Активность разных фононных мод в разных геометриях рассеяния показана в таблице внутри графика, она определяется правилами поляризации КРС для кристаллографической симметрии C_{6v}^4 в 6H-SiC [85]. Наблюдается четыре фононные моды КРС в диапазоне ТО: E_2 ТО ($x = 1$), E_2 ТО ($x = 1/3$), A_1 ТО ($x = 0$) и E_1 ТО ($x = 0$), обозначения такие же, как и в параграфе 2.2.1. Возникает проблема, что пик КРС 788 см^{-1} дважды вырожден

по фоновым модам E_2 TO ($x = 1/3$) и A_1 TO ($x = 0$). Используя работы [86], [87] и правила поляризации КРС для симметрии C_{6v}^4 , можно сделать вывод, что в геометрии рассеяния $Y(X; X)\bar{Y}$ пик КРС 788 см^{-1} включает в себя обе фоновые моды, а в геометрии рассеяния $Y(Z; Z)\bar{Y}$ – только фоновую моду A_1 TO ($x = 0$). Как и для 4H-SiC, значения положений пиков КРС были получены для ненапряженного кристалла 6H-SiC, которые показаны черными пунктирными линиями на Рис. 2.5(б)-(г).

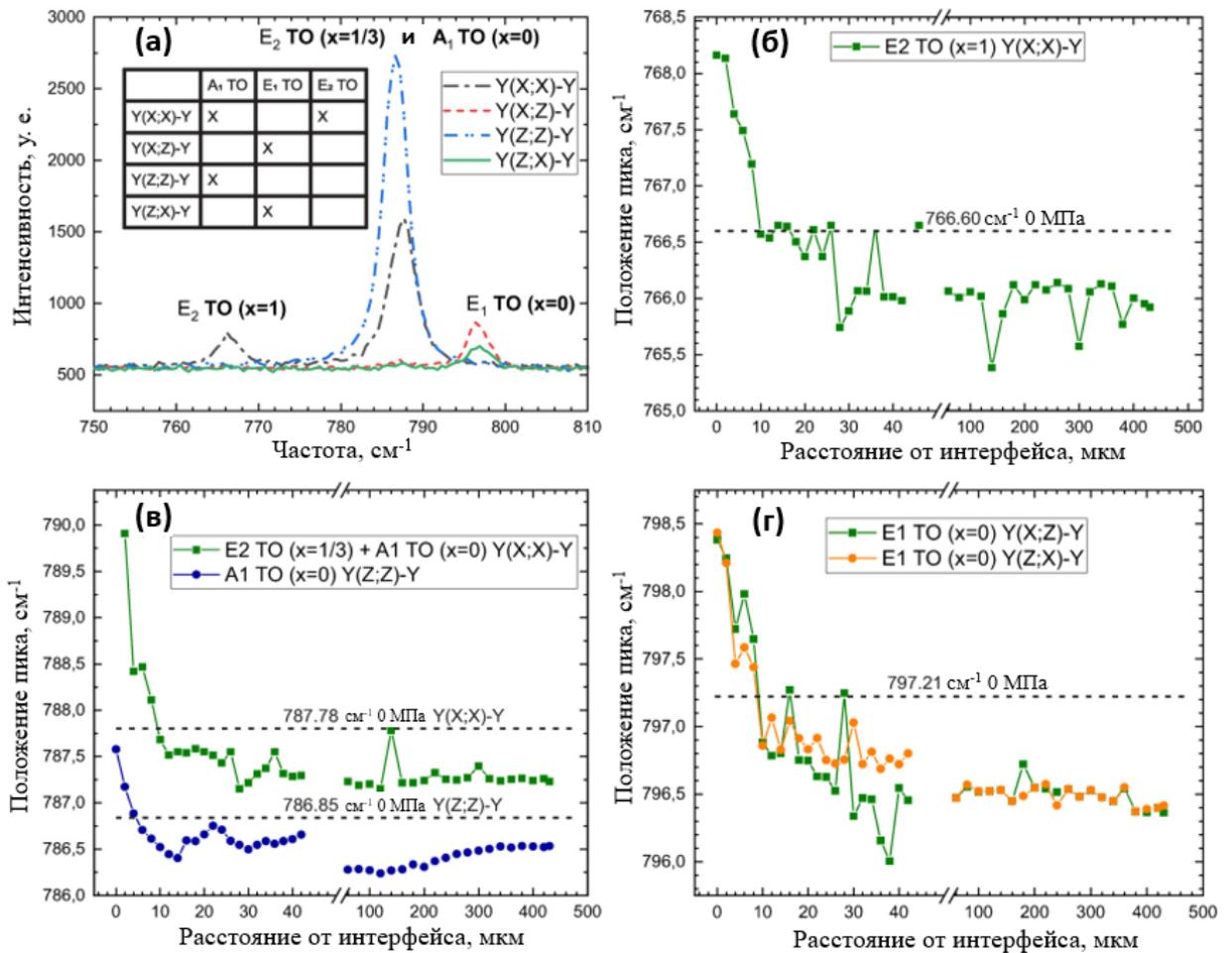


Рис. 2.5. (а) Спектры КРС для 6H-SiC, включенного в гетероструктуру AlN/6H-SiC в четырех геометриях рассеяния КРС. Активность фоновых мод в разных геометриях показана в таблице на вставке. Соответствующие фоновые моды показаны для каждого пика КРС. (б)-(г) Поведение пиков КРС поперёк интерфейса и по всей глубине слоя 6H-SiC для фоновых мод (б) E_2 TO ($x = 1$), (в)

дважды вырожденного 788 см^{-1} пика, состоящего из фононных мод $E_2 \text{ TO}$ ($x = 1/3$) и $A_1 \text{ TO}$ ($x = 0$), и (Γ) $E_1 \text{ TO}$ ($x = 0$).

Также были получены спектры КРС 6H-SiC поперёк гетероинтерфейса и по всей глубине слоя 6H-SiC . Затем была проведена процедура аппроксимации пиков КРС 6H-SiC функцией Фогта. На Рис. 2.5 представлены исследования поведения пиков КРС 6H-SiC в гетероструктуре $\text{AlN}/6\text{H-SiC}$ для четырех геометрий рассеяния (Рис. 2.5 (б)–(г)). В частности, был проведён анализ фононных мод $E_2 \text{ TO}$ ($x = 1$) (Рис. 2.5(б)), дважды вырожденного 788 см^{-1} пика КРС, состоящего из фононных мод $E_2 \text{ TO}$ ($x = 1/3$), $A_1 \text{ TO}$ ($x = 0$) (Рис. 2.5(в)), и $E_1 \text{ TO}$ ($x = 0$) (Рис. 2.5(г)).

2.2.3 Исследование слоя AlN в гетероструктурах AlN/6H-SiC и AlN/4H-SiC методом КРС

Были проведены дополнительные измерения положений пиков КРС фононной моды $E_2 \text{ high AlN}$ в исследуемых гетероструктурах в зависимости от расстояния до интерфейса, а также их полуширины. Результаты измерений представлены на Рис. 2.7. Положения пика смещены по всей глубине слоев AlN в диапазон меньших фононных энергий, что соответствует кристаллическим напряжениям растяжения.

На Рис. 2.6 изображен спектр КРС в слое AlN в геометрии рассеяния $\mathbf{X}(\mathbf{Y})\bar{\mathbf{X}}$. Цветными линиями изображена аппроксимация пиков КРС функцией Фогта для определения их параметров. На Рис. 2.7 представлен анализ положения и полуширины пика КРС фононной моды $E_2 \text{ high}$ в зависимости от расстояния до интерфейса по всей глубине слоя AlN в гетероструктурах $\text{AlN}/4\text{H-SiC}$ и $\text{AlN}/6\text{H-SiC}$.

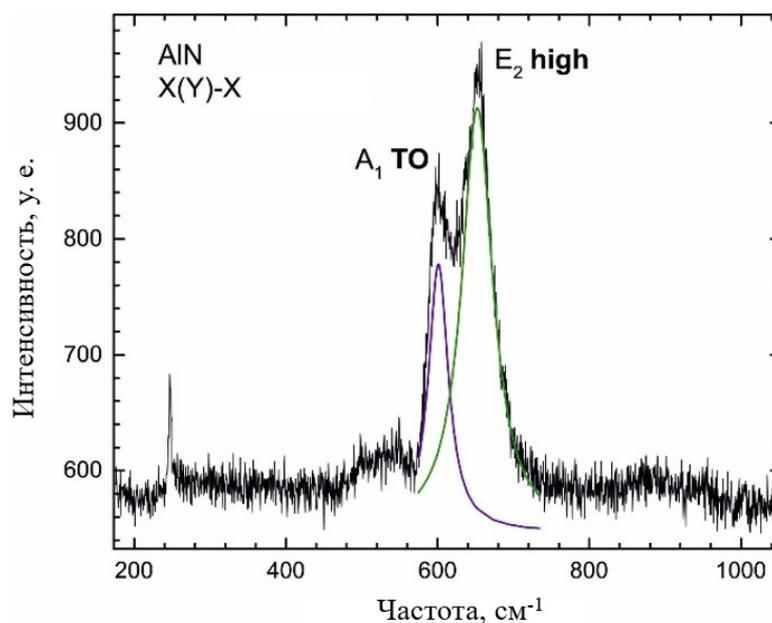


Рис. 2.6. Спектр КРС слоя AlN в гетероструктуре AlN/SiC в геометрии $X(Y)\bar{X}$.

Цветными линиями изображена аппроксимация пиков КРС.

Для интерпретации поведения линий КРС на интерфейсе нужно отметить ряд интересных эффектов, упомянутых далее.

Известно из литературы, что пики КРС AlN при росте на SiC уширены из-за легирования в процессе роста кремнием и углеродом, при этом среднее положение пика смещается в сторону меньшей фононной энергии. Этот эффект ранее был описан в работе [79]. Можно предположить, что это происходит из-за внедрения атомов лигандов в кристаллическую решетку, образования точечных дефектов и деформации кристаллической решетки [88], то есть полуширина пика КРС в AlN зависит от концентрации точечных дефектов.

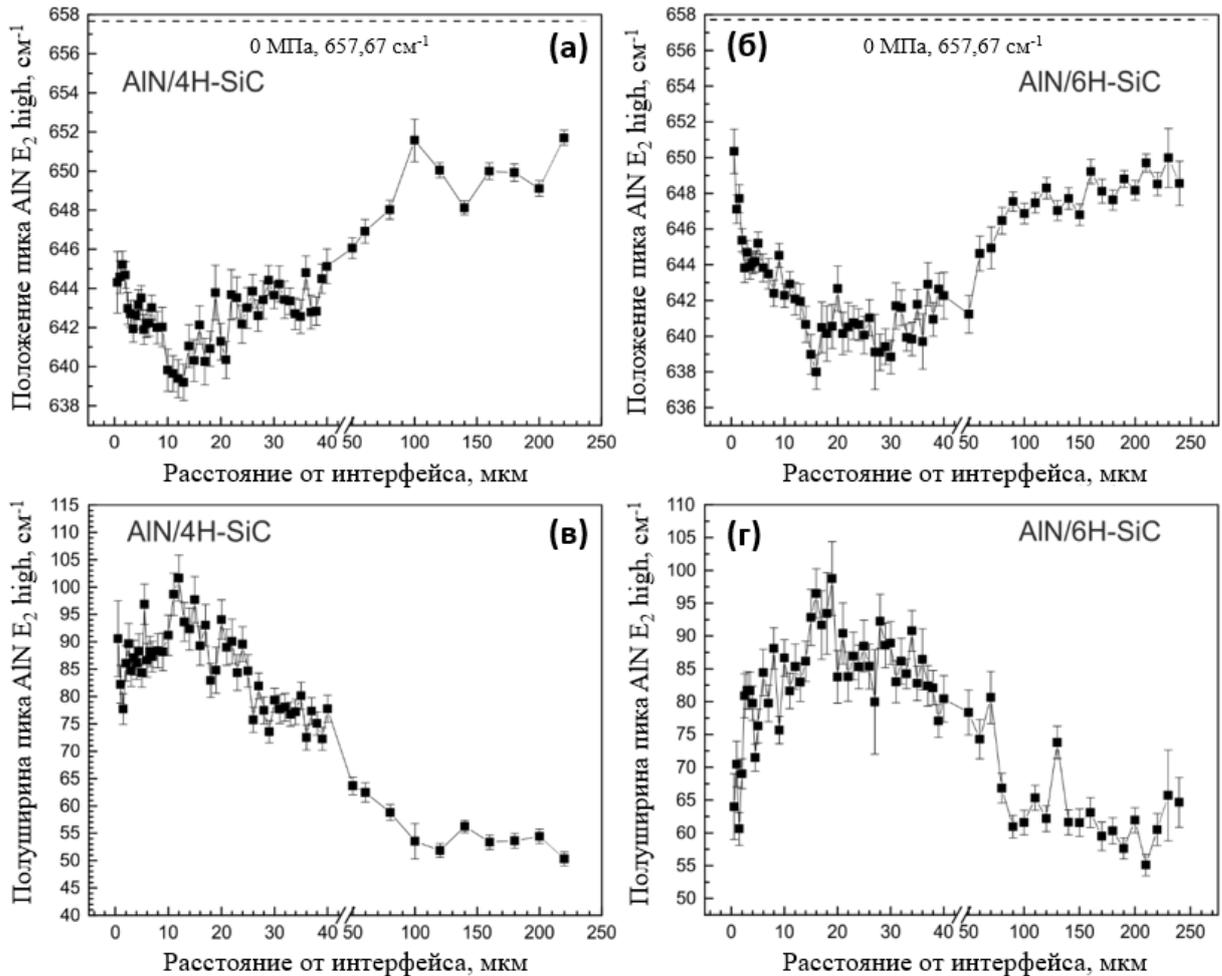


Рис. 2.7. Исследования пиков КРС в слоях AlN в гетероструктурах AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC. Положение пика фоновной моды E_2 high AlN в зависимости от расстояния до интерфейса в гетероструктуре (а) AlN/4H-SiC и (б) AlN/6H-SiC. Величина полуширины пика фоновной моды E_2 high AlN в зависимости от расстояния до интерфейса в гетероструктуре (в) AlN/4H-SiC и (г) AlN/6H-SiC.

По экспериментальным данным на Рис. 2.7 можно заключить, что положение пика КРС фоновной моды E_2 high AlN скоррелировано с его полушириной в зависимости от глубины в гетероструктурах AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC (см. Рис. 2.7 а) с в) и б) с г)). Следовательно можно предположить, что есть два вклада в сдвиг линии КРС в AlN: от концентрации дефектов в AlN и от влияния интерфейса AlN/SiC. В следствие наблюдаемой корреляции положения пика КРС с полушириной следует вывод, что преобладающим фактором в наблюдаемых зависимостях является концентрация дефектов в AlN. В связи с этим, оценивать

вклад деформации на интерфейсе AlN/SiC с помощью метода КРС в AlN не представляется удобным и простым.

Из Рис. 2.7 видно, что концентрация дефектов, которая зависит от полуширины, уменьшается на свободной поверхности AlN, что предсказуемо, так как расстояние от SiC максимально в данной точке, а он является главным источником междоузельных атомов Si и C. Однако ближе к интерфейсу полуширина вновь уменьшается. Это немонотонное поведение можно объяснить ростовым процессом. В начале роста AlN происходит образование буферного слоя толщиной примерно 1 мкм при низкой температуре 1750 °С, затем температура постепенно повышается до 2000 °С. Возможно, концентрация дефектов зависит от температуры роста, и поэтому получается, что полуширина пика КРС и соответственно концентрация дефектов ближе к интерфейсу уменьшается [81].

2.2.4 Исследование интерфейса гетероструктуры AlN/6H-SiC методом СТЭМ и ЭДРС

Чтобы лучше понять свойства интерфейса между AlN и 6H-SiC, была проанализирована гетероструктура AlN/6H-SiC методом сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ), сопряженной с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС). С помощью СТЭМ была установлена локализация интерфейса (Рис. 2.8(а)), а с помощью ЭДРС была получена карта химических элементов с нанометровым разрешением (Рис. 2.8(б)). Хотя интерфейс имеет некоторую степень морфологического несовершенства, видно, что нет никаких признаков твердого раствора AlN и SiC.

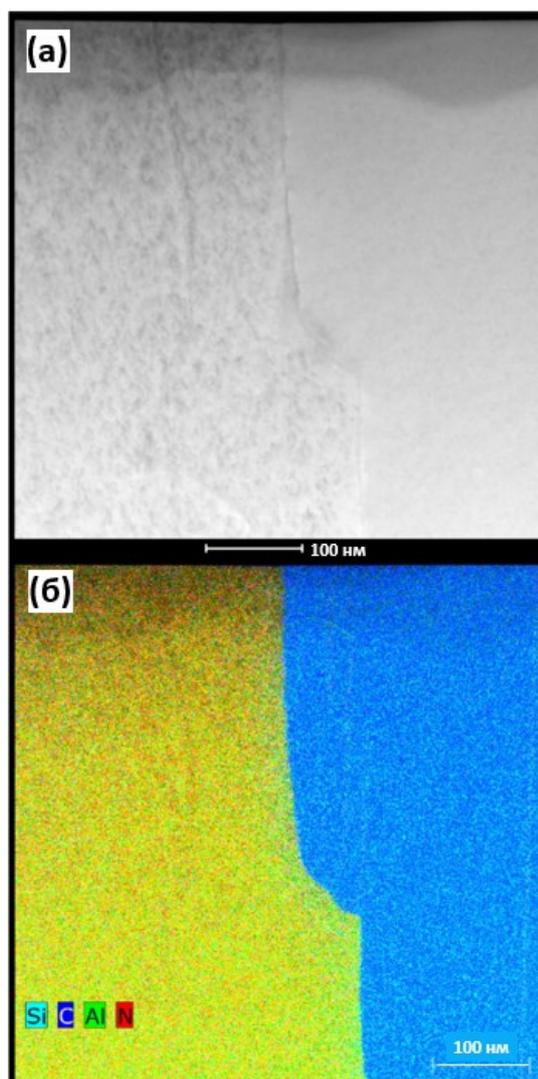


Рис. 2.8. (а) Изображение СТЭМ и (б) карта распределения элементов, раскрашенных разными цветами, полученная методом ЭДРС, для гетероструктуры AlN/6H-SiC.

2.3 Вычисления

2.3.1 Расчёт тензора механических напряжений в 4H-SiC

После того, как были измерены положения пиков КРС в исследуемых гетероструктурах, была проведена оценка величины механических напряжений и получено понимание состояния интерфейса и его качества. Чтобы вычислить распределение механических напряжений, была использована теоретическая информация о модах спектров КРС и положения пиков КРС в ненапряженном кристалле 4H- и 6H-SiC [87, 59]. В анализе недиагональные компоненты напряжений считаются пренебрежимо малыми $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$. Также

предполагается, что напряжения в плоскости с образца однородны по двум осям, то есть $\sigma_{in-plane} = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$. Этот подход повторяет аналогичные допущения при экспериментальном определении фонон-деформационных потенциалов в 4Н-SiC [84]. Следовательно, тензор механических напряжений σ становится диагональным, то есть имеет только три ненулевые компоненты σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yz} . С учетом данных допущений и величины фонон-деформационных потенциалов для 4Н-SiC (Таблица 2.1), считается верной следующая форма сдвигов пиков КРС:

$$\begin{aligned}\Delta w_i &= w_i - w_{0i}, \\ \Delta w_i &= 2a'_i \sigma_{in-plane} + b'_i \sigma_{zz}, \\ \Delta w_j &= 2a'_j \sigma_{in-plane} + b'_j \sigma_{zz},\end{aligned}\tag{2.1}$$

где i, j – наименования разных фононных мод, например, E_2 ТО ($x = 1/2$), A_1 ТО ($x=1$), или E_1 ТО ($x=0$), w_i – положение пика КРС фононной моды i под механическим напряжением, w_{0i} – положение пика КРС фононной моды i в отсутствии механических напряжений, $a'_{i,j}, b'_{i,j}$ – фонон-деформационные потенциалы фононных мод i и j . Имея два уравнения и два неизвестных, можно рассчитать:

$$\begin{aligned}\sigma_{in-plane} &= \frac{\Delta w_i - \frac{b'_i}{b'_j} \Delta w_j}{2a'_i - 2a'_j \frac{b'_i}{b'_j}}, \\ \sigma_{zz} &= \frac{\Delta w_i - \frac{a'_i}{a'_j} \Delta w_j}{b'_i - 2b'_j \frac{a'_i}{a'_j}},\end{aligned}\tag{2.2}$$

Компоненты тензора напряжений в слое 4Н-SiC были вычислены с использованием сдвигов пиков КРС разных фононных мод. Следует отметить, что для более высокой точности вычислений компонентов $\sigma_{in-plane}$ и σ_{zz} были использованы три пары сдвигов пиков КРС: пики фононных мод E_2 ТО ($x = 1/2$) и A_1 ТО ($x=1$), E_1 ТО ($x=0$) в геометрии $Y(X; Z)\bar{Y}$ и A_1 ТО ($x=1$), E_1 ТО ($x=0$) в геометрии $Y(Z; X)\bar{Y}$ и A_1 ТО ($x=1$). Далее было проведено усреднение результатов по трём

точкам и определена ошибка. Результаты представлены на Рис. 2.9(а) для $\sigma_{in-plane}$ (бордовые треугольники), σ_{zz} (оранжевые треугольники) и $-|\sigma|$ (темно синие круги), который был вычислен как

$$-|\sigma| = -\sqrt{tr(\sigma\sigma^T)} = -\sqrt{2\sigma_{in-plane}^2 + \sigma_{zz}^2}. \quad (2.3)$$

На вставке на Рис. 2.9(а) изображены спектры КРС 4Н-SiC со сдвигом положений пиков для точки в глубине и на интерфейсе. Максимальная величина компоненты тензора механических напряжений $\sigma_{in-plane}$ в слое 4Н-SiC около интерфейса составляет около -600 МПа и спадает в e раз на расстоянии 6 мкм от интерфейса, что было получено из аппроксимации экспонентой.

