

СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗВЕРТКИ ТЕМПЕРАТУРЫ

И. Д. Бреев*, А. Н. Анисимов, Р. А. Бабунц, П. Г. Баранов

УДК 539.126.4

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,
194021, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: breev.ilia.d@mail.ioffe.ru

(Поступила 30 июля 2019)

Развит чисто оптический метод регистрации магнитного резонанса с температурной разверткой, в котором используется зависимость параметров спинового гамильтониана парамагнитных центров окраски в карбиде кремния от температуры. Регистрация основана на природном механизме оптического выстраивания населенностей спиновых уровней в широком диапазоне температур, включая комнатную температуру, и на изменении этих населенностей в областях антипересечения или кросс-релаксации уровней.

Ключевые слова: карбид кремния, вакансионные центры, оптически детектируемый магнитный резонанс, температурная развертка, вакансия кремния.

All-optical method for magnetic resonance detection (ODMR) with temperature sweep is developed. The method uses the temperature dependence of the spin Hamiltonian parameters of paramagnetic color centers in silicon carbide. The detection process is based on the natural mechanism of optical alignment of spin sublevel populations in a wide temperature range, including room temperature, and on the change of these populations during level anti-crossing or cross-relaxation processes.

Keywords: silicon carbide, vacancy centers, optical method for magnetic resonance detection, temperature sweep, silicon vacancy.

Введение. Термометр, способный к высокому температурному разрешению в широком диапазоне температур, а в дальнейшем и к интеграции в живую систему, мог бы стать мощным новым инструментом во многих областях биологических, физических и химических исследований [1, 2]. Высокотемпературные оптические спиновые манипуляции, продемонстрированные на спиновых центрах окраски атомарных размеров в алмазе и карбиде кремния (SiC), открывают новое направление применения спиновых явлений как в фундаментальных, так и прикладных исследованиях [3]. Зависимость положения резонансных линий оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в спиновых центрах окраски от магнитного поля и температуры дает возможность получать информацию о локальном магнитном поле или локальной температуре в области возбуждения. Обычно спектры ОДМР регистрируются с разверткой магнитного поля или микроволновой частоты. Важно отметить, что фотолюминесценция (ФЛ) упомянутых спиновых центров окраски в SiC (850—950 нм) совпадает с окном прозрачности волоконной оптики и живых систем. Ввиду этого появляется возможность локального контроля температуры в различных объектах, включая живые системы.

В работах [4, 5] показано, что положение в магнитном поле сигналов антипересечения уровней в возбужденном состоянии для спиновых центров со спином $S = 3/2$, а также положение сигналов кросс-релаксации сильно зависят от температуры. Эти линии было предложено использовать для создания квантовых сенсоров температуры.

В настоящей работе предлагается метод регистрации ОДМР путем развертки температуры. Сигналы ОДМР регистрируются только для центров, у которых положения линий в спектре ОДМР (спиновое гамильтониана) зависят от температуры. Появляется возможность разделения сигналов маг-

SPECTROSCOPY OF OPTICAL DETECTION OF MAGNETIC RESONANCE IN SILICON CARBIDE USING TEMPERATURE SWEEP

I. D. Breev*, A. N. Anisimov, R. A. Babunts, P. G. Baranov (Ioffe Institute, St.-Petersburg, 194021, Russia; e-mail: breev.ilia.d@mail.ioffe.ru)

нитного резонанса по степени их температурной зависимости. Продемонстрирована возможность осуществления записи спектра ОДМР для образца 15R-SiC с температурной разверткой по аналогии с температурной разверткой спектров ОДМР для NV-центров в алмазе [6].

Эксперимент. Монокристалл 15R-SiC с низкой концентрацией азота ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) выращен методом физического осаждения из газовой фазы. Для создания спиновых центров образец подвергался облучению электронами с энергией 1.4 МэВ и плотностью потока $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Оптическое возбуждение осуществлялось излучением лазера $\lambda = 808 \text{ нм}$, $P = 600 \text{ мВт}$, спектры ФЛ зарегистрированы в диапазоне 850—1000 нм. Магнитное поле изменялось в диапазоне 0—22 мТл вдоль оси с кристалла. Синхронное детектирование сигнала ФЛ проведено на частоте 530 Гц с амплитудой модуляции магнитного поля $< 1 \text{ мТл}$. Развертка температуры осуществлялась с помощью криостата с рабочим диапазоном 77—320 К, для детектирования температуры на образце использован температурный датчик на основе термопары.

Результаты и их обсуждение. Рассматриваемые спиновые центры окраски в SiC с $S = 3/2$ представляют собой комбинации вакансий кремния и углерода (далее V_{Si} -центры). Нами принята модель, в которой отрицательно заряженная вакансия кремния возмущена вакансией углерода, расположенной по соседству вдоль оси симметрии кристалла с [3, 7]. Основное и возбужденное состояния спинового центра имеют спин $3/2$. Время жизни в возбужденном состоянии $\sim 6 \text{ нс}$, ФЛ с высоким квантовым выходом наблюдается в ближнем ИК диапазоне (850—950 нм).

Карбид кремния кристаллизуется в виде разных политипов, среди которых наибольший интерес, связанный с наблюдаемыми в них спиновыми центрами, представляют гексагональные 4H-, 6H-SiC и ромбоэдрический 15R-SiC. Рассмотрим ромбоэдрический политип 15-SiC, в котором имеются пять неэквивалентных позиций кремния (углерода). Ранее [7] были обнаружены и изучены по крайней мере три спиновых центра окраски (V_{Si} -центра), в которых ОДМР наблюдается при комнатной температуре. Они различаются энергиями нуль-фононных линий люминесценции и расщеплением между проекцией спина $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ в нулевом магнитном поле (табл. 1).

Стандартный спиновый гамильтониан, описывающий систему энергетических уровней спинового центра во внешнем магнитном поле, выглядит следующим образом:

$$H = \gamma \mathbf{S} \mathbf{B} + D \left[S_z^2 - 1/3 S(S+1) \right],$$

где γ — гиромангнитное отношение; \mathbf{S} — оператор спина; \mathbf{B} — индукция магнитного поля; D — параметр расщепления в нулевом магнитном поле, S_z — проекция оператора спина на выделенную ось Z , $S = 3/2$. Первое слагаемое описывает зеемановское взаимодействие в магнитном поле, второе — расщепление тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле с параметром D , определяющим расщепление системы подуровней в нулевом магнитном поле с расщеплением $\Delta = 2|D|$. Параметр D для основного состояния спинового центра не зависит от температуры, тогда как для возбужденного состояния наблюдается сильная температурная зависимость [4].

Особенность данного спинового центра — спиновое выстраивание при нерезонансном оптическом возбуждении. При этом определенные спиновые уровни становятся преимущественно населенными (см. табл. 1). Этот процесс создает разность населенностей спиновых подуровней, которая обеспечивает возможность влияния процессов антипересечения уровней и кросс-релаксации на населенности спиновых подуровней в основном состоянии V_{Si} -центров. Так как интенсивность ФЛ зависит от населенностей спиновых подуровней основного состояния, появляется возможность регистрации этих резонансных процессов по оптическому каналу, т. е. оптической регистрации магнитных резонансов.

Ранее [5] была представлена возможность осуществления измерения температуры с помощью сигналов кросс-релаксации в спектрах ОДМР образца 15R-SiC, содержащего V_{Si} -центры, так как их положение сильно зависит от температуры. Анализ спектров ОДМР, зарегистрированных в широком диапазоне температур 100—300 К, продемонстрирован на рис. 1. Можно идентифицировать широкую

Т а б л и ц а 1. Параметры спиновых центров окраски в 15R-SiC [7]

Спиновый центр	V_2	V_3	V_4
Энергия нуль-фононной линии, эВ/нм (10 К)	1.399/886.5	1.372/903.8	1.352/917
Расщепление в нулевом магнитном поле Δ , МГц/ 10^{-4} см^{-1}	139.2/46.4	11.6/3.87	50.2/16.7
Оптическое выстраивание спиновых уровней при комнатной температуре, $B = 0$	$\pm 3/2$	$\pm 3/2$	$\pm 1/2$