2.3.2 Расчёт механических напряжений в 6Н-SiC

В литературе не представлено полного набора фонон-деформационных потенциалов для 6Н-SiC. Однако, используя коэффициент пропорциональности между положением пика КРС 788 см^{-1} в 6Н-SiC и растягивающим механическим напряжением на кристаллической плоскости $(11\bar{2}0)$ $\sigma_{(11\bar{2}0)}$, полученный в работе [86], была проведена оценка компоненты тензора напряжений $\sigma_{in-plane}$ в гетероструктуре AlN/6Н-SiC. В этой же работе было выдвинуто предположение, что пик КРС фононной моды $E_2 \text{ TO}$ ($x = 1/3$) частично скрыт пиком КРС фононной моды $A_1 \text{ TO}$ ($x=0$), что совпадает с информацией в работах [87] и [85]. Этот коэффициент пропорциональности был использован, чтобы оценить величину механических напряжений $\sigma_{(11\bar{2}0)}$:

$$\begin{aligned} \sigma_{(11\bar{2}0)} &= -0.52\Delta w_{comb}, \\ \Delta w_{comb} &= w_{comb} - w_0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где w_{comb} – положение пика КРС, соответствующего смеси фононных мод $E_2 \text{ TO}$ ($x = 1/3$) и $A_1 \text{ TO}$ ($x=0$) под механическим напряжением, а $w_0 = 787,78 \text{ см}^{-1}$ – это положение пика КРС без механических напряжений, который экспериментально определен для эталонного образца 6Н-SiC. Недиagonальные компоненты тензора механических напряжений $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$ были опущены согласно процедуре из параграфа 2.3.1. Так как константы фонон-

деформационного потенциала для оси Z в литературе отсутствуют, было принято решение пренебречь также компонентой $\sigma_{zz} = 0$, что является основным источником ошибки для оценки. Однако, это обстоятельство не помешало в оценке общей тенденции. Так как величина $\sigma_{(11\bar{2}0)}$ связана с полным механическим напряжением, то есть равна $-|\sigma|$, была вычислена компонента тензора напряжений $\sigma_{in-plane}$ для сравнения с результатами в 4H-SiC, используя уравнение (2.3):

$$\sigma_{in-plane} = \frac{-|\sigma|}{\sqrt{2}} = \frac{\sigma_{(11\bar{2}0)}}{\sqrt{2}} \quad (2.5)$$

Итоговая оценка компоненты тензора напряжений $\sigma_{in-plane}$ изображена на Рис. 2.9(б). На вставке показаны спектры КРС в 6H-SiC, изображающие сдвиг пиков у интерфейса и в глубине. Максимальная величина компоненты тензора механических напряжений $\sigma_{in-plane}$ в слое 6H-SiC около интерфейса составляет около -800 МПа и спадает в e раз на расстоянии примерно 4 мкм от интерфейса, что было вычислено по аппроксимации экспонентой.

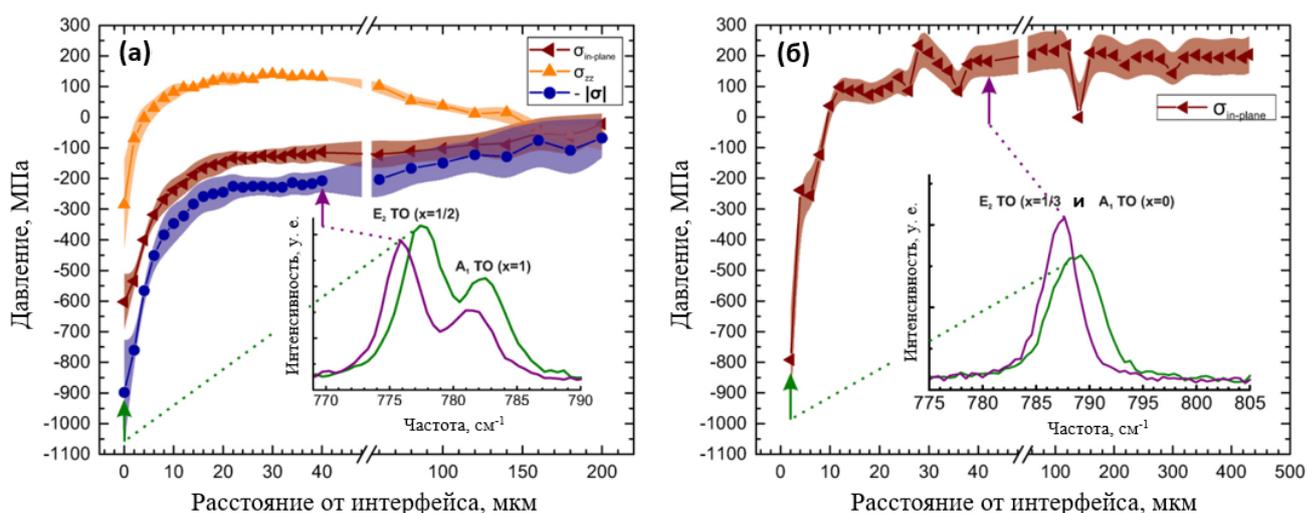


Рис. 2.9. (а) Распределение величины компонент тензора механических напряжений $\sigma_{in-plane}$ (бордовые треугольники), σ_{zz} (оранжевые треугольники) и распределение отрицательного модуля тензора напряжений $-|\sigma|$ (темно синие круги) вдоль всей глубины слоя 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC с диапазонами ошибки, изображенными как закрашенные цвета области на заднем плане. На вставке показаны спектры КРС в слое 4H-SiC у интерфейса и в

глубине. (б) Распределение компоненты тензора механических напряжений $\sigma_{in-plane}$ (бордовые треугольники) вдоль всей глубины слоя 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC с диапазонами ошибки, изображенными как закрашенные светло-бордовым цветом области на заднем плане. На вставке показаны спектры КРС в слое 6H-SiC у интерфейса и в глубине.

2.3.3 Переход от механических напряжений к деформации в 4H-SiC

Для большего удобства в вычислении спиновых и оптических свойств, были преобразованы полученные компоненты тензора механических напряжений в эквивалентные компоненты тензора деформации. В общем, для таких целей необходим тензор упругой податливости \mathbf{S} , однако легко использовать и получить тензор упругих констант \mathbf{C} для SiC, компоненты которого представлены в Таблице 2.2 [89]. Взаимосвязь между тензором напряжений σ и тензором деформации ε , представляющая обобщенный закон Гука, может быть выражена как

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}, \\ \sigma_{xx} &= C_{11}\varepsilon_{xx}C_{12}\varepsilon_{yy}C_{13}\varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{yy} &= C_{12}\varepsilon_{xx}C_{11}\varepsilon_{yy}C_{13}\varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{zz} &= C_{13}\varepsilon_{xx}C_{13}\varepsilon_{yy}C_{33}\varepsilon_{zz}.\end{aligned}\tag{2.6}$$

Чтобы провести преобразование напряжений в деформацию, нужно принять во внимание несколько факторов. Как и тензор напряжений σ в нашей системе, тензор деформации ε имеет только три ненулевые компоненты, ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} . Также, учитывая, что $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{in-plane}$, соответственно $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{in-plane}$, и взаимосвязь трансформируется в

$$\begin{aligned}\sigma_{in-plane} &= (C_{11} + C_{12})\varepsilon_{in-plane} + C_{13}\varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{zz} &= 2C_{13}\varepsilon_{in-plane} + C_{33}\varepsilon_{zz},\end{aligned}\tag{2.7}$$

Выводя $\varepsilon_{in-plane}$ и ε_{zz} из уравнения (2.7), были получены компоненты $\boldsymbol{\varepsilon}$,

$$\begin{aligned}\varepsilon_{in-plane} &= \frac{C_{33}\sigma_{in-plane} - C_{13}\sigma_{zz}}{C_{11}C_{33} + C_{12}C_{33} - 2C_{13}^2}, \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{2C_{13}\sigma_{in-plane} - (C_{11} + C_{12})\sigma_{zz}}{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Таблица 2.2. Эластические константы (в ГПа) 6Н- и 4Н-SiC при комнатной температуре [89].

Компоненты тензора С	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}
	501±4	553±4	163±4	111±5	52±9

Используя тензор эластических констант C из таблицы 2.2 и компоненты тензора напряжений для слоя 4Н-SiC в гетероструктуре AlN/4Н-SiC из Рис. 2.9(a), были вычислены $\varepsilon_{in-plane}$ и ε_{zz} .

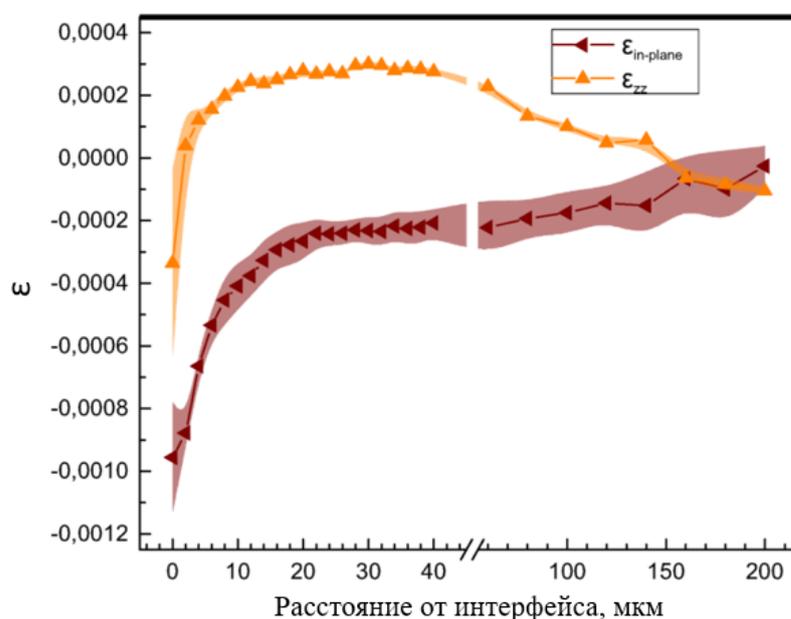


Рис. 2.10. Эволюция компонент тензора деформации $\varepsilon_{in-plane} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ (бордовые треугольники) и ε_{zz} (оранжевые треугольники) с расстоянием от интерфейса AlN/4Н-SiC в слое 4Н-SiC, вычисленные по компонентам тензора механических напряжений.

Результаты этих вычислений представлены на Рис. 2.10 для компонент тензора деформаций $\varepsilon_{in-plane}$ (бордовые треугольники) и ε_{zz} (оранжевые треугольники) вместе с диапазонами ошибки, изображенными цветными областями на заднем фоне.

2.4 Обсуждение

Предполагается, что главным фактором, который приводит к образованию механических напряжений на гетероинтерфейсе AlN/SiC, является разница коэффициентов термического расширения между AlN и SiC. В свою очередь влияние на напряжения со стороны поверхности SiC считается незначительным в силу следующих причин. Во-первых, во время ростового процесса поверхность SiC вытравливается и поврежденный приповерхностный слой, в котором могли образовываться постоянные дефекты, уничтожается. Во-вторых, исследование подложки SiC перед ростом AlN показало отсутствие сдвигов пиков КРС у поверхности. Слой AlN выращивается на подложке SiC при 2000 °C, и кристалл остается ненапряженным во время ростового процесса. Когда образцы охлаждаются от температуры роста до комнатной, кристалл AlN сжимается сильнее, чем кристалл SiC. Для обоих исследуемых политипов SiC изменение в параметре решетки a в плоскости интерфейса меньше, чем для AlN (см. Таблицу 2.3). В результате, кристалл SiC оказывается сжат на гетероинтерфейсе по отношению к ненапряженному кристаллу SiC. В свою очередь, это не позволяет кристаллу AlN сжаться до равновесного значения как для ненапряженного кристалла AlN, и кристалл AlN оказывается растянут на гетероинтерфейсе. Последнее трудно подтвердить с помощью только спектроскопии КРС, так как кристалл AlN в процессе роста приобретает большое количество неоднородностей и включений [79]. Растягивающее механическое напряжение похожего порядка наблюдается в буферных слоях AlN на SiC [90]. Механизм термического сжатия в гетероструктурах AlN/SiC ранее был описан с помощью исследования фононных мод КРС вдали от интерфейса [91]. Таким образом, детальное исследование распределения деформаций в AlN выходит за рамки данного исследования, так как внимание было сосредоточено на SiC. Было обнаружено, что величина механических напряжений и их характерная длина релаксации в SiC изменяется в зависимости от относительной толщины SiC и AlN. Характерная длина релаксации напряжений составляет примерно 6 мкм для гетероструктуры AlN/4H-SiC и примерно 4 мкм для гетероструктуры AlN/6H-SiC.

Таблица 2.3. Параметр кристаллической решетки a для температуры роста и комнатной, рассчитанный для 6H-SiC [92], 4H-SiC [93] и AlN [94].

T, K	4H-SiC a (Å)	6H-SiC a (Å)	AlN a (Å)
300	3,083	3,084	3,115
2100	3,109	3,111	3,157

Следует отметить, что деформация в решетке 4H-SiC достигает максимума на гетероинтерфейсе с величиной около $\varepsilon_{in-plane} = -0,001$ (согласно Рис. 2.10), что соответствует изменению параметра решетки на $\Delta a_{hetero} = -0,003$ Å. Когда гетероструктура охлаждается, равновесный параметр решетки уменьшается на 0,026 Å для 4H-SiC и на 0,042 Å для AlN (см. Таблицу 2.3). Таким образом, элементарная ячейка AlN должна сжаться на $\Delta a_{thermal} = -0,015$ Å больше, чем элементарная ячейка SiC в плоскости интерфейса при охлаждении. То есть реальное сжатие кристаллической решетки 4H-SiC на гетероинтерфейсе составляет около $\Delta a_{hetero}/\Delta a_{thermal} = 20\%$ по отношению к разнице между ожидаемым идеальным сжатием для AlN и 4H-SiC. Это может объясняться тем, что при охлаждении не все кристаллические связи между AlN и 4H-SiC сохраняются [95].

2.5 Заключение

Были исследованы гетероструктуры AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC методом спектроскопии КРС. Изучено поведение пиков КРС у интерфейса AlN/SiC и по всей глубине слоев SiC. Определена эволюция компонентов тензора механических напряжений в слое 4H-SiC и произведена оценка величины напряжений в плоскости для слоя 6H-SiC. Максимальное значение компоненты тензора напряжений $\sigma_{in-plane}$ лежит в диапазоне от -500 до -700 МПа (Рис. 2.9(а)) для гетероструктуры AlN/4H-SiC и имеет значение около -800 МПа для гетероструктуры AlN/6H-SiC (Рис. 2.9(б)).

Была исследована гетероструктура AlN/4H-SiC с более тонким слоем SiC по отношению к AlN и показано, что величина сдвига пиков КРС и связанные с ними

механические напряжения, а также их релаксация сильно зависит от соотношения толщины слоев AlN и SiC.

Было измерено положение пиков КРС в слое SiC до и после удаления слоя AlN и показано, что после удаления слоя AlN механические напряжения полностью снимаются, что доказывает их происхождение из-за интерфейса гетероструктуры.

Проведенные исследования могут показать качество интерфейсов гетероструктур на основе AlN и SiC, их внутреннюю структуру и поведение. Данные оценки могут предоставить необходимую информацию для приборов силовой электроники на основе AlN/SiC и для создания фотонных кристаллов в ультрафиолетовом диапазоне. Также это демонстрирует применимость метода КРС для измерения механических напряжений в SiC политипов 4Н- и 6Н-. Более того, рассматривается возможность для контроля спиновых кубитов в SiC механическими напряжениями, создаваемыми с помощью пьезоэлектрических свойств кристаллов AlN в составе структур.

Глава 3. Влияние механических напряжений на расщепление спиновых подуровней в SiC

Введение

Вакансионные центры кремния, V_{Si} центры, в объемном и нанокристаллическом карбиде кремния являются перспективными для квантовой обработки информации [96, 97, 67], нанофотоники [98] и сенсорики [99], так как демонстрируют длинные времена когерентности [13], высокий контраст считывания [47, 56] и высокую спектральную стабильность [77], благодаря чему могут представлять основу для реализации квантовых повторителей [72, 74]. Для квантовых сенсоров и телекоммуникаций необходима возможность тонкой настройки спиновых и оптических свойств V_{Si} центров. Самый часто употребляемый подход основан на использовании сдвига Штарка нуль-фононной линии и расщепления в нулевом поле [100, 101, 102].

В данной главе будет экспериментально показано влияние механических напряжений в кристаллах SiC на спиновые свойства V_{Si} центров, а именно на величину расщепления в нулевом поле в основном и возбужденном состояниях, а также будет построена теоретическая модель связи этих параметров.

3.1 Особенности эксперимента и изготовление образцов

Гетероструктуры AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC были выращены сублимационным сэндвич-методом [83]. Подложки 4H-SiC и 6H-SiC выращивались при температуре 2200 °C в атмосфере аргона с давлением в диапазоне 5-50 торр. Скорость роста кристаллов составляла около 100 мкм/ч. Концентрация фоновых примесей, полученная с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), составляла: $N = 7,3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $B = 4,4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $Al = 4,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Перед началом роста AlN подложку SiC полировали и нарезали на пластины. Кристаллы AlN выращивали при следующих параметрах: температура в камере – 2000 °C, расстояние между источником и затравкой в диапазоне – 3-10 мм, температурный градиент – 5 К/мм, давление азота в камере – в диапазоне 0,3–1 атм. Ростовая камера была предварительно нагрета в вакууме до

1600 °С, а затем в атмосфере азота до 1800 °С. Поддержание таких параметров необходимо для избавления от кислорода и формирования тонкого буферного слоя AlN. Главная часть ростового процесса происходила при температуре 2000 °С. Во всех случаях была использована печь с резистивным графитовым нагревателем.

Для создания V_{Si} центров использовалось электронное облучение с энергией 2 МэВ и потоком 10^{18} см⁻², что обеспечило однородное распределение V_{Si} и оптимальное соотношение ОДМР сигнал/шум [83]. После облучения кристаллы были сколоты перпендикулярно ростовой поверхности и вдоль зон дислокаций в AlN. Сколотые поверхности были оптически гладкие, что позволило осуществить конфокальное оптическое сканирование интерфейса AlN/6H-SiC, как схематично показано на Рис. 3.1.

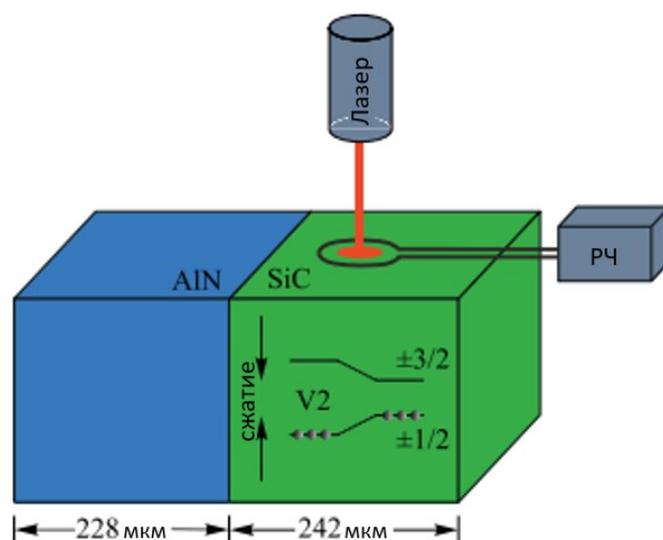


Рис. 3.1. Схематическое представление гетероструктуры AlN/4H-SiC. Упрощенная схема регистрации ОДМР демонстрирует возбуждающий лазер (523 или 785 нм) и генератор радиочастоты (РЧ). На зеленом фоне схематично показаны линии спиновых подуровней V_{Si} (не масштабируемое) в деформированной области SiC (справа от гетерограницы) и недеформированной области SiC (вблизи гетерограницы). Сплошные круги схематично показывают электроны, выстроенные оптически при лазерной накачке

Для измерения спектров КРС, фотolumинесценции и ОДМР при комнатной температуре была использована установка, описанная в параграфе 1.4.

Фокусировка на образец осуществлялась с использованием объектива с $NA = 0.9$ и входным пинхолом 100 мкм, что обеспечивало сбор сигнала из объема менее 5 мкм³. В режиме регистрации спектров КРС и ФЛ оптическое возбуждение происходило при помощи полупроводникового лазера ($\lambda = 532$ нм, мощностью возбуждения около 5 мВт). В режиме регистрации ОДМР возбуждение ФЛ происходило при помощи полупроводникового лазера ($\lambda = 785$ нм, мощностью возбуждения около 100 мВт). Регистрация спектров ОДМР происходила с амплитудной модуляцией радиочастотного излучения. В процессе регистрации ОДМР было скомпенсировано внешнее магнитное поле вдоль оси симметрии V_{Si} (с-оси) до уровня 10 мкТл.

3.2 Экспериментальные результаты

3.2.1 Спектроскопия КРС в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC

Была проанализирована эволюция спектров КРС в 6H-SiC в зависимости от расстояния до гетероинтерфейса AlN/6H-SiC (Рис. 3.2). На рисунке 3.2(а) и 3.2(в) показаны три пика КРС, связанные с фоновными модами E_2 TO, E_2 TO и A_1 TO, и E_1 TO для 6H-SiC [87, 86] на расстоянии 20 мкм и на интерфейсе (ИФ), соответственно. Было извлечено спектральное положение пиков из положения их максимума с усреднением по четырём точкам сбора спектров в пределах 1 мкм вдоль перпендикулярного направления к оси сканирования со спектральным разрешением около 0,2 см⁻¹. Два пика, соответствующие фоновным модам E_2 TO и A_1 TO, с положением около 787 см⁻¹ трудно разрешить, поэтому было принято решение использовать разные геометрии КРС для их разделения как описано в работе [103]. Спектральные сдвиги пиков КРС показаны на Рис. 3.2(б). На расстоянии около 15 мкм от интерфейса пики КРС совпадают со значениями их положений в ненапряженном кристалле. Их положения для наглядности показаны красной и синей огибающими линиями. Сдвиг КРС на гетероинтерфейсе отличается от его значений в объёме, в частности, $\Delta\omega_{E_2} = 2,1$ см⁻¹ для фоновной моды E_2 около 767 см⁻¹ и около 787 см⁻¹, $\Delta\omega_{E_2} = 1,0$ см⁻¹ для моды A_1 около 787 см⁻¹, и $\Delta\omega_{E_1} = 2,4$ см⁻¹ для моды E_1 около 797 см⁻¹.

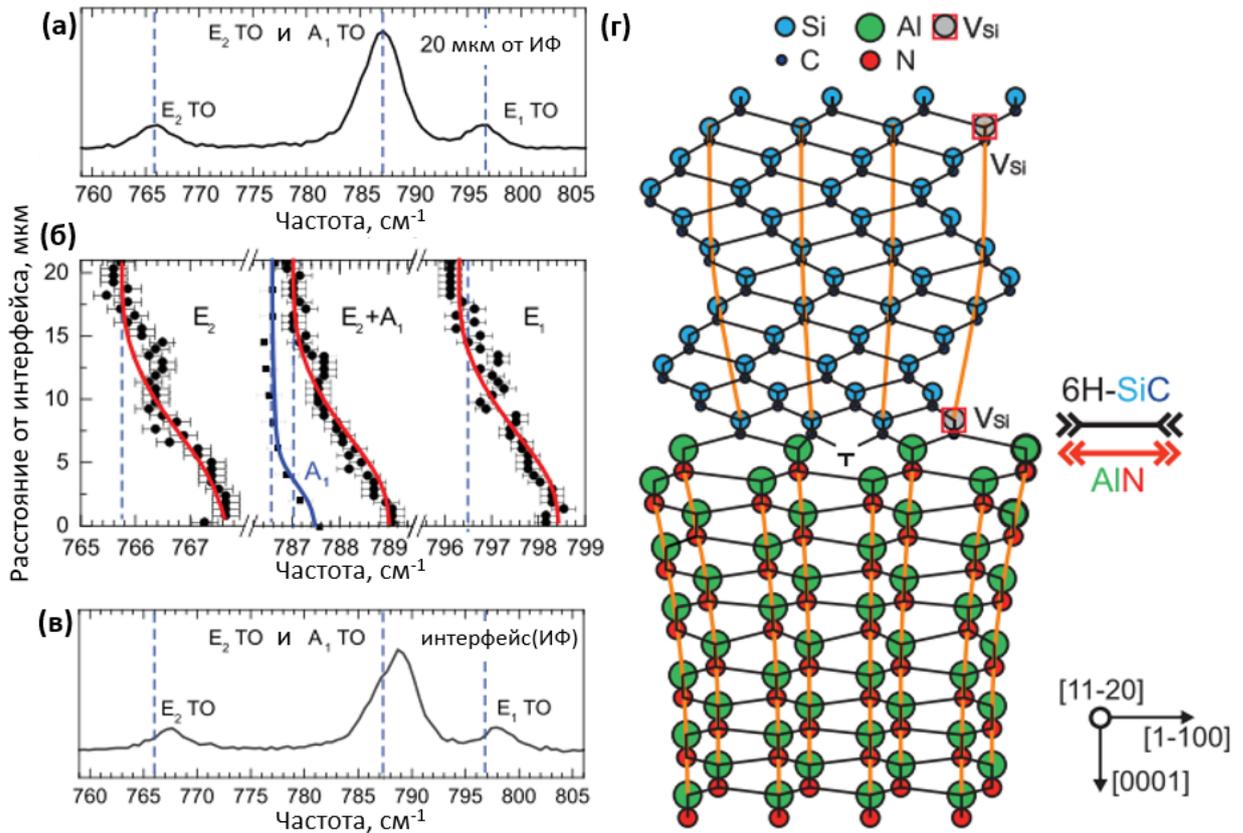


Рис. 3.2. (а) Спектр КРС 6H-SiC на расстоянии 20 мкм от гетероинтерфейса AlN/6H-SiC. (б) Символами показано положение пиков КРС как функция расстояния от гетероинтерфейса. Сплошные красная и синяя линии показывают тренд. Синяя линия соответствует сдвигу пика КРС моды A_1 , полученном в другой оптической поляризации. (в) Спектр КРС 6H-SiC на гетероинтерфейсе AlN/6H-SiC. Вертикальные пунктирные линии показывают положения пиков КРС в ненапряженном 6H-SiC. (г) Схематичное изображение деформации решетки в AlN и 6H-SiC из-за влияния гетероинтерфейса.

Положения пиков КРС на гетероинтерфейсе отличаются от положений в объёме из-за деформации кристалла 6H-SiC в окрестности гетероинтерфейса [103]. Эти деформации характеризуются компонентами напряжений вдоль и перпендикулярно оси c , σ_{\parallel} и σ_{\perp} , соответственно. Спектральный сдвиг моды КРС может быть представлен как $\Delta\omega_i = 2a'_i\sigma_{\perp} + b'_i\sigma_{\parallel}$. Используя значения $a'_{A_1} = -0,46 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, $b'_{A_1} = -2,67 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ и $a'_{E_2} = -1,55 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, $b'_{E_2} = -0,74 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ для фононных мод A_1 и E_2 [84], были рассчитаны компоненты напряжений

$\sigma_{\perp} = -0,64$ ГПа и $\sigma_{\parallel} = -0,15$ ГПа. С помощью эластических констант, определенных в работе [89], были рассчитаны соответствующие значения деформации $u_{\perp} = -1,0 \times 10^{-3}$ и $u_{\parallel} = -0,08 \times 10^{-3}$. Этот результат демонстрирует, что гетероинтерфейс создаёт напряжение по большей части в своей плоскости, то есть $|u_{\perp}| \gg |u_{\parallel}|$, что хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [91]. Кристалл 6H-SiC сжат на гетероинтерфейсе, как схематично показано на Рис. 3.2(г). Более детальный анализ показывает, что напряжения возникают, когда структура охлаждается от температуры роста до комнатной из-за разных коэффициентов термического расширения SiC и AlN [103].

3.2.2 Спектроскопия ОДМР в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC

Зная величины деформации на гетероинтерфейсе, можно анализировать её влияние на спиновые центры. Эффективный спиновый Гамильтониан в присутствии деформаций и в отсутствии внешнего магнитного поля имеет вид [104, 105]:

$$H = D \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right) + \mathcal{E} \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} S_{\alpha} S_{\beta}. \quad (3.1)$$

Здесь D – константа расщепления в нулевом поле, а $u_{\alpha\beta}$ – тензор деформации. Гамильтониан (3.1) описывает деформации в сферическом приближении, когда их эффект на спиновый центр описывается одной константой \mathcal{E} . В случае одноосной деформации вдоль оси \mathbf{z} ($u_{zz} = u_{\parallel}$, $u_{xx} = u_{yy} = u_{\perp}$), с помощью гамильтониана (3.1) можно описать изменение из-за деформаций константы расщепления в нулевом поле:

$$\delta D = \mathcal{E}(u_{\parallel} - u_{\perp}). \quad (3.2)$$

Такое изменение можно напрямую зарегистрировать с помощью метода ОДМР.

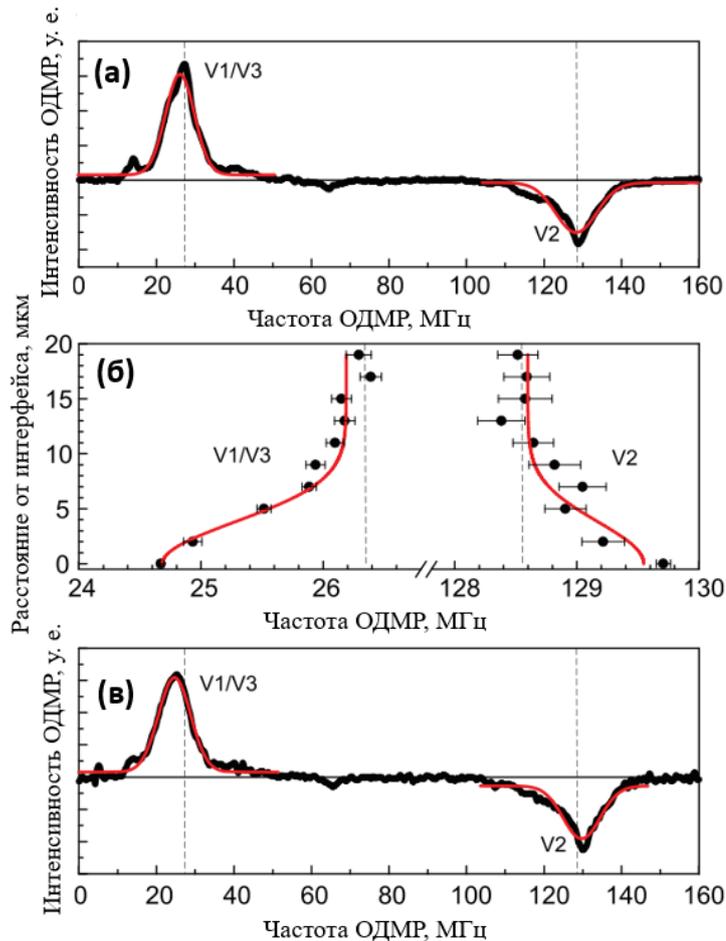


Рис. 3.3. (а) Спектр ОДМР 6H-SiC на расстоянии 20 мкм от гетероинтерфейса AlN/6H-SiC. (б) Символами показаны положения пиков ОДМР как функция расстояния от гетероинтерфейса. Пики ОДМР V1/V3 и V2 сдвинуты на -1,5 и 1,0 МГц, соответственно. Красная линия нарисована для наглядности. (в) Спектр ОДМР 6H-SiC на гетероинтерфейсе AlN/6H-SiC. Вертикальными пунктирными линиями показаны положения пиков ОДМР в ненапряженном кристалле 6H-SiC. Красными линиями в (а) и (в) показаны аппроксимационные функции Гаусса экспериментальные данные.

На Рис. 3.3(а) и 3.3(в) изображены спектры ОДМР, полученные при комнатной температуре на расстоянии 20 мкм от гетероинтерфейса AlN/6H-SiC и прямо на нём, соответственно. Ясно наблюдается два пика, обозначенные как V1/V3 и V2, которые относят к V_{Si} центрам с разным кристаллографическим окружением [106]. Стоит отметить, что хотя пик V1/V3 может быть связан с разными V_{Si} центрами, они не могут быть различены в спектрах ОДМР.

Спектральное положение пика ОДМР в нулевом магнитном поле определяется константой расщепления в нулевом поле $\nu = 2|D|/h$ для соответствующего V_{Si} центра. Чтобы найти положение пиков ОДМР и определить $2|D|$ для каждого V_{Si} центра была проведена аппроксимация функцией Гаусса, как показано на Рис. 3.3(а) и 3.3(в) сплошными линиями. На Рис. 3.3(б) показана величина $2|D|$ для центров $V1/V3$ и $V2$ как функция расстояния от гетероинтерфейса. Также независимо были измерены положения пиков ОДМР для центров $V1/V3$ и $V2$ в ненапряженном кристалле 6H-SiC (т.е. без слоя AlN) в таких же условиях, эти положения показаны вертикальными пунктирными линиями на Рис. 3.3.

На гетероинтерфейсе пик ОДМР $V1/V3$ сдвинут в сторону меньших частот, в то время как пик ОДМР $V2$ сдвинут в сторону высоких частот по сравнению с значениями в ненапряженном кристалле 6H-SiC. Константы расщепления в нулевом поле для этих центров имеют противоположный знак [55] – он отрицательный для $V1/V3$ и положительный для $V2$ (Рис. 3.3).

Учитывая, что кристалл 6H-SiC сжат на гетероинтерфейсе (т.е. компоненты напряжений σ_{\parallel} и σ_{\perp} отрицательные), наблюдаемые сдвиги линий ОДМР соответствуют положительному изменению δD , вызванному деформацией. Используя уравнение (3.2) и значение сдвига ОДМР на гетероинтерфейсе, была определена константа спин-деформационного взаимодействия $E = 0,75$ ГГц/деформация для $V1/V3$ центров и $E = 0,5$ ГГц/деформация для $V2$ центров.

3.2.3 Спектроскопия АПУ в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC

Для дополнительного подтверждения изменения расщепления в нулевом поле спиновых центров в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC на интерфейсе и в глубине была проведена спектроскопия АПУ для основных и возбужденных состояний. Магнитное поле было направлено вдоль оси c , развертка осуществлялась по обе стороны от нуля для более точного определения положения резонансных сигналов. Осуществлялась модуляция магнитного поля с амплитудой 0,05 мТл.

Были зарегистрированы спектры АПУ основных состояний вакансионных центров V3/V1 и V2 в гетероструктуре AlN/6H-SiC на интерфейсе и на расстоянии 20 мкм от интерфейса в слое 6H-SiC, которые изображены на Рис. 3.4 точками черного и красного цветов, соответственно. Была проведена аппроксимация резонансных сигналов первой производной функции Гаусса, которая изображена черной и красной линиями на Рис. 3.4 для спектра АПУ на интерфейсе гетероструктуры и в глубине слоя 6H-SiC, соответственно. Был обнаружен сдвиг резонансных линий при приближении области регистрации спектра к интерфейсу, величина сдвигов показана на Рис. 3.4 у соответствующих им резонансных сигналов.

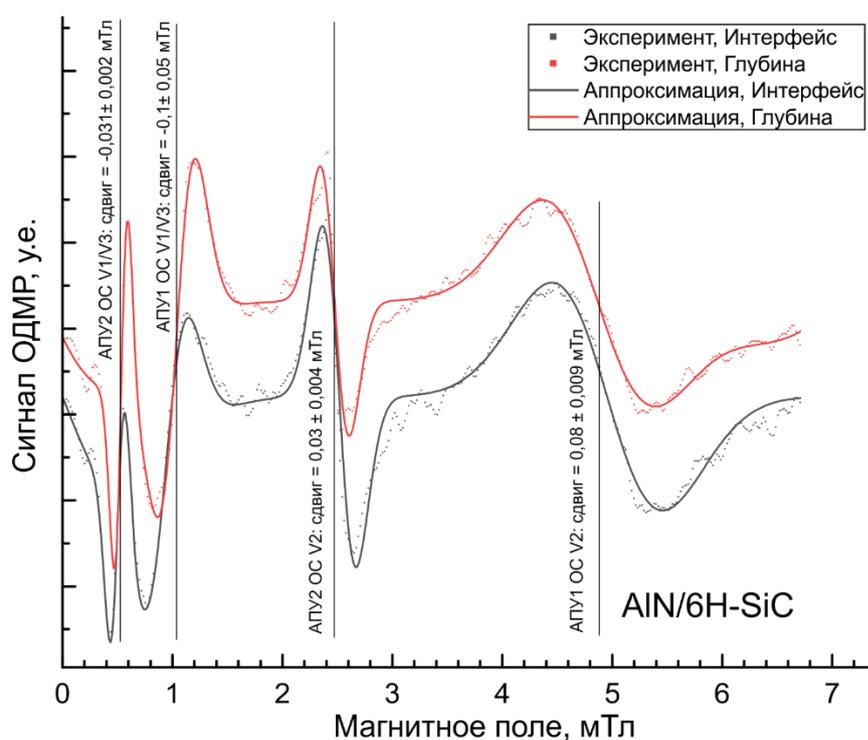


Рис. 3.4. Спектры АПУ основных состояний для слоя 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC в глубине (красным) и на интерфейсе (черным). Приведена аппроксимация спектров линиями соответствующих цветов. Для резонансных линий указано конкретное антипересечение и абсолютная величина сдвига.

Спиновый Гамильтониан, который описывает поведение спиновых подуровней V_{Si} центров во внешнем магнитном поле в присутствии механических напряжений можно представить в виде:

$$H = g\mu_B \mathbf{BS} + D \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right) + \varepsilon \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta. \quad (3.3)$$

Величина магнитного поля, в котором происходит антипересечение уровней определяется выражениями:

$$\begin{aligned} B_{\text{АПУ}2} &= \frac{|D_{\text{эфф}}|}{g\mu_B}, \\ B_{\text{АПУ}1} &= \frac{2|D_{\text{эфф}}|}{g\mu_B}, \\ D_{\text{эфф}} &= D + \delta D. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Отсюда можно установить величину изменения расщепления в нулевом поле из-за механических напряжений по результатам спектроскопии АПУ и сравнить их с результатами ОДМР. Для центра V2 изменение расщепления в нулевом поле составляет $2,0 \pm 0,1$ МГц по данным спектроскопии АПУ и 1 МГц по данным ОДМР спектроскопии. Для центров V1/V3 изменение расщепления в нулевом поле составляет $-2,3 \pm 0,5$ МГц по данным спектроскопии АПУ и $-1,5$ МГц по данным ОДМР спектроскопии. Результаты вычисленных сдвигов представлены в таблице 3.1.

Также впервые были получены спектры АПУ возбужденных состояний вакансионных центров V3/V1 и V2 в гетероструктуре AlN/6H-SiC на интерфейсе и на расстоянии 20 мкм от интерфейса в слое 6H-SiC, которые изображены на Рис. 3.5 точками красного и черного цветов, соответственно. Была проведена аппроксимация резонансных сигналов первой производной функции Гаусса, которая изображена красной и черной линиями на Рис. 3.5 для спектра АПУ на интерфейсе гетероструктуры и в глубине слоя 6H-SiC, соответственно. Был обнаружен сдвиг резонансных линий при приближении области регистрации спектра к интерфейсу, величина сдвигов показана на Рис. 3.4 у соответствующих им резонансных сигналов.

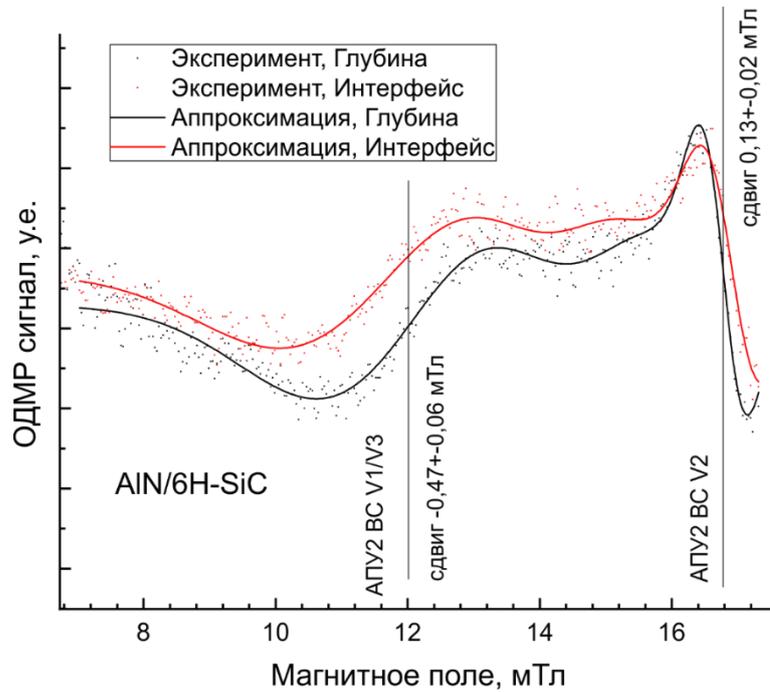


Рис. 3.5. Спектры АПУ возбужденных состояний для слоя 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC в глубине (черным) и на интерфейсе (красным).

Приведена аппроксимация спектров линиями соответствующих цветов. Для резонансных линий указано конкретное антипересечение и абсолютная величина сдвига.

Используя для возбужденных состояний аналогичный спиновый гамильтониан (3.3) и формулы положения сигналов АПУ (3.4), можно установить, что АПУ возбужденного состояния центров V1/V3 испытывает сдвиг в сторону меньших полей, эквивалентный изменению частоты резонанса ОДМР на -13 ± 2 МГц, а АПУ возбужденного состояния центра V2 испытывает сдвиг в сторону больших полей, эквивалентный изменению частоты резонанса ОДМР на $3,6 \pm 0,6$ МГц. Соответствующие значения изображены в таблице 3.2. Это является свидетельством противоположного знака расщепления в нулевом поле данных возбужденных состояний.

Таблица 3.1. Величина сдвига положения АПУ основного состояния V_{Si} центров в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC из-за механических напряжений и связанного с ним изменения расщепления в нулевом поле.