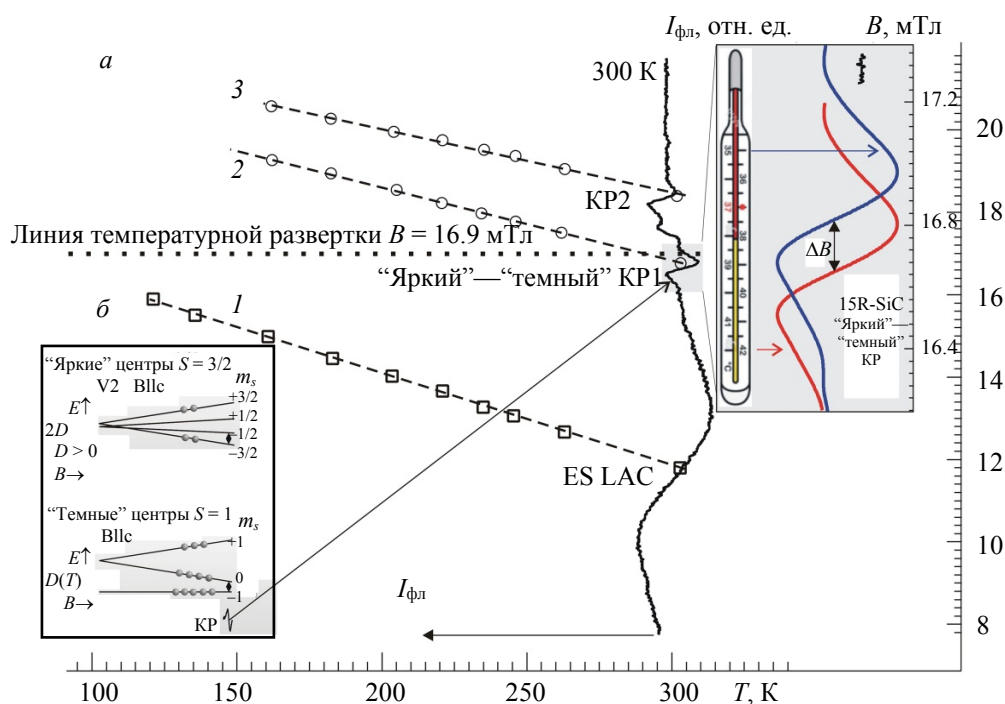


Рис. 1. Зависимость положения резонансных сигналов антипересечения возбужденного состояния и линий кросс-релаксации в спектрах ОДМР с разверткой магнитного поля для 15R-SiC с V_{Si} -центрами от температуры $\lambda_{\text{возб}} = 808$ нм; на вставке *a* — сдвиг резонансной линии кросс-релаксации в магнитном поле при разных температурах в интервале 35—42 °С, соответствующих температуре тела человека; на вставке *б* — схема энергетических уровней V_{Si} -центра в основном состоянии в зависимости от внешнего магнитного поля, а также схема процесса кросс-релаксации между V_{Si} -центром и центром с $S = 1$, не принимающим участия в люминесценции

резонансную линию антипересечения возбужденного состояния V_{Si} -центра, испытывающую значительный температурный сдвиг (линия *1*), а также серию узких резонансных линий, сдвигающихся с температурой (линии *2* и *3*), природу которых связываем с процессами кросс-релаксации между V_{Si} -центром и центром со спином $S = 1$ и расщеплением в нулевом поле, которое зависит от температуры. Процесс кросс-релаксации заключается в том, что при сравнении расщеплений между энергетическими подуровнями разных центров появляется вероятность энергетических переходов между этими подуровнями. Этот процесс изменяет населенности спиновых подуровней основного состояния V_{Si} -центра, что приводит к резонансному изменению интенсивности ФЛ, которая является контрастом ОДМР. На вставке *б* показана система уровней энергии основного состояния V_{Si} -центра во внешнем магнитном поле, на которой видны два антипересечения спиновых подуровней: если энергия уровня $m_S = -3/2$ равна энергии уровня $m_S = +1/2$ и энергия уровня $m_S = -3/2$ равна энергии уровня $m_S = -1/2$. На вставке *б* показана схема процесса кросс-релаксации между V_{Si} -центром “ярким” и “темным” спиновым центром со спином $S = 1$. Назовем этот спиновый центр “темным”, так как он не вносит вклада в ФЛ и его регистрация в ОДМР возможна лишь косвенно, через процесс кросс-релаксации.

При постоянном магнитном поле 16.9 мТл и развертке температуры от 100 до 300 К зарегистрирован спектр ОДМР образца 15R-SiC, содержащего V_{Si} -центры (рис. 2). Наблюдается хорошее согласие результатов сканирования с разверткой температуры и разверткой магнитного поля. На рис. 2 можно идентифицировать часть широкой линии антипересечения уровней (АПУ) возбужденного состояния с центром ~ 100 К при магнитном поле 16.9 мТл. Также наблюдается одна линия кросс-релаксации V_4 , происходящей между V_{Si} -центром V_4 со спином $S = 3/2$ и “темным” центром со спином $S = 1$. Ранее была проведена аппроксимация зависимости положения сигнала кросс-релаксации V_4 в магнитном поле от температуры линейной функцией [5]:

$$B_{CR1}(T) = B_0 - kT,$$

где $B_0 = 21.8$ мТл, $k = 0.017$ мТл/К.