Центр	Антипересечение	Величина сдвига антипересечения, мТл	δD , МГц
V2	АПУОС2	$0,03 \pm 0,002$	$2,0 \pm 0,1$
	АПУОС1	$0,08 \pm 0,009$	
V1/V3	АПУОС2	$-0,031 \pm 0,002$	$-2,3 \pm 0,5$
	АПУОС1	$-0,1 \pm 0,05$	

Таблица 3.2. Величина сдвига положения АПУ возбужденного состояния V_{Si} центров в слое 6H-SiC в гетероструктуре AlN/6H-SiC из-за механических напряжений и связанного с ним изменения расщепления в нулевом поле.

Центр	Антипересечение	Величина сдвига антипересечения, мТл	δD , МГц
V2	АПУВС2	$0,13 \pm 0,02$	$3,6 \pm 0,6$
V1/V3	АПУВС2	$-0,47 \pm 0,06$	-13 ± 2

3.2.4 Спектроскопия КРС в слое 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC

Изменение положения центров резонансов КРС происходит из-за деформации кристалла (сжатие) 4H-SiC вблизи гетероинтерфейса, что схематично показано на Рис. 3.7. Одноосная деформация характеризуется компонентами напряжений вдоль (σ_{\parallel}) и перпендикулярно (σ_{\perp}) оси c . Смещение положения центров резонансов КРС определяется формулой $\Delta w_i = 2a'_i \sigma_{\perp} + b'_i \sigma_{\parallel}$. Используя значения деформационных потенциалов для фоновых мод A_1 ТО и E_2 ТО [84], и константы эластичности [89], был вычислен профиль распределения напряжений и деформаций от 0 до 32 мкм от гетероинтерфейса. Максимальные значения компонент тензора напряжений наблюдаются на гетероинтерфейсе и составляют $\sigma_{\perp} = -0.19$ ГПа и $\sigma_{\parallel} = -0.87$ ГПа. Компоненты тензора деформаций в этой точке равны $u_{\perp} = -0.18 \times 10^{-3}$ и $u_{\parallel} = -1.54 \times 10^{-3}$. Используемая методика расчетов

зависимости деформаций от расстояния до интерфейса была ранее подробно описана в [103].

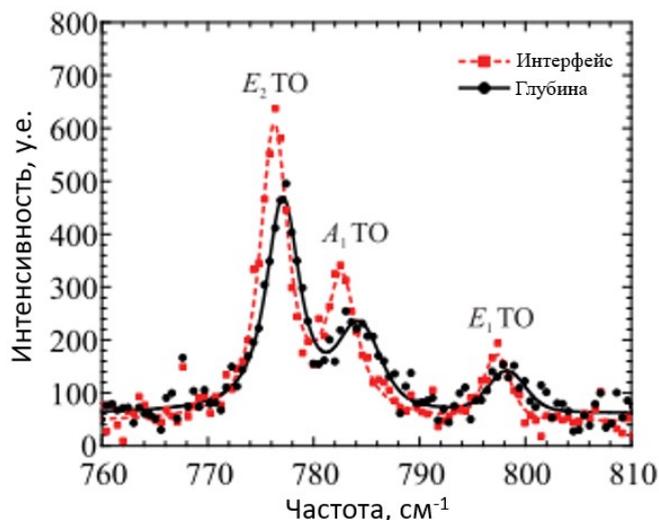


Рис. 3.6. Спектр КРС AlN/4H-SiC: красная линия – вблизи интерфейса, черная линия – на расстоянии 25 мкм от интерфейса. Пики, связанные с E_2 TO, A_1 TO и E_1 TO фоновными модами подписаны.

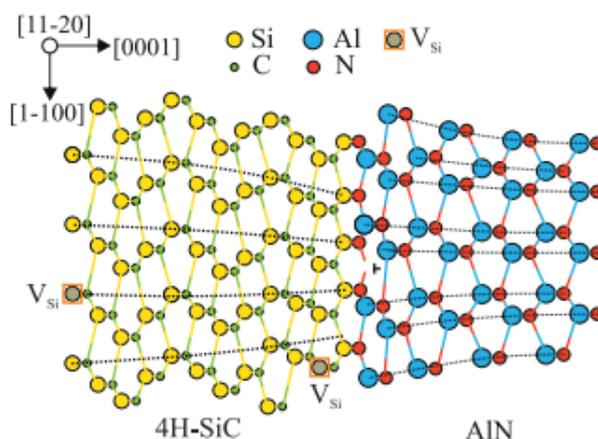


Рис. 3.7. Схематичное изображение деформации решетки в AlN и 4H-SiC из-за изменения напряжений вблизи интерфейса.

3.2.5 Спектроскопия ОДМР в слое 4H-SiC в гетероструктуре AlN/4H-SiC

Рассчитанные по данной методике деформации позволяют проанализировать их влияние на вакансионные центры. Эффективный спиновый Гамильтониан с учетом деформаций при отсутствии внешнего магнитного поля можно представить в виде [104, 105]:

$$H = \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right) \times \left[\Xi \left(u_{zz} - \frac{u_{xx} + u_{yy}}{2} \right) + \Xi' \left(u_{zz} + \frac{u_{xx} + u_{yy}}{2} \right) + D_0 \right], \quad (3.5)$$

где D_0 - параметр тонкой структуры без учета механических напряжений, Ξ и Ξ' - компоненты тензора спин-деформационного взаимодействия, $u_{\alpha\beta}$ - компоненты тензора деформаций. Гамильтониан (3.5) записывается с учетом механических деформаций в одноосном приближении для симметрии $C_{\infty v}$, когда их влияние на вакансионные центры описывается тензором спин-деформационного взаимодействия $\Xi_{\alpha\beta}$ со значимыми компонентами Ξ и Ξ' . В случае одноосной деформации по оси z ($u_{zz} = u_{\parallel}$, $u_{xx} = u_{yy} = u_{\perp}$) расщепление спиновых подуровней V_{Si} в нулевом магнитном поле Δ будет зависеть от компонент тензора напряжений как:

$$\Delta = 2 \left[\Xi(u_{\parallel} - u_{\perp}) + \Xi'(u_{\parallel} + u_{\perp}) + D_0 \right]. \quad (3.6)$$

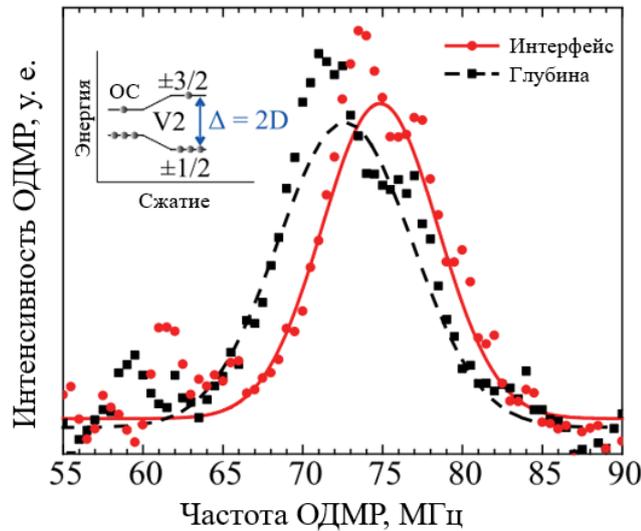


Рис. 3.8. Спектр ОДМР центра V2 в 4H-SiC вблизи гетероинтерфейса. Красная линия – спектр, полученный на гетероинтерфейсе AlN/SiC; черная линия – спектр, полученный на расстоянии 25 мкм от гетероинтерфейса AlN/SiC. Слева на вставке показано расщепление основного состояния спиновых подуровней V_{Si} в нулевом магнитном поле Δ . Регистрация спектров происходит при комнатной температуре.

На рис. 3.8 изображены спектры ОДМР, зарегистрированные при комнатной температуре на гетероинтерфейсе AlN/4H-SiC и на расстоянии 25 мкм от него. Положение резонанса, относящегося к вакансионным центрам V2 [106],

определяется расщеплением спиновых подуровней в нулевом магнитном поле $\nu = |\Delta| / \hbar$. Для определения положения центра ОДМР резонанса была проведена аппроксимация функцией Гаусса.

Вблизи гетероинтерфейса ОДМР резонанс центра V2 сдвигается в область более высоких частот по сравнению с ОДМР резонансом на свободной поверхности 4H-SiC. Используя уравнение (3.6), положение линии ОДМР и значений компонент тензора деформаций, были рассчитаны компоненты тензора спин-деформационного взаимодействия $\Xi = -0.1 \pm 0.25$ ГГц/деформация, $\Xi' = -0.8 \pm 0.15$ ГГц/деформация и $D_0 = 36 \pm 0.15$ МГц. С использованием полученных значений Ξ и Ξ' , были рассчитаны зависимости положения центра резонанса ОДМР (синяя линия на Рис. 3.9). Данная зависимость хорошо согласуется с экспериментально полученным значением резонанса ОДМР (черная пунктирная линия на Рис. 3.9). Расчет положения ОДМР резонанса вычислен с использованием фононных сдвигов, измеренных по спектрам КРС.

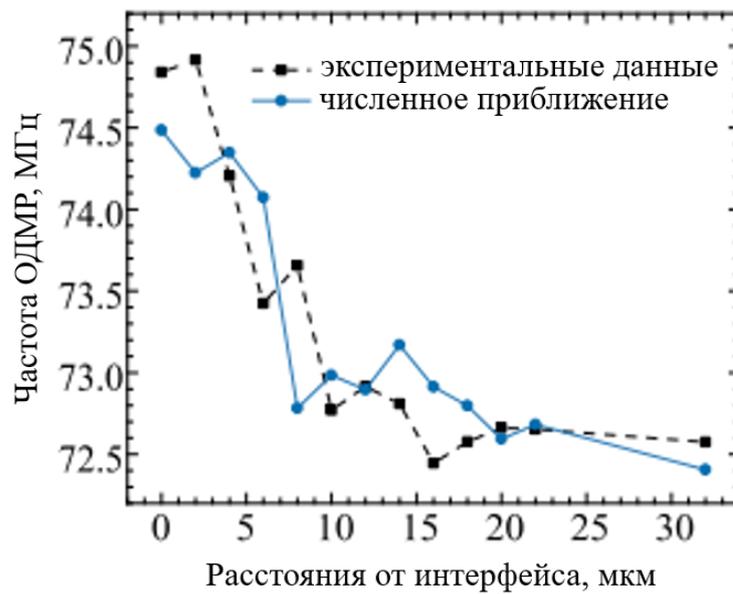


Рис. 3.9. Положение центра резонансной линии ОДМР в зависимости от расстояния до границы раздела. Синей линией обозначен результат расчета с использованием деформаций.

3.3 Обсуждение результатов

В этой главе было продемонстрировано как механические напряжения оказывают влияние на спиновую структуру V_{Si} центров в 4H-SiC и 6H-SiC. Были исследованы спектры КРС в слоях SiC в гетероструктурах AlN/SiC и был определен сдвиг пиков КРС, соответствующий возникновению механических напряжений на интерфейсе. В тех же областях кристалла были исследованы спектры ОДМР V_{Si} центров в слоях SiC гетероструктур. Были обнаружены сдвиги положений пиков ОДМР по мере приближения исследуемой точки к интерфейсу. Также для гетероструктуры AlN/6H-SiC была проведена спектроскопия АПУ и обнаружены сдвиги положений резонансов АПУ для основного и возбужденного состояния V_{Si} центров, которые в части сдвигов основных состояний согласуются со сдвигами положений ОДМР.

С использованием полученных данных были рассчитаны компоненты тензора спин-деформационного взаимодействия. Наблюдаемый сдвиг в ОДМР спектре вызван механическим напряжением, что показывает возможность механического контроля расщепления D между спиновыми уровнями со спином $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ для V_{Si} центров в SiC. Был разработан метод оценки параметра тонкой структуры D по спектрам КРС, что перспективно для расчета спиновых свойств в наночастицах SiC. В свою очередь, такого рода оценка позволит прогнозировать магнитометрические параметры наносенсоров на основе нанокристаллов SiC [107]. В дополнении можно отметить, что, используя пьезоэлектрические свойства AlN на основе гетероструктур AlN/SiC, становится возможным управлять спиновым состоянием V_{Si} центров. Это открытие может указать на возможные механизмы уширения линии ОДМР в ансамблях V_{Si} центров в SiC и на существование набора разных спиновых пакетов [70]. Наблюдаемый сдвиг линий ОДМР, вызванный напряжениями, обозначает возможности для тонкой настройки расщепления в нулевом поле спиновых центров в SiC с использованием пьезоэлектрического эффекта в AlN. Это открывает возможности использования гетероструктур AlN/SiC в квантовых приложениях для создания пьезонастраиваемых спиновых

структур, которые могут служить элементами нанофотоники в области квантовой коммуникации.

Глава 4. Исследование оптических свойств вакансионных центров в 6H-SiC

Введение

Спиновые центры в твердом теле, с которыми можно взаимодействовать по оптическому каналу, рассматриваются как кандидаты для реализации квантовых сетей и фотонных квантовых вычислений [108, 27]. Для практической реализации квантовых повторителей требуется система, обладающая спин-фотонным интерфейсом с высокой квантовой точностью, источником спектрально неразличимых одиночных фотонов и долгоживущей квантовой памятью. Одними из перспективных кандидатов для таких приложений являются III-V полупроводниковые квантовые точки (КТ) [109]. Однако, главными препятствиями для использования КТ на практике является короткое время когерентности и большое неоднородное уширение длины волны излучения от индивидуальной КТ. Другой перспективной материальной платформой являются центры окраски в алмазе. Для двух NV центров в алмазе было реализовано квантовое запутывание на расстоянии 1,3 км [110]. Недостатком такой платформы является сложность масштабирования из-за спектрально нестабильного излучения, которое приводит к крайне низким скоростям создания запутанности.

Поиск других твердотельных платформ для интегральной квантовой фотоники со спиновыми центрами приводит к кандидатуре V_{Si} центров в карбиде кремния. Они демонстрируют привлекательные квантовые характеристики [111, 47], могут использоваться как квантовые эмиттеры [52, 68] и имеют крайне длинное время когерентности [57, 58, 70]. Благодаря этому V_{Si} центры могут быть органично интегрированы в фотонные структуры [112, 113, 74] с налаженным спин-фотонным интерфейсом [114, 77]. Помимо этого были теоретически предложены схемы спин-фотонного запутывания, основывающиеся на тонкой структуре возбужденного состояния и спин-зависимом оптическом переходе в основное состояние [115, 116], которые ещё не были практически реализованы. Для создания спин-фотонных систем на основе V_{Si} центров необходимо знать их оптические свойства.

Наиболее подробно исследованы оптические свойства V_{Si} центров, $V1$ и $V2$ в политипе $4H-SiC$. Установлено, что НФЛ $V1$ центра в спектре низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ) расщепляется на две линии $V1$ и $V1'$, которые ортогонально поляризованы [42, 50]. Дихроичные свойства НФЛ центров $V1/V1'$ и НФЛ $V2$ в $4H-SiC$ в деталях были недавно исследованы в работе [56]. НФЛ $V1$, которая доминирует при низких температурах, и $V2$ НФЛ линейно поляризованы вдоль кристаллической оси c кристалла $4H-SiC$, что означает, что эти центры излучают свет перпендикулярно оси c . Связи с тем, что эпитаксиальные слои SiC для квантовых приложений выращиваются в направлении оси c , это делает сбор света с ростовой поверхности и, соответственно, получение фотонов из планарных фотонных структур менее эффективным. С другой стороны изготовление фотонных структур со стороны эпитаксиального слоя является технологически трудоемким.

Похожий анализ необходимо было провести для V_{Si} центров в $6H-SiC$, чтобы установить их оптические свойства и применимость в квантовых приложениях. В этой главе будут описаны исследования оптических свойств V_{Si} центров с помощью поляризационной оптической спектроскопии и спектроскопии ОДМР.

4.1 Симметрия вакансионных центров в $6H-SiC$

Политип $6H-SiC$ имеет три неэквивалентные Si -позиции в решетке, то есть три V_{Si} центра. Центры $V1/V1'$, $V2$ и $V3$ отличаются по отклонению их от кубической симметрии T_d в сторону тригональной симметрии C_{3v} . Это отклонение может быть охарактеризовано осевым расщеплением Δ_a между квадруплетом 4A_2 и октуплетом 4E возбужденного состояния со спином $3/2$ как показано на Рис. 4.1. Для кубической симметрии $\Delta_a = 0$ и возбужденное состояние является 12-кратным мультиплетом 4F_1 . Для $\Delta_a \neq 0$ мультиплет 4F_1 расщепляется на квадруплет 4A_2 и октуплет 4E с порядком следования, который определяется знаком Δ_a . В зависимости от того, какой мультиплет имеет наименьшую энергию, ФЛ центра поляризована либо параллельно (e_z), либо перпендикулярно (e_x, e_y) оси c как изображено волнистыми стрелками на Рис. 4.1. В сравнении с центрами $V1$ и $V2$, центр $V3$ имеет инвертированную структуру возбужденного состояния, что

определяет его необычное оптическое излучение с обеими компонентами поляризации (e_x, e_y).

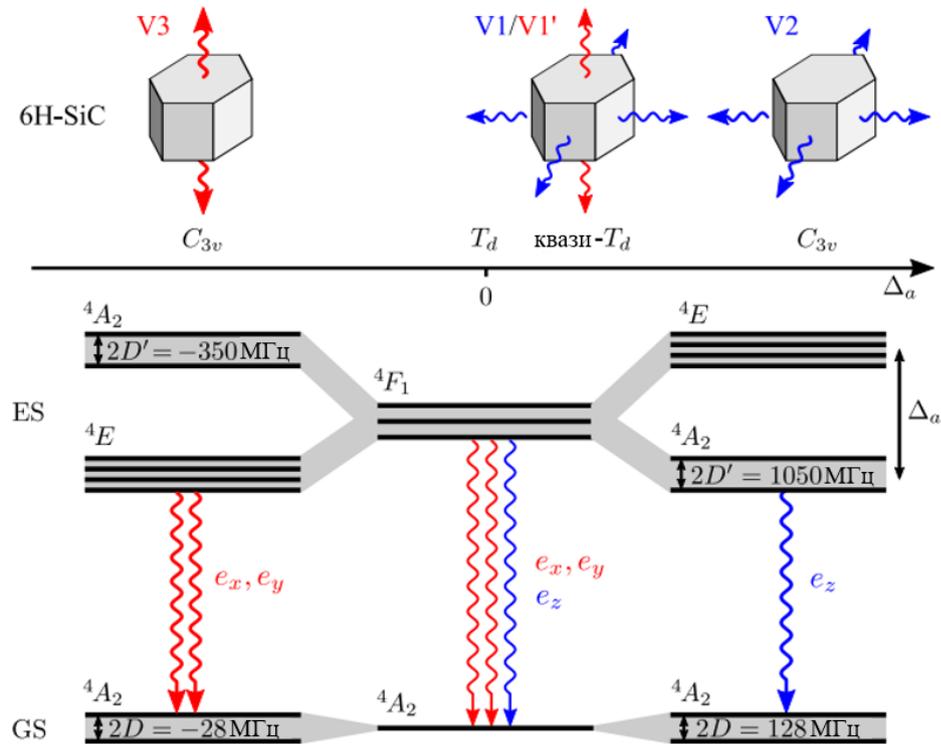


Рис. 4.1. Схема мультиплетов V_{Si} центра в основном (ОС) и возбужденном состоянии (ВС), и поляризованного направленного излучения, связанного со структурой ВС в 6H-SiC. Расщепление в нулевом поле октуплетов ОС и ВС 4A_2 для центров V2 и V3, полученных в эксперименте и описанных в тексте.

4.2 Инвертированная структура возбужденного состояния:

Эксперимент

На первом этапе эксперимента была измерена ориентационная зависимость поляризации V_{Si} центра в 6H-SiC при комнатной температуре (Рис. 4.2). ФЛ собранная с грани кристалла n, то есть вдоль оси c , является неполяризованной (Рис. 4.2(a)). В отличие от этого, ФЛ собранная с грани кристалла m, то есть перпендикулярно оси c , является частично поляризованной вдоль оси c (Рис. 4.2(б)). При комнатной температуре излучение от разных V_{Si} центров накладывается спектрально и становится невозможно его различить. Чтобы разделить спектральные вклады от разных V_{Si} центров, используется спектроскопия с приложением микроволновой частоты [117]. На Рис. 4.2 (в) и (г)

представлены ОДМР спектры с пиком при 28 МГц, соответствующим центру V1/V3, и отрицательным пиком при 128 МГц, соответствующим центру V2 [47]. Излучение центра V2 $\Delta\text{ФЛ}/\text{ФЛ}$ явно линейно поляризовано с вектором поляризации $e_z \parallel c$ (вставка на Рис. 4.2(г)). Поляризация V1/V3 центров не может быть отделена при комнатной температуре и их суммарный вклад в $\Delta\text{ФЛ}/\text{ФЛ}$ в основном поляризован вдоль перпендикулярного направления с векторами поляризации $e_x, e_y \perp c$.

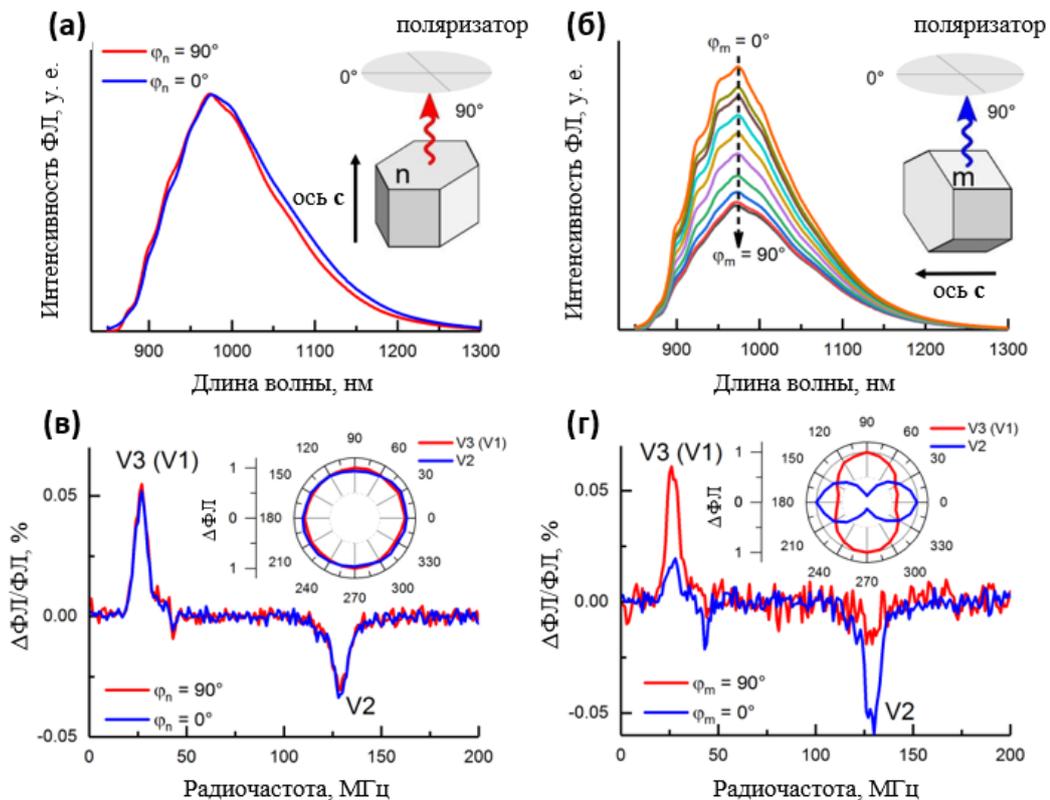


Рис. 4.2. Поляризационная зависимость ФЛ V_{Si} центров в 6H-SiC при комнатной температуре. (а), (б) Спектры ФЛ V_{Si} центров, полученные со стороны n (перпендикулярно к оси c) и стороны m (параллельно оси c), соответственно, собранные через линейный поляризатор. На вставке изображена геометрия эксперимента и ориентация поляризатора. (в), (г) ОДМР спектры центров V3(V1) и V2 при углах $\varphi_{n,m} = 0^\circ$ (синяя линия) и $\varphi_{n,m} = 90^\circ$ (красная линия) ориентации поляризатора. Вставка: Нормированные графики сигнала ОДМР $\Delta\text{ФЛ}$ ($\varphi_{n,m}$) в полярных координатах для стороны n (в) и стороны m (г), соответственно.

При низкой температуре $T = 15$ К, центры V1, V2 и V3 в 6H-SiC могут быть различены спектрально по нулевым фононным линиям [50] как показано на Рис. 4.3(а). Была аппроксимирована угловая зависимость с грани кристалла m на Рис.4.3 (б) – (г) функцией

$$I_m(\varphi) = I_0(1 + \cos 2\theta \cos \varphi_m), \quad (4.1)$$

где φ_m – угол между осью поляризатора и осью \mathbf{c} , I_0 – средняя интенсивность. Феноменологически, угол θ характеризует компоненты матричного элемента \mathbf{d} дипольного оптического перехода как $\tan \theta = |d_x|/|d_z| = |d_y|/|d_z|$. Для чистых состояний 4A_2 и 4E переход характеризуется углом $\theta = 0^\circ$ и 90° , соответственно.

При исследовании излучения в области НФЛ центра V1 была обнаружена практически отсутствующая поляризация (Рис. 4.3 (б)) и аппроксимация формулой (4.1) дала характеристику $\cos 2\theta = 0.06$ ($|d_x|/|d_z| \approx 0.94$). Ранние исследования показывали, что НФЛ состоит из двух НФЛ V1 и V1', которые поляризованы как $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y \perp \mathbf{c}$, соответственно, и расщеплены на 1,1 мэВ, где V1' имеет более высокую энергию [42]. В эксперименте, не были разрешены НФЛ V1 и V1', таким образом, суммарное ФЛ излучение, связанное с центром V1, являлось практически неполяризованным.

После вычитания фона НФЛ центра V2 продемонстрировала практически 100% поляризацию с $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{c}$ (Рис. 4.3(в)). Аппроксимация формулой (4.1) дала $\cos 2\theta = 0,96$ ($\theta = 8^\circ \approx 0^\circ$). НФЛ центра V3 ортогонально поляризована $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y \perp \mathbf{c}$ с небольшим, но не исчезающим вкладом $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{c}$ (Рис. 4.3(г)). Аппроксимация формулой (4.1) дала $\cos 2\theta = -0,89$ ($\theta = 76^\circ \approx 90^\circ$). Было установлено, что наблюдаемая поляризация ФЛ не зависит от поляризации возбуждающего лазера (сплошные и полые символы на Рис. 4.3 (б-г)).

Более того, были зарегистрированы аналогичные угловые зависимости при $T = 100$ К, что изображено на Рис. 4.4 (г), (д), (е). При данной температуре были проведены измерения зависимости сигнала ОДМР от поляризации собираемого света при возбуждении центров V2 с частотой 128 МГц (Рис. 4.4 (б)) и V1/V3 с частотой 28 МГц (Рис. 4.4 (в)). Помимо дополнительного подтверждения степени

поляризации ФЛ V_{Si} центров эти данные также свидетельствуют об отсутствии вклада центра $V1$ в ОДМР на частоте 28 МГц.

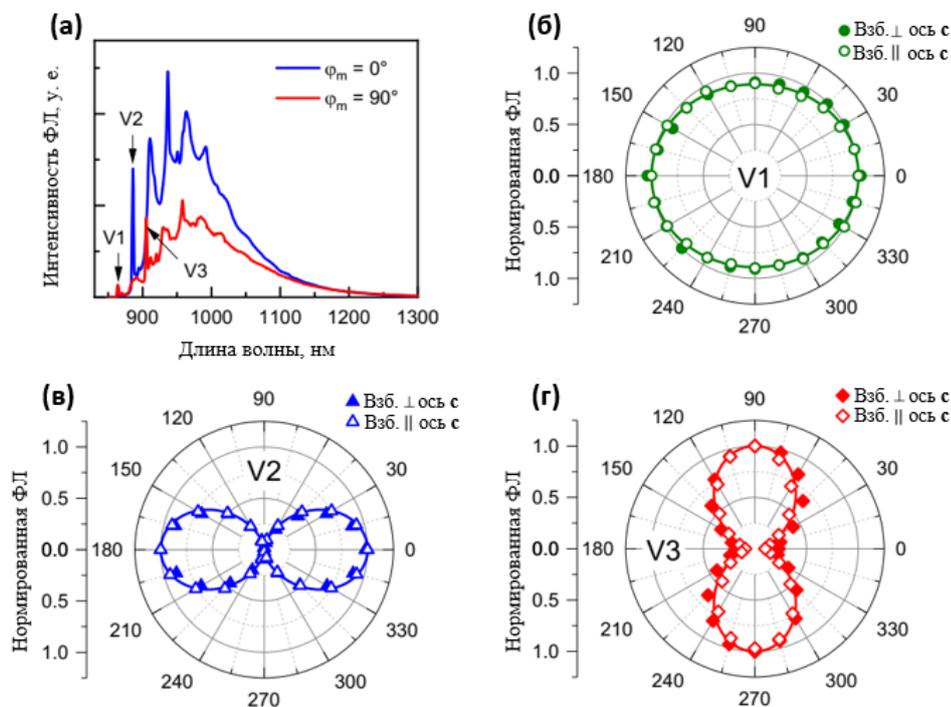


Рис. 4.3. Поляризационные зависимости НФЛ V_{Si} центров в 6H-SiC при $T = 15$ К.

(а) Спектры ФЛ, полученные со стороны m при углах поляризатора $\varphi_m = 0^\circ$ (синяя линия) и $\varphi_m = 90^\circ$ (красная линия) относительно оси c . (б), (в), (г) Поляризационные зависимости интенсивностей НФЛ центров $V1$, $V2$ и $V3$ в полярных координатах, соответственно. Сплошные и полые символы – экспериментальные данные для поляризации возбуждающего излучения перпендикулярной и параллельной оси c . Сплошные линии – аппроксимация формулой (4.1) с параметром $\cos 2\theta$ равным 0,06, 0,96 и -0,89 для НФЛ центров $V1$, $V2$ и $V3$, соответственно.

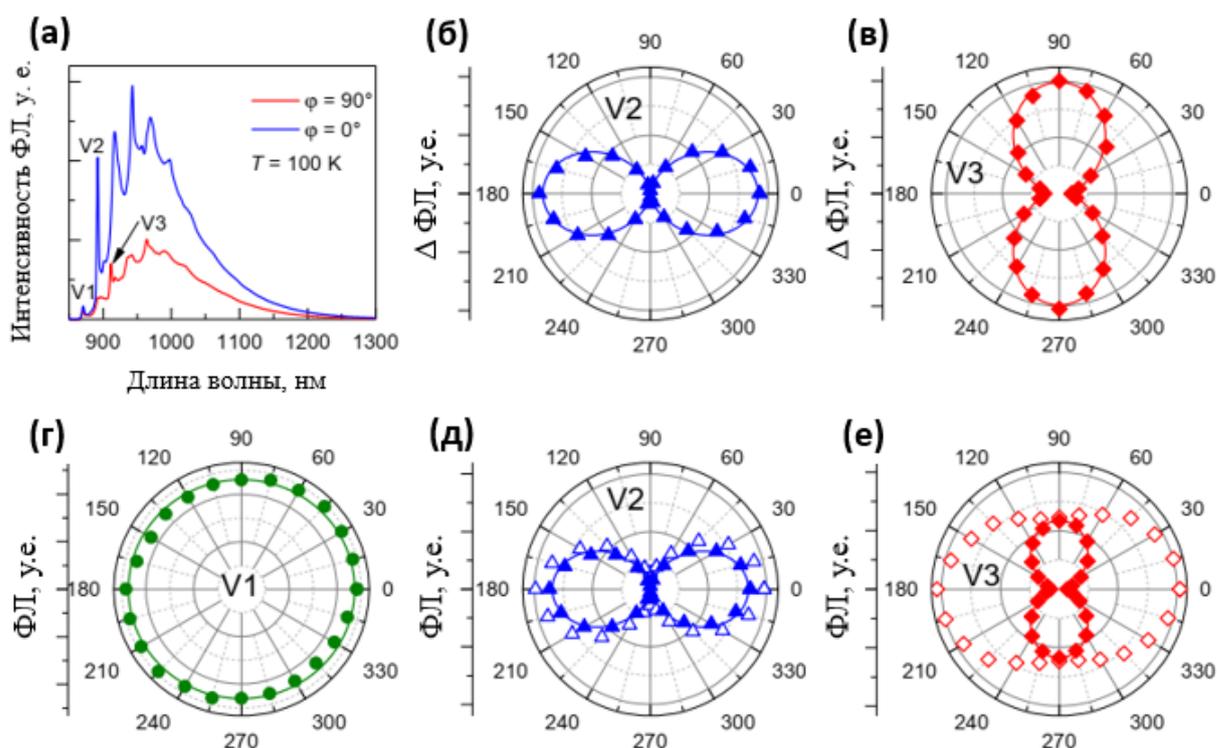


Рис. 4.4. Поляризационные зависимости НФЛ V_{Si} центров в 6H-SiC при $T = 100$ К.

(а) Спектры ФЛ, полученные со стороны m при углах поляризатора $\varphi_m = 0^\circ$ (синяя линия) и $\varphi_m = 90^\circ$ (красная линия) относительно оси c . (б) и (в)

Нормированные графики в полярных координатах амплитуды ОДМР $\Delta\Phi_L(\varphi_{n,m})$ при возбуждении резонанса $V2$ и $V3$ центров, соответственно. (г), (д), (е)

Поляризационные зависимости интенсивностей НФЛ центров $V1$, $V2$ и $V3$ в полярных координатах, соответственно. Полые и сплошные символы –

экспериментальные данные интенсивности ФЛ на длине волны НФЛ до и после вычета интенсивности фоновый крыла. Сплошные линии – аппроксимация формулой (4.1).

4.3 Инвертированная структура возбужденного состояния: Теория

В данной части будет построен эффективный спиновый Гамильтониан возбужденного состояния и проведено сравнение оптических правил отбора и поляризационных зависимостей, наблюдаемых в эксперименте.

Пространственная симметрия спиновых центров, относящихся к вакансии кремния, в гексагональном SiC описывается точечной группой C_{3v} [76]. Эта группа имеет одномерные неприводимые представления A_1 и A_2 , и двухмерное

неприводимое представление E. Таким образом, все спектральные термы V_{Si} центров со спином $3/2$ являются либо 4-кратными, либо 8-кратными мультиплетами. Естественно предполагать, что основное состояние V_{Si} центра в 6H-SiC орбитально не вырождено и соответствует квадруплету 4A_2 , что похоже на ОС V_{Si} центра в 4H-SiC [115].

Поляризация низкотемпературной ФЛ определяется нижним по энергии мультиплетом BC, который может быть либо квадруплетом 4A_2 , либо октуплетом 4E [115]. Расщепление между мультиплетами 4A_2 и 4E вызвано отклонением симметрии V_{Si} центра от кубической симметрии T_d . В приближении симметрии T_d данное расщепление исчезает, и мультиплеты 4A_2 и 4E сливаются в 12-кратный мультиплет 4F_1 группы T_d как показано на Рис. 4.1.

Переход BC – ОС ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2$ является оптически активным в поляризации e_z ($z \parallel c$). ФЛ, собираемая с гексагональной грани кристалла n, должна быть довольно слабой, в то время как интенсивность ФЛ, излучаемой с грани m и проходящей через поляризатор, должна меняться как $I \propto \cos^2 \varphi_m$. Такая поляризационная зависимость наблюдается для НФЛ центра V2 (Рис. 4.2 и 4.3) и означает, что нижним мультиплетом BC центра V2 является 4A_2 .

Напротив, переход BC – ОС ${}^4E \rightarrow {}^4A_2$ оптически активен в поляризациях e_x и e_y , которые перпендикулярны оси c. Соответствующая ФЛ, собранная с грани n должна быть сильной и неполяризованной в нулевом магнитном поле, а интенсивность ФЛ, собранной с грани m через поляризатор, должна следовать закону $I \propto \sin^2 \varphi_m$. Такая поляризационная зависимость наблюдается для НФЛ V3 центра, см. Рис. 4.2 и Рис. 4.3. Таким образом можно сделать вывод, что порядок следования мультиплетов BC инвертирован для центра V3 с мультиплетом 4E ниже по энергии.

ФЛ НФЛ центров V1/V1' практически не поляризована, что означает близость мультиплетов 4A_2 и 4E друг к другу, и что эффективная симметрия V1 центра, соответственно, близка к T_d как показано на Рис. 4.1.

Следует заметить, что измеренные поляризационные зависимости НФЛ центров V2 и V3 не такие строгие, как следовало ожидать согласно орбитальной симметрии. Это отклонение может происходить из-за спин-орбитального взаимодействия или же отклонения симметрии V_{Si} центра от C_{3v} из-за эффекта Яна-Теллера или локальных напряжений.

Чтобы изучить тонкую структуру ВС и эффекты напряжений был построен эффективный Гамильтониан состояний ${}^4A_2 + {}^4E$. Эти 12 состояний имеют орбитальный момент $L = 1$ и спин $S = 3/2$. Эффективный Гамильтониан может быть выражен через операторы моментов \mathbf{L} и \mathbf{S}

$$H = H_e + H_{SO} + H_{SS} + H_{def}, \quad (4.2)$$

где четыре члена соответствуют чистому орбитальному, спин-орбитальному, спин-спиновому и деформационному взаимодействиям. Орбитальное взаимодействие имеет вид

$$H_e = \Delta_a \left(L_z^2 - \frac{2}{3} \right) \quad (4.3)$$

и описывает расщепление Δ_a между октуплетом 4E (состояниями с собственными значениями $L_z = +1$) и квадруплетом 4A_2 (состояниями с собственными значениями $L_z = 0$). Спин-орбитальное взаимодействие, линейное по \mathbf{S} , имеет вид

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (4.4)$$

где λ – это константа спин-орбитального взаимодействия для ВС. Спин-спиновое взаимодействие квадратичное по спиновым операторам [118] представляется в виде суммы двух членов

$$H_{SS} = b \left[(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L})^2 - \frac{5}{2} \right] + \tilde{D} \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right), \quad (4.5)$$

где b и \tilde{D} – это параметры спин-спинового взаимодействия. В итоге деформационное смешивание орбитальных состояний описывается Гамильтонианом [119]

$$H_{def} = \Xi_e \sum_{\alpha\beta} \left(u_{\alpha\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \text{Tr } u \right) \left(L_\alpha L_\beta - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (4.6)$$

где Ξ_e – это константа деформационного потенциала, $u_{\alpha\beta}$ – тензор деформаций, а $\text{Tr } u = \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha}$. Можно пренебречь эффектом воздействия деформаций на спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие, так как он намного меньше. Чтобы избежать перемножения параметров, все вклады в Гамильтониан (4.2) даются в изотропном приближении за исключением членов $(L_z^2 - \frac{2}{3})$ и $(S_z^2 - \frac{5}{4})$, которые исчезают в изотропной модели и отвечают за влияние аксиальной симметрии.

Предполагается верной следующая энергетическая иерархия: $\Delta_a \gg \lambda \gg b, \tilde{D}$ и $\Delta_a \gg \Xi_e u_{\alpha\beta}$. Используя теорию возмущений Ловдина [120], можно получить эффективный Гамильтониан квадруплета 4A_2

$$H_{A_2} = \varepsilon_{A_2} + D' \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right), \quad (4.7)$$

где $\varepsilon_{A_2} \approx -(2/3)\Delta_a$ – положение квадруплета, а $2D'$ – расщепление в нулевом поле между спиновыми подуровнями $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ квадруплета ВС 4A_2 . В первом порядке для спин-спинового взаимодействия и во втором порядке для спин-орбитального взаимодействия константа расщепления в нулевом поле имеет вид

$$D' = \tilde{D} - b + \frac{\lambda^2}{\Delta_a}. \quad (4.8)$$

Для октуплета 4E теория возмущений Ловдина даёт эффективный Гамильтониан

$$\begin{aligned} H_E = \varepsilon_E + \lambda S_z \sigma_z + D'' \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right) + D''_{\perp} [(S_x^2 - S_y^2)\sigma_x + (S_x S_y + S_y S_x)\sigma_y] + \\ + \frac{1}{2} \Xi_e [(u_{xx} - u_{yy})\sigma_x + 2u_{xy}\sigma_y], \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $\varepsilon_E \approx (1/3)\Delta_a$ – положение октуплета, σ_x , σ_y , и σ_z – матрицы Паули в пространстве орбитальных состояний с $L_z = \pm 1$,

$$D'' = \tilde{D} + \frac{b}{2} - \frac{\lambda^2}{2\Delta_a}, \quad (4.10)$$

$$D''_{\perp} = \frac{b}{2} + \frac{\lambda^2}{2\Delta_a}. \quad (4.11)$$

Строгие правила отбора, которые требуют, чтобы оптические переходы из 4A_2 и 4E состояний были активны в поляризациях параллельно и перпендикулярно оси c , соответственно, будут нарушены при смешивании мультиплетов. Чтобы пронаблюдать за этим нарушением, были посчитаны феноменологический угол наклона электрического диполя $\theta = \arctan|d_x/d_z|$, который определяет поляризацию ФЛ, учитывая эффект от смешивания мультиплетов из-за спин-орбитального взаимодействия и деформации. Предполагается, что нарушение симметрии T_d мало, так что матричный элемент d_z перехода между чистым состоянием 4A_2 в ВС и ОС равен матричным элементам d_x и d_y между чистым состоянием 4E в ВС и ОС.

В случае слабого смешивания между мультиплетами, $\mathcal{E}u_{xz}, \mathcal{E}u_{yz}, \lambda \ll \Delta_a$, дипольные углы для переходов из состояний 4A_2 и 4E имеют форму

$$\theta_{A_2} \approx \frac{\sqrt{\frac{\mathcal{E}^2}{2}(u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + \frac{5}{4}\lambda^2}}{\Delta_a}, \quad (4.12)$$

$$\theta_E \approx \frac{\pi}{2} - \frac{\sqrt{\mathcal{E}^2(u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + \frac{5}{2}\lambda^2}}{\Delta_a}, \quad (4.13)$$

как описано в работе [121].

Величина $\theta_E = 76^\circ$, наблюдаемая в данном эксперименте для центра V3 (Рис. 4.3(г)) может быть получена при значении спин-орбитального взаимодействия $\lambda/\Delta_a \approx 0,18$, величине сдвиговой деформации $\mathcal{E}\sqrt{(u_{xz}^2 + u_{yz}^2)}/\Delta_a \approx 0,26$, или комбинацией обоих эффектов.

С увеличением температуры оба мультиплета 4A_2 и 4E становятся термически-заселенными, что ведёт к уменьшению поляризации ФЛ. Эту деполяризацию можно наблюдать, если сравнить Рис. 4.2(г) и Рис. 4.3(в, г). При комнатной температуре как на Рис. 4.2(г), отношение $\cos 2\theta$ уменьшается с 0,96 до 0,72 для центра V2 и увеличивается с -0,89 до -0,26 для центра V3. Это позволяет

оценить разделение по энергии между мультиплетами $\Delta_a \approx 60$ мэВ и $\Delta_a \approx -20$ мэВ для центров V2 и V3, соответственно, согласно результатам работы [121].