В магнитном поле $B_{CR} V_4 = 16.9$ мТл положение сигнала кросс-релаксации V_4 по температуре $T = 288.24$ К с точностью до единиц совпадает со значением 286.4 К, полученным в спектре ОДМР (рис. 2) при развертке температуры.

В процессе кросс-релаксации трех V_{Si} -центров в 15R-SiC с “темным” спиновым центром с $S = 1$ должны появиться две резонансные линии для каждого V_{Si} -центра, всего шесть линий. В рассматриваемом диапазоне температур могут присутствовать две линии — V_4 -центра и V_2 . Однако интенсивность линии кросс-релаксации V_2 -центра с “темным” центром примерно на порядок меньше интенсивности наблюдаемой линии кросс-релаксации центра V_4 , что показано в [5].

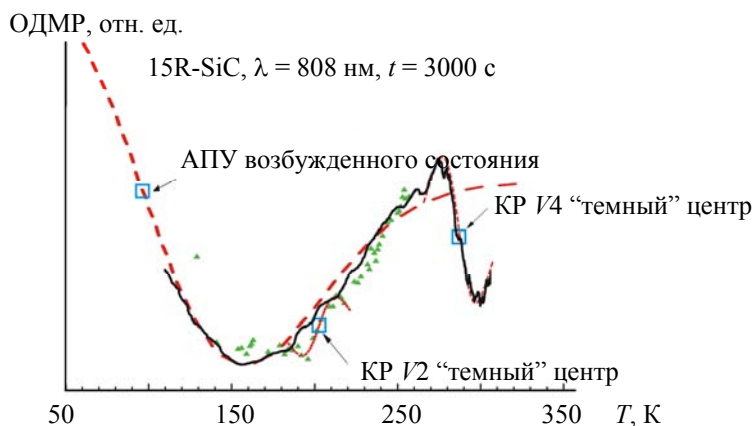


Рис. 2. Спектр медленной температурной развертки ОДМР 15R-SiC, содержащего V_{Si} -центры, во внешнем магнитном поле 16.9 мТл (сплошная линия); Δ — сигналы ОДМР, полученные с разверткой магнитного поля; \square — положения резонансных сигналов, которые попадают в данный диапазон; \triangle — аппроксимация резонансных сигналов кросс-релаксации “ярких” центров V_2 и V_4 с “темным” центром; штриховая линия — аппроксимация резонансного сигнала АПУ возбужденного состояния

Заключение. Зарегистрированные спектры оптически детектируемого магнитного резонанса с температурной разверткой для образца 15R-SiC, содержащего V_{Si} -спиновые центры, согласуются с ранее полученными спектрами оптически детектируемого магнитного резонанса с разверткой магнитного поля. Подтверждены поведение линий кросс-релаксации V_{Si} -центра и “темного” центра со спином $S = 1$ и их дальнейший сдвиг в область более высоких температур. Данный метод регистрации спектров оптически детектируемого магнитного резонанса способен дать информацию исключительно о резонансных сигналах, положение которых зависит от температуры. Предложенный метод регистрации магнитного резонанса представляет интерес для идентификации центров, параметры спинового гамильтониана которых зависят от температуры.

- [1] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, M. D. Lukin. *Nature*, **500**(7460) (2013) 54—58
- [2] O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, T. Yoshioka. *Biophys. J.*, **74** (1998) 82—89
- [3] P. G. Baranov, H.-J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Springer Ser. Mater. Sci.*, **253** (2017) 448
- [4] A. N. Anisimov, D. Simin, V. A. Soltamov, S. P. Lebedev, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, V. Dyakonov. *Nature Sci. Rep.*, **6** (2016) 33301
- [5] A. N. Anisimov, V. A. Soltamov, I. D. Breev, R. A. Babunts, E. N. Mokhov, G. V. Astakhov, V. Dyakonov, D. R. Yakovlev, D. Suter, P. G. Baranov. *AIP Advances* **8**, N 8 (2018) 085304
- [6] P. A. Бабунц, А. А. Солтамова, Д. О. Толмачев, А. А. Солтамов, А. С. Гурин, А. Н. Анисимов, В. Л. Преображенский, П. Г. Баранов. *Письма в ЖТФ*, **95**, № 8 (2012) 477—480
- [7] V. A. Soltamov, B. V. Yavkin, D. O. Tolmachev, R. A. Babunts, A. G. Badalyan, V. Yu. Davydov, E. N. Mokhov, I. I. Proskuryakov, S. B. Orlinskii, P. G. Baranov. *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 247602