4.4 Заключение

Точные величины спин-орбитального взаимодействия и локальных деформаций не были определены в рамках данной работы. Это можно осуществить на одиночных центрах V3 с помощью поляризационной возбуждающей ФЛ спектроскопии [72], что выходит за рамки работы.

Практическая имплементация спин-фотонных повторителей требует неразличимость излученных фотонов и их высокую скорость эмиссии. Последнее может быть достигнуто с помощью настройки эффектом Штарка [102, 101]. Продемонстрированная высокая спектральная стабильность центров V1/V2 в SiC в ранних работах [122, 72] вызвана идентичной симметрией 4A_2 в основном и низшим возбужденном состояниях [114], что не верно для инвертированной структуры возбужденного состояния. Таким образом, спектральная стабильность одиночных центров V3 должна быть достигнута в будущих экспериментах. С другой стороны, спектральная диффузия может быть подавлена с использованием истощения заряда в p-i-n структурах [73]. Улучшение практически на два порядка величины интенсивности НФЛ для центров V1/V2 было продемонстрировано включением их в фотонные структуры [112, 113, 74]. В этих экспериментах фотоны собирались вдоль оси c, что не является предпочтительным для центров V1 и V2. Учитывая, что центр V3 излучает в сторону оси c, следует ожидать более высокую степень экстракции фотонов.

В этой главе было описано проведение исследования V_{Si} центров в 6H-SiC с помощью поляризационной оптической спектроскопии и спектроскопии ОДМР. Центры V1/V1' и V2 в 6H-SiC имеют очень похожие свойства на центры в 4H-SiC. В отличие от них, V3 центр в 6H-SiC оптически активен в двух перпендикулярных поляризациях и излучает свет предпочтительно вдоль оси c, что делает извлечение фотонов из планарных фотонных структур удобнее. Была построена теоретическая модель, в которой свойства V3 центра объясняются инвертированной тонкой структурой возбужденного состояния по отношению к другим V_{Si} центрам в 4H- и

6H-SiC. В перспективе инвертированная структура возбужденного состояния позволит организовать надежные протоколы спин-фотонного запутывания, что необходимо для создания квантовых сетей. Данное открытие показывает, что V_{Si} центр V_3 в 6H-SiC является подходящим кандидатом для квантовых приложений, что должно стимулировать дальнейшие исследования других нестандартных политипов SiC как материальную платформу для квантовых технологий в промышленном масштабе.

Глава 5. Температурная зависимость свойств вакансионных центров в 6H-SiC

Введение

Одной из основных задач квантовой информатики является достижение высоких времен когерентности в элементарных ячейках, на которых построены квантовые сети. Необходимо, чтобы элементарный кубит (квантовый бит) как можно дольше сохранял когерентность своего состояния для осуществления квантовых операций. Одним из важнейших источников разрушения когерентности является взаимодействие с окружением, тепловой шум [1, 123]. Таким образом, когерентность любого кубита зависит от температуры, что зачастую приводит к необходимости помещения квантовой сети в условия сверхнизких температур, что является технологически затратным для проведения квантовых операций.

V_{Si} центры в карбиде кремния считаются одними из самых перспективных кандидатов для внедрения в материальную базу квантовой информатики, так как они демонстрируют долгие времена когерентности при температуре вплоть до комнатной [47].

В этой главе будет описано проведенное исследование температурного поведения V_{Si} центров в 6H-SiC при помощи метода спектроскопии анти-пересечения уровней, ОДМР и ЭПР, а также будет проведен анализ времен когерентности при разных температурах с помощью осцилляций Раби.

5.1 Температурный сдвиг анти-пересечения уровней вакансионных центров в 6H-SiC

Чтобы экспериментально исследовать тонкую структуру спинового состояния V_{Si} центров в 6H-SiC использовался метод анти-пересечения уровней при развертке внешнего магнитного поля B вдоль кристаллической оси c . При некоторых величинах B , определяемых расщеплением в нулевом поле, происходит анти-пересечение уровней между парой спиновых состояний как описано в параграфе 1.3.5 [76]. В этих магнитных полях, соответствующих АПУВС и АПУОС, спиновые состояния смешиваются, что приводит к резонансному

изменению ФЛ [124, 49]. Форма интенсивности ФЛ в окрестности АПУ определяется взаимосвязями и спиновой динамикой соответствующих спиновых уровней [125, 99].

На Рис. 5.1 показаны спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центров в 6H-SiC при двух температурах. Узкие резонансы АПУОС в малых магнитных полях позволяют определить расщепление в нулевом поле $2D$ для основного состояния [76]. Более широкие резонансы АПУВС демонстрируют температурную зависимость и позволяют определить расщепление в нулевом поле $2D'$ для возбужденного состояния, а также температурный коэффициент $\beta = 2dD'/dT$ [49]. Все эти параметры представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Температурная зависимость расщепления в нулевом поле в основном ($2D$) и возбужденном ($2D'$) состояниях. Температурный сдвиг получен из $\beta = 2dD'/dT$ при комнатной температуре из АПУВС [49].

Центр	$2D$	$2D', T = 300 \text{ К}$	$\beta, T = 300 \text{ К}$
V2	128 МГц	1050 МГц	-1,16 МГц/К
V3	-28 МГц	-350 МГц	0,84 МГц/К

Следует отметить, что АПУВС центра V3 на Рис. 5.1 имеет небольшую амплитуду, но ясно наблюдается, несмотря на то, что квадруплет 4A_2 лежит энергетически выше, чем октуплет 4E из-за инвертированной структуры возбужденного состояния для V3 как описано в главе 4. Возможной причиной такого поведения является то, что при нерезонансном возбуждении центры V3 находятся какое-то время в состоянии 4A_2 в процессе цикла возбуждения-релаксации [126]. АПУВС для октуплета 4E не наблюдается в этом эксперименте, так как находится в более высоких магнитных полях, чем те, что были достигнуты. Также было обнаружено, что резонансы АПУОС и АПУВС для центра V3 исчезают при низких температурах (Рис. 5.1). Данное явление может означать, что при некоторых температурах механизм оптической спиновой накачки становится неэффективным.

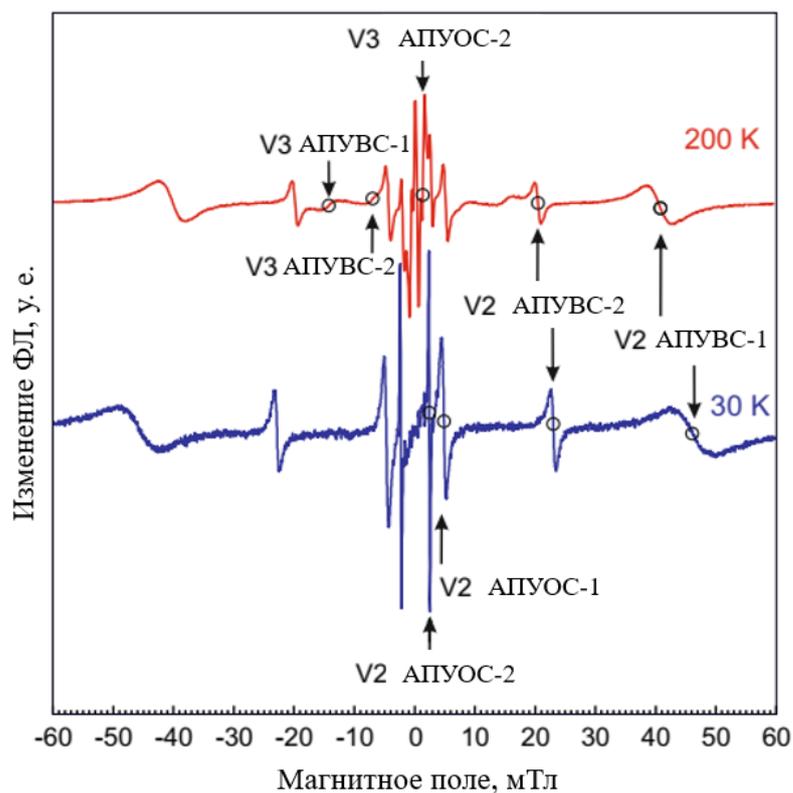


Рис. 5.1. Спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центров в 6H-SiC при двух температурах. Стрелки обозначают АПУОС и АПУВС для V3 (левая часть) и V2 (правая часть).

На Рис. 5.2 показаны спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центров в 6H-SiC в широком диапазоне температур. На них более отчетливо можно наблюдать сдвиг положения АПУВС центра V3 при увеличении температуры в сторону более низкого магнитного поля.

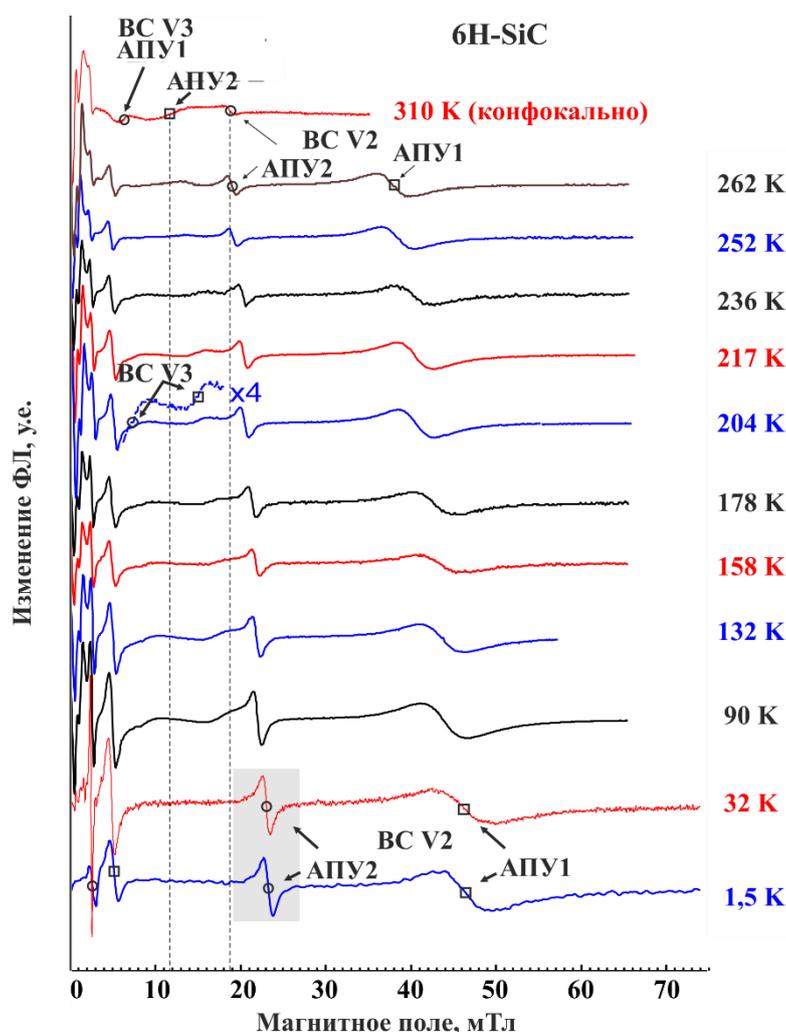


Рис. 5.2. Спектры анти-пересечения уровней V_{Si} центров в 6H-SiC в широком диапазоне температур. Пунктиром показаны изначальные положения резонансов АПУВС центров V3 и V2.

5.2 Температурная инверсия сигнала ОДМР вакансионных центров в 6H-SiC

Чтобы исследовать эффект влияния температуры на спиновые свойства, были зарегистрированы ОДМР спектры в диапазоне 5-300 К. На Рис. 5.3 представлены спектры ОДМР V_{Si} центров в 6H-SiC в диапазоне температуры 5 – 25 К в окрестности критической температуры T_c для диапазона частот резонанса основного состояния центра V3 в 6H-SiC. По мере того, как температура спадает ниже 20 К, сигнал ОДМР снижается, и форма резонансной линии становится сильно асимметричной. Ниже 10 К резонанс снова принимает симметричную

форму, но его знак становится отрицательным, при этом интенсивность ФЛ (не показана) остаётся практически постоянной.

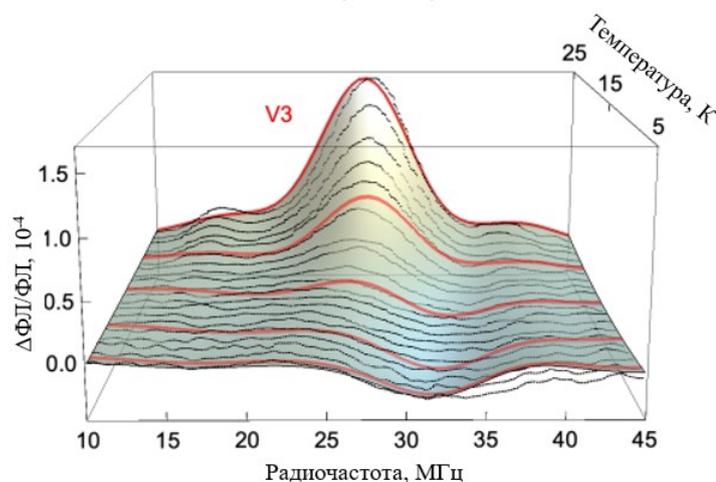


Рис. 5.3. Зависимость сигнала ОДМР от температуры. Температурное изменение сигнала ОДМР для центра V3 в 6H-SiC в окрестности критической температуры, где меняется знак сигнала. Точки – экспериментальные данные, поверхность и красные линии – результаты аппроксимации уравнением (5.3). Лучшие параметры аппроксимации $T_c = 16$ К и $\gamma = 1,4$ К/МГц.

Также в работе [47] исследовано изменение спектров Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) в X-диапазоне центра V3 в 6H-SiC в окрестности критической температуры T_c , результаты изображены на Рис. 5.4. Наблюдается изменение положения резонанса центра V3 и изменение его фазы, а также усиление сигнала центральной линии с его уширением. Изменение фазы сигнала от центра V3 можно связать с изменением цикла оптической накачки и релаксации, которое приводит к изменению предпочтительного направления оптического выстраивания центров в основном состоянии как показано на Рис. 5.5.

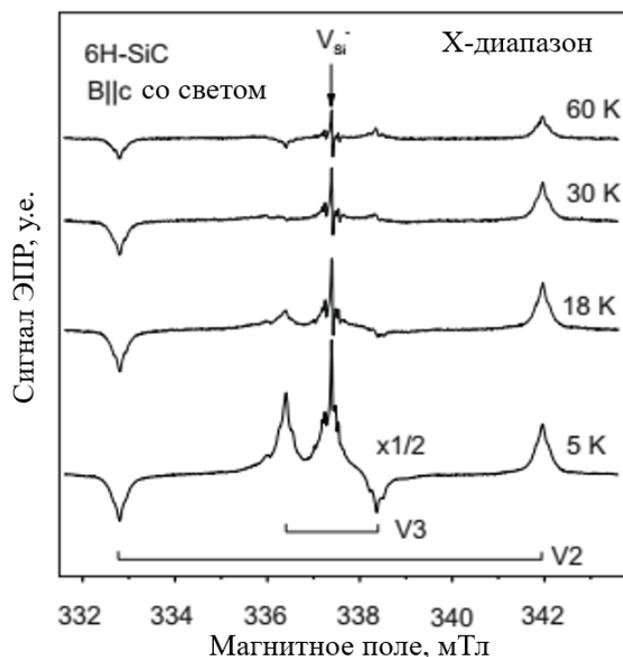


Рис. 5.4. Температурная зависимость спектров ЭПР в X-диапазоне для V_{Si} центров $S=3/2$ в 6H-SiC под оптическим возбуждением. Магнитное поле направлено вдоль оси c . Вертикальные линии показывают положение линий ЭПР центров V_2 и $V_3(V_1)$ [47].

Чтобы описать температурные изменения формы линии ОДМР в окрестности критической температуры T_c , предполагается, что оптически индуцированная спиновая квадрупольная поляризация d_0 центра V_3 в 6H-SiC [99] определяется двумя противоборствующими механизмами, которые друг друга компенсируют в критической температуре T_c . В окрестности критической температуры спиновая поляризация увеличивается линейно как

$$d_0(T) \propto T - T_c. \quad (5.1)$$

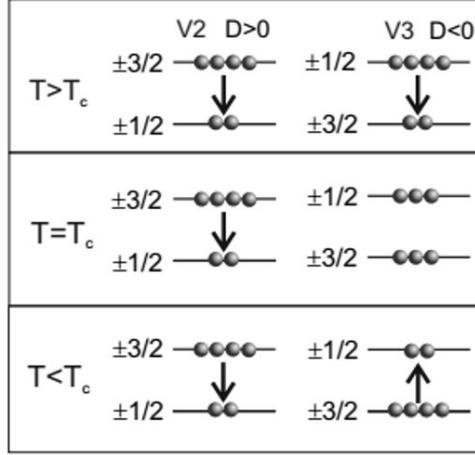


Рис. 5.5. Оптически-индуцированная населенность спиновых подуровней в основных состояниях центров V2 и V3 в 6H-SiC при разных температурах.

В неоднородно уширенном ансамбле с изменением расщепления в нулевом поле 2D критическая температура T_c также изменяется. Так как оба изменения скорее всего вызваны локальными деформациями [127] существует корреляция

$$T_c - T_c^{(0)} = \gamma(D - D^{(0)}), \quad (5.2)$$

где $T_c^{(0)}$ и $D^{(0)}$ – средние значения критической температуры и константы расщепления в нулевом поле в ансамбле, соответственно, а γ – константа. Тогда сигнал ОДМР принимает вид

$$\Delta PL(\nu) \propto \left[T - T_c^{(0)} - \gamma \left(\frac{h\nu}{2} - D^{(0)} \right) \right] \exp \left[- \frac{\left(\frac{h\nu}{2} - D^{(0)} \right)^2}{2(\delta D)^2} \right], \quad (5.3)$$

где $(\delta D)^2$ – изменение константы расщепления в нулевом поле. Уравнение (5.3) используется для аппроксимации экспериментальных ОДМР спектров. Из лучшей аппроксимации была получена величина $T_c = 16\text{К}$.

5.3 Осцилляции Раби вакансионных центров в 6H-SiC при низкой температуре

Для квантовых спин-фотонных приложений важно продемонстрировать когерентный контроль центра V3 при низких температурах ниже T_c . На Рис. 5.6 показаны осцилляции Раби спина центра V3, которые записаны при оптимальном значении радиочастоты 32 МГц при $T = 5\text{К}$ с мощностью 26 Вт. Для сравнения

были измерены осцилляции Раби для спина центра V2, имеющего обычную структуру возбужденного состояния при такой же температуре. В этом случае была использована радиочастота 128 МГц с мощностью 20 Вт, что соответствует спиновому резонансу V2. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией

$$S_{MW}(\tau) - S_0(\tau) = A + B \cos(\omega\tau + \varphi) e^{-\tau/T_2^*}, \quad (5.4)$$

где S_{MW} и S_0 – усредненные сигналы ФЛ, измеренные с и без приложения радиочастотного импульса, соответственно. Полученное время неоднородной спин-спиновой релаксации T_2^* составляет 219 ± 16 нс и 129 ± 20 для центров V2 и V3, соответственно. Эти величины похожи на ранее обнаруженные значения для экспериментов при комнатной температуре в 6H-SiC [61], которые составляли 204,81 нс и 99,29 нс, соответственно.

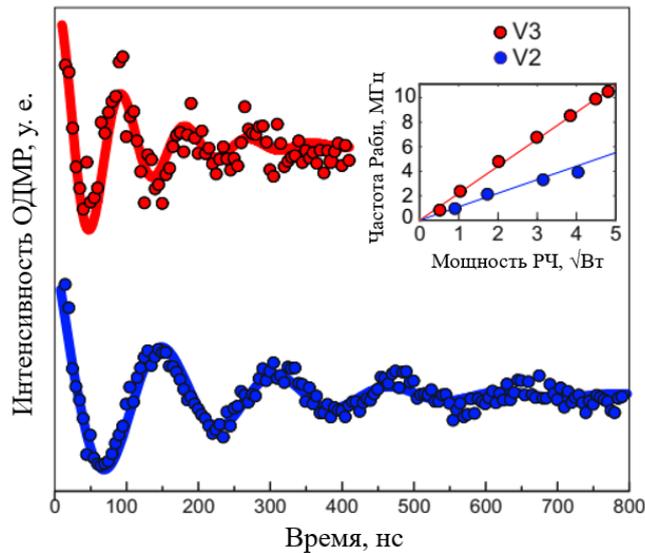


Рис. 5.6. Осцилляции Раби, записанные при 5 К для центров V2 и V3 в 6H-SiC.

Символами изображены экспериментальные данные, линии показывают аппроксимацию уравнением (5.4). Вставка: Частота осцилляций Раби в зависимости от мощности радиочастоты.

Стоит отметить, что в работе [128] были измерены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации для центра V2 в 6H-SiC в диапазоне температур 100 – 300 К. Было продемонстрировано, что времена спин-спиновой релаксации практически не зависят от температуры, что согласуется с представленными

результатами по поведению времени неоднородной спин-спиновой релаксации. Кроме того, данные результаты показывают изменение фазы осцилляций Раби при переходе через точку критической температуры для V_{Si} центра V3 в 6H-SiC, а также демонстрируют возможность когерентного контроля центром V3 при температуре ниже $T = 16$ К.

5.4 Обсуждение результатов

В данной главе было показано температурное поведение спиновой системы V_{Si} центров в 6H-SiC с помощью методов анти-пересечения уровней, ОДМР и осцилляций Раби. Предложена модель описания изменения положения сигнала ОДМР и его фазы в окрестности критической температуры $T_c = 16$ К, основой которой является изменение цикла оптической накачки и релаксации с изменением направления оптического выстраивания при переходе через критическую температуру. Получены параметры сдвига положения АПУ возбужденного состояния центра V2 и V3 в 6H-SiC от температуры, а также предложено объяснение большей амплитуды линий АПУВС центра V2 по сравнению с линиями АПУВС центра V3. Предполагается, что оптический отклик на АПУВС центра V2 сильнее из-за положения возбужденного состояния 4A_2 центра V2 ниже возбужденного состояния 4E , так как релаксация в основное состояние 4A_2 происходит напрямую как обсуждается в главе 4. Было показано, что время неоднородной спин-спиновой релаксации центров V3 и V2 в 6H-SiC, измеренное методом осцилляций Раби, слабо зависит от температуры, а также что для V_{Si} центра V3 в 6H-SiC сохраняется возможность когерентного контроля при температуре ниже $T = 16$ К.

Заключение

В данной диссертации были изучены и продемонстрированы особенности вакансионных центров окраски в карбиде кремния, обсуждались их применимость в качестве квантовых сенсоров, а также кубитов для квантовых технологий. Представлены последние результаты по исследованию их спиновой структуры, оптических свойств и времён когерентности.

Диссертация посвящена исследованию зависимости спиновых свойств вакансионных центров от механических напряжений. Для этого было исследовано распределение механических напряжений на интерфейсе гетероструктур AlN/4H-SiC и AlN/6H-SiC методом КРС с субмикронным пространственным разрешением и обнаружены механические напряжения на интерфейсе вплоть до 1 ГПа, а также предложена модель их образования. Эти результаты представляет интерес для процессов роста кристаллически совершенного AlN.

На участках с установленным распределением механических напряжений была исследована зависимость расщепления в нулевом магнитном поле спиновой системы V_{Si} центров в карбиде кремния 4H-SiC и 6H-SiC от статических механических напряжений и предложена теоретическая модель связи спинового Гамильтониана с механическими напряжениями. Эта связь представляет интерес для промышленного производства V_{Si} центров в кристаллической матрице SiC, а также может быть использована для контроля спинового состояния V_{Si} центров с помощью электрического напряжения с использованием пьезоэлектрических свойств кристалла AlN в составе гетероструктур AlN/SiC.

При изучении тонких оптических свойств V_{Si} центров в широком диапазоне температур была исследована поляризация излучения V_{Si} центров, а также направление преимущественного излучения и сделаны теоретические выводы о структуре возбужденного состояния и энергетическом порядке расположения спиновых подуровней для разных V_{Si} центров. Результаты позволяют по-новому взглянуть на возбужденное состояние и свойства излучаемых фотонов V_{Si} центров, чтобы использовать их в квантовых технологиях.

Также были исследованы спиновые свойства V_{Si} центров при низких температурах. Было обнаружено критическое температурное поведение V_{Si} центров в 6H-SiC в окрестности критической температуры $T_c = 16$ К, а также предложены причины такого поведения. Была продемонстрирована слабая зависимости неоднородного времени спин-спиновой релаксации V_{Si} центров в 6H-SiC от температуры, а также что для V_{Si} центра V3 в 6H-SiC сохраняется возможность когерентного контроля при температуре ниже $T = 16$ К. Эти результаты важны для понимания процессов оптического выстраивания и термической активации V_{Si} центров, что связано с их динамическим поведением.

Список сокращений и условных обозначений

ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс

КРС – комбинационное рассеяние света

СТЭМ – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

АПУ – анти-пересечение уровней

МОП – металл-оксид полупроводник

КМОП – комплементарный металл-оксид полупроводник

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ФЛ – фотолюминесценция

НСГУ – нестационарная спектроскопия глубоких уровней

НФЛ – нуль фононная линия

ПЗС – прибор с зарядовой связью

АПУОС – анти-пересечение уровней основного состояния

АПУВС – анти-пересечение уровней возбужденного состояния

ФД – фотодетектор

ВЧГ – высокочастотный генератор

НЧГ – низкочастотный генератор

ПК – персональный компьютер

ТО – поперечно-оптический (от англ. Transvers optic)

КТ – квантовая точка

NV – азотно-вакансионный (от англ. Nitrogen vacancy)

V_{Si} – вакансия кремния (от англ. Vacancy)

ОС – основное состояние

ВС – возбужденное состояние

Благодарности

Хочу поблагодарить своего научного руководителя Анисимова Андрея Николаевича за направление в ходе работ, помощи в организации экспериментов, связи с другими исследователями для проведения дополнительных исследований и построения теоретических моделей.

Выражаю благодарность коллективу лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им А.Ф. Иоффе под руководством научного консультанта диссертации Павла Георгиевича Баранова за помощь в освоении экспериментальных методов, понимания сути происходящих физических процессов, в особенности Андрею Гагиковичу Бадалян, Роману Андреевичу Бабунцу, Николаю Георгиевичу Романову. Благодарю также коллег Елену Валерьевну Единач и Марину Викторовну Музафарову за моральную поддержку в процессе подготовки диссертации и обмен опытом.

Благодарю коллег Александра Валерьевича Пошахинского и Сергея Анатольевича Тарасенко за участие в разработке теоретических моделей для описания результатов диссертации, коллектив лаборатории профессора Дитера Зутера за проведение низкотемпературных измерений ОДМР, команду Георгия Владимировича Астахова за проведение низкотемпературных оптических измерений.

Также выражаю признательность своей супруге за корректировку лексики работы в черновых вариантах.

Список публикаций автора по теме диссертации

A1. Anisimov A.N., Soltamov V.A., **Breev I.D.** et al. All-optical quantum thermometry based on spin-level cross-relaxation and multicenter entanglement under ambient conditions in SiC // *AIP Advances*, Vol. 8, No. 085304 2018 <https://doi.org/10.1063/1.5037158>

A2. Анисимов А.Н., Солтамов В.А., **Бреев И.Д.** и др. Физические основы применения сканирующего зонда со спиновыми центрами в SiC для субмикронного квантового зондирования магнитных полей и температур // *Письма в ЖЭТФ*, т. 108, No. 9, с. 643 – 649, 2018

A3. **Бреев И.Д.**, Анисимов А.Н., Вольфсон А.А., Казарова О.П., Мохов Е.Н. Комбинационное рассеяние света в кристаллах AlN, выращенных методом сублимации на затравках SiC и AlN // *Физика и техника полупроводников*, т. 53, No. 11, С. 1593-96, 2019

A4. Анисимов А.Н., Бабунц Р.А., **Бреев И.Д.**, Бундакова А.П., Ильин И.В., Музафарова М.В., Баранов П.Г. Сканирующий оптический квантовый магнитометр, основанный на явлении выжигания провалов // *Письма в ЖТФ*, т. 45, No. 10, С. 22-26, 2019

A5. **Breev I.D.**, Anisimov A.N., Baranov P.G., Mokhov E.N. Optical confocal spectroscopy of SiC and AlN interfaces using Raman scattering and Optically Detected Magnetic Resonance // *Journal of Physics Conference Series*, vol. 1400, No. 6, 2019

A6. **Breev I.D.**, Anisimov A.N., Babunts R.A., Baranov P.G. Optically Detected Magnetic Resonance Spectroscopy in Silicon Carbide using Temperature Sweep // *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 87, No. 1, p. 25-28, 2020

A7. **Breev I.D.**, Likhachev K.V., Yakovleva V.V., Hubner R., Astakhov G.V., Baranov P.G., Mokhov E.N., Anisimov A.N. Stress distribution at the AlN/SiC heterointerface probed by Raman spectroscopy // *Journal of Applied Physics*, vol. 129, No. 5, С. 055304, 2021 A1

A8. Singh H., Anisimov A.N., **Breev I.D.**, Baranov P.G., Suter D. Optical spin initialization of spin-3/2 silicon vacancy centers in 6H-SiC at room temperature // **Phys. Rev. B**, vol. 103, No. 10, С. 104103, 2021 A2

A9. **Breev I.D.**, Poshakinskiy A.V., Yakovleva V.V., Nagalyuk S.S., Mokhov E.N., Hubner R., Astakhov G.V., Baranov P.G., Anisimov A.N. Stress-controlled zero-field spin splitting in silicon carbide // **Appl. Phys. Lett.**, vol. 118, No. 084003, 2021 A3

A10. Бабунц Р.А., Анисимов А.Н., **Бреев И.Д.**, Гурин А.С., Бундакова А.П., Музафарова М.В., Мохов Е.Н., Баранов П.Г. Полностью оптическая регистрация сверхтонких электронно-ядерных взаимодействий в спиновых центрах в кристаллах 6H-SiC с модифицированным изотопным составом ^{13}C // Письма в ЖЭТФ, т. 114, No. 8, С. 533 – 540, 2021

A11. Soltamov V.A., Yavkin B.V., Mamin G.V., Orlinskii S.B., **Breev I.D.**, Bundakova A.P., Babunts R.A., Anisimov A.N., Baranov P.G. Electron nuclear interactions in spin-3/2 color centers in silicon carbide: A high-field pulse EPR and ENDOR study // **Phys. Rev. B**, vol. 104, No. 12, P. 125205, 2021 A4

A12. **Бреев И.Д.**, Лихачев К.В., Яковлева В.В., Вейшторт И.П., Скоморохов А.М., Нагалюк С.С., Мохов Е.Н., Астахов Г.В., Баранов П.Г., Анисимов А.Н. Влияние механических напряжений на расщепление спиновых подуровней в 4H-SiC // Письма в ЖЭТФ, т. 114, No. 5, С. 323-327, 2021 A5

A13. **Breev I.D.**, Shang Z., Poshakinskiy A.V. et. al. Inverted fine structure of a 6H-SiC qubit enabling robust spin-photon interface // **npj Quantum Inf.**, vol.8, No. 1, P. 23, 2022 A6

A14. Бреев И.Д. Анисимов А.Н., Баранов П. Г., «Спектроскопия анти-пересечения и кросс-релаксации в кристаллах карбида кремния и её применение в квантовой термометрии и магнитометрии», XX Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2018, Тезисы докладов, с.8.

A15. Бреев И.Д., «Оптически детектируемый магнитный резонанс без приложения СВЧ поля на спиновых центрах окраски в кристаллах карбида кремния и его применение для измерения температуры», Международная зимняя школа по физике полупроводников, Санкт-Петербург, Россия, 2019, Научные сообщения молодых ученых, с. 10.

A16. Breev I.D., Anisimov A.N., Astakhov G.V., Baranov P.G., «Physical Foundations of Submicron Quantum Probing of Magnetic Fields and Temperatures with Application of Spin Centers in SiC», International conference on quantum optics and quantum information, Minsk, Belarus, 2019, Conference thesis, p. 120

A17. Breev I.D., Anisimov A.N., Kidalov S.V., Vul' A.Ya., Baranov P.G., «ODMR study in diamonds microcrystals synthesized from detonation nanodiamonds under HPHT conditions without metal catalyst», 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, St. Petersburg, Russia, 2019, Conference thesis, p. 109

A18. Breev I. D., Simonyan A. K., Anisimov A. N., Baranov P. G., Mokhov E. N., "Raman scattering in AlN crystals grown on SiC and AlN substrates by sublimation method", 4th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices, St. Petersburg, Russia, 2019, Conference thesis, p. 96

A19. Бреев И.Д., Анисимов А.Н., «Квантовые сенсоры температуры на основе спиновых центров окраски в SiC», Третья международная конференция Физика — наукам о жизни, Санкт-Петербург, 2019, Тезисы докладов, с. 147

A20. Анисимов А.Н., Бреев И.Д., Мохов Е.Н., Баранов. П.Г., «Квантовые сенсоры магнитного поля на основе спиновых центров окраски в SiC», Третья международная конференция Физика — наукам о жизни, Санкт-Петербург, Россия, 2019, Тезисы докладов, с. 109

A21. Бреев И.Д. Анисимов А.Н., Баранов П. Г., «Оптическая конфокальная спектроскопия SiC и AlN методом комбинационного рассеяния света и оптически детектируемого магнитного резонанса», международная конференция «Физика.Спб», Санкт-Петербург, Россия, 2019, Тезисы докладов международной конференции, с. 285

A22. Бреев И.Д., Анисимов А.Н., Вольфсон А.А., Казарова О.П., Мохов Е.Н., «Комбинационное рассеяние света в кристаллах AlN, выращенных методом сублимации на затравках SiC и AlN», Физика и техника полупроводников, том 53, вып. 11, 1593-96(2019)

A23. Лихачев К. В., Бреев И.Д., Мохов Е.Н., Анисимов А.Н., «Исследование механических напряжений на границе SiC/AlN методом спектроскопии КРС»,

постерный доклад, международная конференция «Физика.Спб», Санкт-Петербург, Россия, 19.10.2020 – 23.10.2020, Сборник тезисов, стр. 270

A24. К.В. Лихачев, И.Д. Бреев, А.Н. Анисимов, «Деформация гетероструктуры SiC/AlN вблизи границы раздела», устный доклад, физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника, Санкт-Петербург, Россия, 23.11.2020 – 27.11.2020, Сборник тезисов, стр. 36

A25. Бреев И. Д., Яковлева В.В., Лихачев К.В., Мохов Е.Н., Нагалюк С.С., Баранов П.Г., Анисимов А. Н, «Исследование механических напряжений в области интерфейса в гетероструктурах AlN/SiC методами КРС и ОДМР», XXV международный симпозиум «Нанопфизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия, 9.03.2021-12.03.2021, Труды XXV Международного симпозиума, т. 2, с. 591

A26. Яковлева В.В., Бреев И.Д., Дорофеева А.И., Титков С.В., Баранов П.Г., Анисимов А.Н., «Особенности распределения NV-центров в природных алмазах», XXV международный симпозиум «Нанопфизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Россия, 9.03.2021-12.03.2021, Труды XXV Международного симпозиума, т. 1, с. 354

A27. Бреев И.Д., Лихачев К.В., Яковлева В.В., Баранов П.Г., Анисимов А.Н., «Спиновые особенности оптически активных центров в карбиде кремния (SiC) и гетероструктурах на его основе», 2-я конференция Физика конденсированных состояний, Черноголовка, Россия, 31.05.2021-04.06-2021, Сборник тезисов, с. 53

A28. Лихачев К. В., Бреев И.Д., Нагалюк С.С., Анкудинов А.В., Анисимов А.Н., «Оптическое детектирование магнитного резонанса в наночастицах карбида кремния гексагонального политипа», международная конференция Физика.СПб 2021, Санкт-Петербург, Россия, 18.10.2021-22.10.2021, Программа международной конференции, с. 278

A29. Вейшторт И. П., Бреев И.Д., Баранов П.Г., Анисимов А.Н., «Выжигание провалов в спектрах ОДМР в изотопно-модифицированном карбиде кремния», международная конференция Физика.СПб 2021, Санкт-Петербург, Россия, 18.10.2021-22.10.2021, Программа международной конференции, с. 333

A30. Бреев И. Д., В.В. Яковлева, К.В. Лихачев, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, П.Г. Баранов, А.Н. Анисимов, «Исследование воздействия механических напряжений в области интерфейса в гетероструктурах AlN/SiC на спиновые свойства V_{Si} -центров.», международная конференция Физика.СПб 2021, Санкт-Петербург, Россия, 18.10.2021-22.10.2021, Программа международной конференции, с. 336

Литература

1. Weber J.R., Koehl W.F., Varley J.B., Janotti A., Buckley B.B., Van de Walle C.G., Awschalom D.D. Quantum computing with defects // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 107, 2010. P. 8513.
2. Pirandola S., Andersen U.L., Banchi L. Advances in quantum cryptography // Adv. Opt. Photon., Vol. 12, No. 4, 2020. pp. 1012–1236.
3. Degen C.L., Reinhard F., Cappellaro P. Quantum sensing // Reviews of Modern Physics, Vol. 89, No. 3, 2017. P. 035002.
4. Moissan H. Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo // Comptes rendus., Vol. 139, 1904. pp. 773-86.
5. Heck P.R. Lifetimes of interstellar dust from cosmic ray exposure ages of presolar silicon carbide // Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 117, No. 4, 2020. pp. 1884-1889.
6. Vlasov A.S., Zakharov A.I., Sarkisyan O.A., Lukasheva N.A. Obtaining silicon carbide from rice husks // Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 32, No. 9-10, 1991. pp. 521-523.
7. Lely J.A. Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Vol. 32, 1955. pp. 229-236.
8. Ohtani N. Large High-Quality Silicon Carbide Single Crystal Substrates // Nippon Steel Technical report, Vol. 84, 2001.
9. Harris G.L. Properties of silicon carbide. IET, 1995. 170-180 pp.
10. Byrappa K., Ohachi T. Crystal growth technology. Springer, 2003. 180-200 pp.
11. Bakin A.S. SiC Homoepitaxy and Heteroepitaxy. Vol 1. // In: SiC materials and devices. World Scientific, 2006. pp. 43-76.
12. Cheung R, editor. Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments. Imperial College Press, 2006. 3 pp.

13. Morkoç H., Strite S., Gao G.B., Lin M.E., Sverdlov B., Burns M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies // *J. of Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 3, 1994. P. 1363.
14. Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., Shirakawa N., Akimitsu J. Superconductivity in carrier-doped silicon carbide // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 9, No. 4, 2008. P. 044204.
15. Ramsdell L.S. Studies of silicon carbide // *Amer. Mineral*, Vol. 32, 1947. P. 64.
16. Matsunami H., Kimoto. T. Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy // *Mater. Sci. Eng. R*, Vol. 20, 1997. P. 125.
17. Bhatnagar M., Baliga B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices // *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 40, No. 3, 1993. pp. 645-655.
18. Properties of Silicon Carbide (SiC) [Электронный ресурс] // Ioffe Institute: [сайт]. URL: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>
19. Ivanov P.A., Levinshtein M.E., Mnatsakanov T.T. Power Bipolar Devices Based on Silicon Carbide // *Semiconductors*, Vol. 39, No. 8, 2005. pp. 861-877.
20. Liu G., Tuttle B.R., Dhar S. Silicon carbide: a unique platform for metal-oxide-semiconductor physics // *Appl. Phys. Rev.*, Vol. 2, No. 021307, 2015.
21. Matsunami H. Current SiC technology for power electronic devices beyond Si // *Microelectron. Eng.*, Vol. 83, 2006. pp. 2-4.
22. Martini F., Politi A. Linear integrated optics in 3C silicon carbide // *Opt. Express*, Vol. 25, No. 10735, 2017.
23. Ou H., Ou Y., Argyraki A., Schimmel S., Kaiser M., Wellmann P., Linnarsson M.K., Jokubavicius V., Sun J., Liljedahl R., Syväjärvi M. Advances in wide bandgap SiC for optoelectronics // *Eur. Phys. J.*, Vol. 87, 2014. P. 58.
24. Mishra N., Boeckl J., Motta N., Iacopi F. Graphene growth on silicon carbide: A review // *pss (a)*, Vol. 213, No. 9, 2016. pp. 2277-89.

25. Lohrmann A., Iwamoto N., Bodrog Z., Castalietto S., Ohshima T., Karle T.J., Gali A., Praver S., McCallum J.C., Johnson B.C. Single-photon emitting diode in silicon carbide // *Nat. Comm.*, Vol. 6, No. 7783, 2015.
26. Khrantsov I.A., Vyshnevyy A.A., Fedyanin D.Y. Enhancing the brightness of electrically driven single-photon sources using color centers in silicon carbide // *NPJ Quantum Inf.*, Vol. 4, 2018. P. 15.
27. Atatüre M., Englund D., Vamivakas N., Lee S.Y., Wrachtrup J. Material platforms for spin-based photonic quantum technologies // *Nat. Rev. Mater.*, Vol. 3, 2018. P. 38.
28. Vainer V.S., Il'in V.A. Electron spin resonance of exchange-coupled vacancy pairs in hexagonal silicon carbide // *Soviet Physics Solid State*, Vol. 23, 1981. P. 2126.
29. Itoh H., Kawasuso A., Ohshima T., Yoshikawa M., Nashiyama I., Tanigawa S., Misawa S., Okumura H., Yoshida S. Intrinsic Defects in Cubic Silicon Carbide // *Phys. stat. sol.*, Vol. 162, 1997. P. 173.
30. Baranov P.G., Mokhov E.N., Orlinskii S.B., Schmidt J. Neutral and negatively charged silicon vacancies in neutron irradiated SiC: a highfield electron paramagnetic resonance study // *Phys. B: Cond. Matt.*, Vol. 308-310, 2001. pp. 680-683.
31. Bardeleben H.J., Cantin J.L., Vickridge I., Battistig G. Proton-implantation-induced defects in n-type 6H-and 4H-SiC: An electron paramagnetic resonance study // *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 10126, 2000.
32. Itoh A., Matsunami H. Analysis of schottky barrier heights of metal/SiC contacts and its possible // *physica status solidi (a)*, Vol. 162, No. 1, 1997. P. 389.
33. Son N.T., Hai P.N., Janzén E. Silicon antisite in 4H-SiC // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 4, 2001. P. 045502.

34. Umeda T., Son N.T., Isoya J., Janzén E., Ohshima T., Morishita N., Itoh H., Gali A. Identification of the carbon antisite-vacancy pair in 4H-SiC // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, No. 145501, 2006.
35. van Ryneveld W.P., Loubser J.H.N. *Br. J. appl. Phys.*, Vol. 17, 1966. pp. 1277-83.
36. Loubser J.H.N., Balona L.A.D.S., van Ryneveld W.P. *Muter. Res. Bull.*, Vol. 4, 1969. pp. 249-59.
37. Balona L.A.D.S., Loubser J.H.N. ESR in irradiated silicon carbide // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 2344, Vol. 3, 1970. P. 2344.
38. Zywiets A., Furthmüller J., Bechstedt F. Vacancies in SiC: Influence of Jahn-Teller distortions, spin effects, and crystal structure // *Phys. Rev. B*, Vol. 59, No. 23, 1999. P. 15166.
39. Vainer V.S., Veigner V.I., Il'n V.A., Tsvetkov V.F. *Sov. Phys. Solid State*, Vol. 22, 1980. P. 2011.
40. Sorman E., Son N.T., Chen W.M. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 4, 2000. P. 2613.
41. Mizuochi N., Yamasaki S., Takizawa H., Morishita N., Ohshima T., Itoh H., Isoya J. Continuous-wave and pulsed EPR study of the negatively charged silicon vacancy with $S=3/2$ and C_{3v} symmetry in n-type 4H-SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 66, No. 235202, 2002.
42. Janzén E., Gali A., Carlsson P.G., Magnusson B., Son N.T. The silicon vacancy in SiC // *Physica B*, Vol. 404, 2009. pp. 4354-4358.
43. Soltamov V.A., Yavkin B.V., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Breev I.D., Bundakova A.P., Babunts R.A., Anisimov A.N., Baranov P.G. Electron nuclear interactions in spin-3/2 color centers in silicon carbide: A high-field pulse EPR and ENDOR study // *Phys. Rev. B*, Vol. 104, No. 125205, 2021.
44. Ivády V., Davidsson J., Son N.T., Ohshima T., Abrikosov I.A., Gali A. Identification of Si-vacancy related room-temperature qubits in 4H silicon carbide // *Phys. Rev. B*, Vol. 96, No. 161114.

45. Lee K.M., Dang L.S., Watkins G.D., Choyke W.J. Optically detected magnetic resonance study of SiC:Ti // *Phys. Rev. B*, Vol. 32, No. 2273, 1985.
46. Maier K., Muller H.D., Schneider J. Transition Metals in Silicon Carbide (SiC): Vanadium and Titanium // *Mat. Sci. Forum.*, Vol. 83-87, 1992. pp. 1183-1194.
47. Baranov P.G., Bundakova A.P., Soltamova A.A., Orlinskii S.B., Borovykh I.V., Zondervan R., Verberk R., Schmidt J. Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy // *Phys. Rev. B*, Vol. 83, No. 125203, 2011.
48. Soltamov V.A., Soltamova A.A., Baranov P.G., Proskuryakov I.I. Room Temperature Coherent Spin Alignment of Silicon Vacancies in 4H- and 6H-SiC // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, No. 226402, 2012.
49. Anisimov A.N., Simin D., Soltamov V.A., Lebedev S.P., Baranov P.G., Astakhov G.V., Dyakonov V. Optical thermometry based on level anticrossing in silicon carbide // *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 33301, 2016.
50. Wagner M., Magnusson B., Chen W.M., Janzen E., Sorman E., Hallin C., Lindstrom J.L. Electronic structure of the neutral silicon vacancy in 4H and 6H SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 16555, 2000.
51. Astakhov G., Simin D., Dyakonov V., Yavkin B., Orlinskii S., Proskuryakov I., Anisimov A., Soltamov V., Baranov P. Spin Centres in SiC for Quantum Technologies // *Appl. Magn. Reson.*, Vol. 47, 2016. P. 793.
52. Fuchs F., Stender B., Trupke M., Simin D., Pflaum J., Dyakonov V., Astakhov G. Engineering near-infrared single-photon emitters with optically active spins in ultrapure silicon carbide // *Nat. Comm.*, Vol. 6, No. 7578, 2015.
53. Hain T.C., Fuchs F., Soltamov V.A., Baranov P.G., Astakhov G.V., Hertel T., Dyakonov V. Excitation and recombination dynamics of vacancy-related spin centers in silicon carbide // *J. Appl. Phys.*, Vol. 115, No. 133508, 2014.
54. Riedel D., Fuchs F., Kraus H., V  th S., Sperlich A., Dyakonov V., Soltamova A.A., Baranov P.G., Ilyin V.A., Astakhov G.V. Resonant Addressing and

- Manipulation of Silicon Vacancy Qubits in Silicon Carbide // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, No. 226402, 2012.
55. Biktagirov T., Schmidt W.G., Gerstmann U., Yavkin B., Orlinskii S., Baranov P., Dyakonov V., Soltamov V. Polytypism driven zero-field splitting of silicon vacancies in 6H-SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 98, No. 195204, 2018.
 56. Nagy R., Widmann M., Niethammer M., Dasari D.B. , Gerhardt I., Soykal Ö.O., Radulaski M., Ohshima T., Vučković J., Son N.T., et al. Quantum Properties of Dichroic Silicon Vacancies in Silicon Carbide // *Phys. Rev. Appl.*, Vol. 9, No. 034022, 2018.
 57. Widmann M., Lee S.Y., Rendler T., Son N.T., Fedder H., Paik S., Yang L.P., Zhao N., Yang S., Booker I., et al. Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature // *Nat. Mat.*, Vol. 14, 2015. pp. 164-168.
 58. Simin D., Kraus H., Sperlich A., Ohshima T., Astakhov G.V., Dyakonov V. Locking of electron spin coherence above 20 ms in natural silicon carbide // *Phys. Rev. B*, Vol. 95, No. 161201, 2017.
 59. Nakashima S., Harima H. Raman investigation of SiC polytypes // *pss (a)*, Vol. 162, No. 1, 1997. pp. 39-64.
 60. McNeil L.E., Grimsditch M., French R.H. Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride // *Journal of Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 76, No. 5, 1993. pp. 1132-1136.
 61. Singh H., Anisimov A.N., Nagalyuk S.S., Mokhov E.N., Baranov P.G., Suter D. Experimental characterization of spin-3/2 silicon vacancy centers in 6H-SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 101, No. 134110, 2020.
 62. Ramsey N.F. A Molecular Beam Resonance Method with Separated Oscillating Fields // *Phys. Rev.*, Vol. 78, 1950. P. 695.
 63. Panyutin E.A., Sharofidinov S.S., Orlova T.A., Snytkina S.A., Lebedev A.A. Biplanar epitaxial AlN/SiC/(n, p)SiC structures for high-temperature functional electronic devices // *Tech. Phys.*, Vol. 65, 2020. P. 428.

64. Néel D., Roland I., Checoury X., Kurdi M.E., Sauvage S., Brimont C., Guillet T., Gayral B., Semond F., Boucaud P. Aluminum nitride photonic crystals and microdiscs for ultra-violet nanophotonics // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 5, No. 023001, 2014.
65. Davydov V.Y., Kitaev Y.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN // *Phys. Rev. B*, Vol. 58, 1998. pp. 12899-12907.
66. Lebedev A.A., Lebedev S.P., Davydov V.Y., Novikov S.N., Makarov Y.N. Growth and investigation SiC based heterostructures // *Proceedings of the 15th Biennial Baltic Electronics Conference*, 2016. pp. 4-5.
67. Son N.T., Anderson C.P., Bourassa A., Miao K.C., Babin C., Widmann M., Niethammer M., Ul Hassan J., Morioka N., Ivanov I.G., et al. Developing silicon carbide for quantum spintronics // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 116, No. 190501, 2020.
68. Kraus H., Soltamov V.A., Riedel D., Văth S., Fuchs F., Sperlich A., Baranov P.G., Dyakonov V., Astakhov G.V. Room-temperature quantum microwave emitters based on spin defects in silicon carbide // *Nat. Phys.*, Vol. 10, 2014. pp. 157-162.
69. Koehl W.F., Buckley B.B., Heremans F.J., Calusine G., Awschalom D.D. Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide // *Nature*, Vol. 479, 2011. pp. 84-87.
70. Soltamov V.A., Kasper C., Poshakinskiy A.V., Anisimov A.N., Mokhov E.N., Sperlich A., Tarasenko S.A., Baranov P.G., Astakhov G.V., Dyakonov V. Excitation and coherent control of spin qubit modes in silicon carbide at room temperature // *Nat. Comm.*, Vol. 10, No. 1678, 2019.
71. Christle D.J., Klimov P.V., de las Casas C.F., Szász K., Ivády V., Jokubavicius V., Ul Hassan J., Syväjärvi M., Koehl W.F., Ohshima T., et al. Isolated Spin Qubits in SiC with a High-Fidelity Infrared Spin-to-Photon Interface // *Phys. Rev. X*, Vol. 7, No. 021046, 2017.

72. Morioka N., Babin C., Nagy R., Gediz I., Hesselmeier E., Liu D., Joliffe M., Niethammer M., Dasari D., Vorobyov V., et al. Spin-controlled generation of indistinguishable and distinguishable photons from silicon vacancy centres in silicon carbide. // Nat. Comm., Vol. 11, No. 1, 2020. P. 2516.
73. Anderson C.P., Bourassa A., Miao K.C., Wolfowicz G., Mintun P.J., Crook A.L., Abe H., Ul Hassan J., Son N.T., Ohshima T., Awschalom D.D. Electrical and optical control of single spins integrated in scalable semiconductor devices // Science, Vol. 366, No. 6470, 2019. pp. 1225-1230.
74. Lukin D.M., Dory C., Guidry M.A., Yang K.Y., Mishra S.D., Trivedi R., Radulaski M., Sun S., Vercruyssen D., Ahn G.H., Vučković J. 4H-silicon-carbide-on-insulator for integrated quantum and nonlinear photonics // Nat. Photonics, Vol. 14, 2020. pp. 330-334.
75. Niethammer M., Widmann M., Rendler T., Morioka N., Chen Y.C., Stöhr R., Hassan J.U., Onoda S., Ohshima T., Lee S.Y., et al. Coherent electrical readout of defect spins in silicon carbide by photo-ionization at ambient conditions // Nat. Comm., Vol. 10, No. 5569, 2019.
76. Simin D., Soltamov V.A., Poshakinskiy A.V., Anisimov A.N., Babunts R.A., Tolmachev D.O., Mokhov E.N., Trupke M., Tarasenko S.A., Sperlich A., et al. All-Optical dc Nanotesla Magnetometry Using Silicon Vacancy Fine Structure in Isotopically Purified Silicon Carbide // Phys. Rev. X, Vol. 6, No. 031014, 2016.
77. Nagy R., Niethammer M., Widmann M., Chen Y.C., Udvarhelyi P., Bonato C., Hassan J.U., Karhu R., Ivanov I.G., Son N.T., et al. High-fidelity spin and optical control of single silicon-vacancy centres in silicon carbide // Nat. Comm., Vol. 10, No. 1954, 2019.
78. Banks H.B., Soykal Ö.O., Myers-Ward R.L., Gaskill D.K., Reinecke T.L., Carter S.G. Resonant optical spin initialization and readout of single silicon vacancies in 4H-SiC // Phys. Rev. Appl., Vol. 11, No. 024013, 2019.

79. Breev I.D., Anisimov A.N., Wolfson A.A., Kazarova O.P., Mokhov E.N. Raman scattering in AlN crystals grown by sublimation on SiC and AlN seeds // *Semiconductors*, Vol. 53, 2019. pp. 1558–1561.
80. Breev I.D., Anisimov A.N., Baranov P.G., Mokhov E.N. Optical confocal spectroscopy of SiC and AlN interfaces using Raman scattering and optically detected magnetic resonance // *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 1400, No. 066018, 2019.
81. Hu W., Guo L., Guo Y., Wang W. Growing AlN crystals on SiC seeds: Effects of growth temperature and seed orientation // *J. Cryst. Growth*, Vol. 541, No. 125654, 2020.
82. Mokhov E.N., Argunova T.S., Je J.H., Kazarova O.P., Shcherbachev K.D. Freestanding single crystal AlN layers grown using the SiC substrate evaporation method // *Cryst. Eng. Commun.*, Vol. 19, 2017. P. 3192.
83. Mokhov E.N., Wolfson A.A. Growth of AlN and GaN crystals by sublimation // In: *Single Crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2018.
84. Sugie R., Uchida T. Determination of stress components in 4H-SiC power devices via Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.*, Vol. 122, No. 195703, 2017.
85. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D., Tasci E., de la Flor G., Kirov A. Crystallography online: Bilbao crystallographic server // *Bulg. Chem. Commun.*, Vol. 43, 2011. pp. 183-197.
86. Sugiyama N., Yamada M., Urakami Y., Kobayashi M., Masuda T., Nishikawa K., Hirose F., Onda S. Correlation of stress in silicon carbide crystal and frequency shift in micro-Raman spectroscopy // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1693, 2014. pp. 107-112.
87. Feldman D.W., Parker J.H., Choyke J.W.J., Patrick L. Raman scattering in 6H SiC // *Phys. Rev.*, Vol. 170, No. 698, 1968.
88. Lughì V., Clarke D.R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, No. 241911, 2006.

89. Kamitani K., Grimsditch M., Nipko J.C., Loong C.K., Okada M., Kimura I. The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals // *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, 1997. P. 3152.
90. Zollner C.J., Almogbel A., Yao Y., SaifAddin B.K., Wu F., Iza M., DenBaars S.P., Speck J.S., Nakamura S. Reduced dislocation density and residual tension in AlN grown on SiC by metalorganic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 115, No. 161101, 2019.
91. Liu L., Liu B., Edgar J.H., Rajasingam S., Kuball M. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation // *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, 2002. pp. 5183-5188.
92. Li Z., Bradt R.C. Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide // *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, 1986. pp. 863-66.
93. Li Z., Bradt R.C. Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC // *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, 1986. P. 312.
94. Yim W.M., Paff R.J. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon // *J. Appl. Phys.*, Vol. 45, 1974. P. 1456.
95. Tanaka S., Kern R.S., Davis R.F. Initial stage of aluminum nitride film growth on 6H-silicon carbide by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, 1995. pp. 37-39.
96. Astakhov G.V., Dyakonov V. Defects for Quantum Information Processing in SiC // In: *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*. Woodhead Publishing, 2018. pp. 211–240.
97. Castelletto S., Boretti A. Silicon carbide color centers for quantum applications // *J. Phys.: Photonics*, Vol. 2, No. 022001, 2020.
98. Lukin D.M., Guidry M.A., Vuc̑kovic' J. Integrated quantum photonics with silicon carbide: Challenges and prospects // *PRX Quantum*, Vol. 1, No. 020102, 2020.

99. Tarasenko S.A., Poshakinskiy A.V., Simin D., Soltamov V.A., Mokhov E.N., Baranov P.G., Dyakonov V., Astakhov G.V. Spin and Optical Properties of Silicon Vacancies in Silicon Carbide – A Review // *Phys. Status Solidi B*, Vol. 255, No. 1700258, 2018.
100. Falk A.L., Klimov P.V., Buckley B.B., Ivady V., Abrikosov I.A., Calusine G., Koehl W.F., Gali A., Awschalom D.D. Electrically and Mechanically Tunable Electron Spins in Silicon Carbide Color Centers // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, No. 187601, 2014.
101. Lukin D.M., White A.D., Trivedi R., Guidry M.A., Morioka N., Babin C., Soykal O.O., Ul Hassan J., Son N.T., Ohshima T., et al. Spectrally reconfigurable quantum emitters enabled by optimized fast modulation // *npj Quantum Information*, Vol. 6, No. 80, 2020.
102. Rühl M., Bergmann L., Krieger M., Weber H.B. Stark Tuning of the Silicon Vacancy in Silicon Carbide // *Nano Lett.*, Vol. 20, 2020. pp. 658-663.
103. Breev I.D., Likhachev K.V., Yakovleva V.V., Hubner R., Astakhov G.V., Baranov P.G., Mokhov E.N., Anisimov A.N. Stress distribution at the ALN/SiC heterointerface probed by Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.*, Vol. 129, No. 055304, 2021.
104. Poshakinskiy A.V., Astakhov G.V. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation // *Phys. Rev. B*, Vol. 100, No. 094104, 2019.
105. Udvarhelyi P., Gali A. Ab Initio Spin-Strain Coupling Parameters of Divacancy Qubits in Silicon Carbide // *Phys. Rev. Appl.*, Vol. 10, No. 054010, 2018.
106. Orlinski S.B., Schmidt J., Mokhov E.N., Baranov P.G. Silicon and carbon vacancies in neutron-irradiated SiC: A high-field electron paramagnetic resonance study // *Phys. Rev. B*, Vol. 67, No. 125207, 2003.
107. Anisimov A.N., Soltamov V.A., Breev I.D., Khalisov M.M., Babunts R.A., Ankudinov A.V., Baranov P.G. Physical Foundations of an Application of

Scanning Probe with Spin Centers in SiC for the Submicron Quantum Probing of Magnetic Fields and Temperatures // JETP Lett., Vol. 108, 2018. P. 610.

108. Awschalom D.D., Hanson R., Wrachtrup J., Zhou B.B. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins // Nat. Photonics, Vol. 12, 2018. pp. 516-527.
109. De Greve K., Yamamoto Y. Spin-Photon Entanglement in Semiconductor Quantum Dots // In: Towards SolidState-Based Quantum Repeaters. Tokyo: Springer Japan, 2016. pp. 71-89.
110. Hensen B., Bernien H., Dréau A.E. Loophole-free bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres // Nature, Vol. 526, 2015. pp. 682-686.
111. Riedel D., Fuchs F., Kraus H., Văth S., Sperlich A., Dyakonov V., Soltamova A.A., Baranov P.G., Ilyin V.A., Astakhov G.V. Resonant Addressing and Manipulation of Silicon Vacancy Qubits in Silicon Carbide // Phys. Rev. Lett., Vol. 109, No. 226402, 2012.
112. Radulaski M., Widmann M., Niethammer M., Zhang J.L., Lee S.Y., Rendler T., Lagoudakis K.G., Son N.T., Janzén E., Ohshima T., Wrachtrup J., Vučković J. Scalable Quantum Photonics with Single Color Centers in Silicon Carbide // Nano Lett., Vol. 17, 2017. pp. 1782-1786.
113. Bracher D.O., Zhang X., Hu E.L. Selective Purcell enhancement of two closely linked zero-phonon transitions of a silicon carbide color center // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 114, 2017. pp. 4060-4065.
114. Udvarhelyi P., Nagy R., Kaiser F., Lee S.Y., Wrachtrup J., Gali A. Spectrally Stable Defect Qubits with no Inversion Symmetry for Robust Spin-To-Photon Interface // Phys. Rev. Appl., Vol. 11, No. 044022, 2019.
115. Soykal O.O., Dev P., Economou S.E. Silicon vacancy center in 4H-SiC: Electronic structure and spin-photon interfaces // Phys. Rev. B, Vol. 93, No. 081207, 2016.

116. Economou S.E., Dev P. Spin-photon entanglement interfaces in silicon carbide defect centers // *Nanotechnology*, Vol. 27, No. 504001, 2016.
117. Shang Z., Berencén Y., Hollenbach M., Zhou S., Kraus H., Ohshima T., Astakhov G.V. Microwave-Assisted Spectroscopy of Vacancy-Related Spin Centers in Hexagonal SiC // *Phys. Rev. Appl.*, Vol. 15, No. 034059, 2021.
118. Landau L., Lifshitz E. *Quantum Mechanics: NonRelativistic Theory*. Elsevier Science, 2013.
119. Bir G., Pikus G. *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. Wiley, 1974.
120. Lowdin P.O. A note on the quantum mechanical perturbation theory // *J. Chem. Phys.*, Vol. 19, 1951. P. 1396.
121. Breev I.D., Shang Z., Poshakinskiy A.V. Inverted fine structure of a 6H-SiC qubit enabling robust spin-photon interface // *npj Quantum Information*, Vol. 8, 2022. P. 23.
122. Banks H.B., Soykal Ö.O., Myers-Ward R.L., Gaskill D.K., Reinecke T.L., Carter S.G. Resonant Optical Spin Initialization and Readout of Single Silicon Vacancies in 4H-SiC // *Phys. Rev. Appl.*, Vol. 11, No. 024013, 2019.
123. Klimov P.V., Falk A.L., Christle D.J., Dobrovitski V.V., Awschalom D.D. Quantum entanglement at ambient conditions in a macroscopic solid-state spin ensemble // *Sci. Adv.*, Vol. 1, No. e1501015, 2015.
124. Anisimov A.N., Soltamov V.A., Mokhov E.N., Baranov P.G., Astakhov G.V., Dyakonov V. RoomTemperature Level Anticrossing and Cross-Relaxation Spectroscopy of Spin Color Centers in SiC Single Crystals and Nanostructures // *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 49, 2018. P. 85.
125. Sosnovsky D.V., Ivanov K.L. Level-crossing induced spin phenomena in sic: A theoretical study // *Phys. Rev. B*, Vol. 103, No. 014403, 2021.

126. Dong W., Doherty M.W., Economou S.E. Spin polarization through intersystem crossing in the silicon vacancy of silicon carbide // *Physical Review B*, Vol. 99, No. 184102, 2019.
127. Breev I.D., Poshakinskiy A.V., Yakovleva V.V., Nagalyuk S.S., Mokhov E.N., Hubner R., Astakhov G.V., Baranov P.G., Anisimov A.N. Stress-controlled zero-field spin splitting in silicon carbide // *Applied Physics Letters*, Vol. 118, No. 084003, 2021.
128. Soltamov V.A., Yavkin B.V., Anisimov A.N., Singh H., Bundakova A.P., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Mokhov E.N., Suter D., Baranov P.G. Relaxation processes and high-field coherent spin manipulation in color center ensembles in 6H-SiC // *Phys. Rev. B*, Vol. 103, No. 195201, 2021.