

Kvantumbitek és egyfoton források vizsgálata szilícium-karbidban kvantummechanikai szimulációval

PhD Tézisfüzet

Csóré András

Témavezető: Dr. Gali Ádám



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Természettudományi Kar
Atomfizika Tanszék
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Budapest 2020

A kutatások előzménye

A részecskék kvantumviselkedéséből adódó bizonyos — a klasszikus fizika eszközeivel megmagyarázhatatlan — tulajdonságainak mérhetővé és szabályozhatóvá válása lehetővé tette eddig elképzelhetetlen eredmények elérését mind alap-, mind alkalmazott kutatások terén. Ennek köszönhetően a kvantumtechnológia napjaink egyik leggazdagabb perspektívájú alkalmazott tudományává nőtte ki magát.

A kvantumkommunikáció és -kriptográfia gyakorlati megvalósításában az ún. egyfoton források, míg kvantumszámítógépek nélkülözhetetlen építőkövei, a kvantumbitek (vagy qubitek) fizikai reprezentációi lehetnek széles tiltott sávú félvezetőkben mélynívós elektronállapotokat létrehozó ponthibák [Weber et al., 2010]. Az ilyen rendszerek leghíresebb képviselője az ún. nitrogén-vakancia (NV) hiba gyémántban [Doherty et al., 2013]. A kvantumbit állapotot létrehozó elektronszerkezet az NV hiba egyszerűen negatív töltésállapothoz tartozik (NV^-), ezért az NV^- hiba egyszerűen csak NV centrum néven terjedt el. Az alapállapotú elektronszerkezet $S = 1$ triplet spinállapotot valósít meg, amelyhez $m_S = 0, \pm 1$ spin vetületű állapotok tartoznak. Az NV centrum elektronszerkezete megfelelő platformot nyújt az optikai spinpolarizáció folyamatához, amelyet elvégezve az elektronszerkezet az $m_S = 0$ állapotba hozható. Ennek köszönhetően a spin állapot inicializálható, illetve kiolvasható optikai úton, ami megteremti a lehetőségét az NV centrum kvantuminformatikai alkalmazására.

A gyémánt nehéz technológiai kezelhetőségének és nehezen skálázható előállításának köszönhetően megindult a kutatás más széles tiltott sávú félvezetők után, amelyekben hasonlóan kiváló tulajdonságú ponthibák hozhatóak létre. Az egyik ideális jelölt a szilícium-karbid (SiC), amelynek kiforrott előállítási technológiája van és könnyen integrálható a ma használt félvezető eszközökbe.

A gyémántbeli NV centrum ideális tulajdonságai, valamint a gyémánt és a SiC hasonló rácsszerkezete alapján kézenfekvő felderíteni SiC-beli NV centrum tulajdonságait, valamint előállíthatóságának és alkalmazhatóságának lehetőségeit. Korábbi fotolumineszcencia (PL) és elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérések során sikerült azonosítani az NV centrumot a SiC 3C, 4H és 6H politípusaiban [von Bardeleben et al., 2015, von Bardeleben et al., 2016, Zargaleh et al., 2016, Zargaleh et al., 2018a, Zargaleh et al., 2018b]. Ugyanakkor az NV centrum az egyes politípusok lokális szimetriaviszonyainak köszönhetően többféle konfigurációban lehetnek jelen. Ennek megfelelően a 3C politípus rácsszerkezete 1, a 4H politípusé 4, a 6H-SiC szerkezete pedig 6 különböző hibakonfiguráció létrejöttére ad lehetőséget. A mérési eredmények alapján nem sikerült azonosítani az összes jelet az egyes NV

centrum konfigurációkkal, ami elengedhetetlen az alkalmazás tekintetében.

Kísérleti eredmények alapján az optikai spinpolarizáció folyamata ugyanúgy elvégezhető a 4H SiC-beli semleges töltésállapotú divakancia esetén is [Christle et al., 2017]. Ugyanakkor PL és emissziós PL (PLE) mérések során azt vették észre, hogy a semleges divakancia emissziója egy — a vártnál magasabb — gerjesztési küszöbenergia felett indul be [Wolfowicz et al., 2017], [Golter and Lai, 2017]. Ennek magyarázatára az irodalomban két magyarázat is található, amelyek egyetértenek abban, hogy a divakancia — a szokásos implantációval preparált minták esetén — nem a semleges töltésállapotban van jelen. Továbbá fontos kísérleti tény, hogy a ún. „sötét” állapot újraionizálható a kvantumbit állapotot megvalósító semleges divakanciává egy — a qubit manipulációhoz használt gerjesztésnél — rövidebb hullámhosszú optikai gerjesztéssel. Azonban a „sötét” töltésállapotra tett javaslatban elmentmond a két modell: az egyik szerint a divakancia egyszeres pozitív töltésállapotban van jelen [Golter and Lai, 2017], míg a másik modell erre a szerepre az egyszeresen negatív töltésállapotot jelölte meg [Wolfowicz et al., 2017].

A gyémántbeli NV centrum hátránya, hogy az optikai emissziója távol esik a ma használatos telekommunikációs csatornák intervallumától. Elméleti és kísérleti eredmények alapján [Baur et al., 1997] tipikusan az átmeneti fém ponthibák a SiC fontosabb politípusaiban rendelkeznek közeli infravörös (NIR) emisszióval és ennek köszönhetően alkalmasak lehetnek egyfotonforrásnak a kvantumkommunikáció területén. Korábbi kísérleti tanulmányokban végeztek mágneses cirkuláris dikroizmus (MCD) és EPR méréseket is a SiC 6H politípusában jelen lévő vanádium ponthibára [Kaufmann et al., 1997], [Kunzer et al., 1993] amelynek tanúsága szerint a zérus-fonon vonalak (ZPL) beleesnek a telekommunikációs hullámhossz-tartomány O-sávjába (1260-1360 nm). Ezekben a tanulmányokban a kísérleti spektrumok és kristálytér elmélet segítségével, félempirikus módon határozták meg az elektronszerkezetet. Ugyanakkor ezt a modellt semmilyen *első elvű* módszerrel nem támasztották alá. Hasonló mérési eredmények a 4H-SiC-ban lévő vanádium ponthibára nem fellelhetők, ugyanakkor várható, hogy szintén kedvező tulajdonságokat mutat a 4H és 6H politípusok hasonló rácsszerkezetének köszönhetően.

Célkitűzések

A doktori munkám során olyan szilícium-karbidbeli ponthibák elméleti vizsgálatával és alkalmazhatóságának felderítésével foglalkoztam, amelyek – előzetes kísérleti eredmények alapján – kimondottan alkalmasak lehetnek az említett területeken történő felhasználáshoz.

Első célkitűzésem a 4H SiC-beli divakanciához köthető PL spektrumban tapasztalható elnyomódás egy lehetséges fizikai modelljének alátámasztását kíséreltem megtenni. Ehhez kiszámítottam a divakancia egyes hibakonfigurációinak betöltési szintjeit. A PL spektrum ZPL-ének elnyomódásáért az említett elméleti modell szerint a divakancia negatív töltésállapota a felelős, ugyanakkor a kvantumbit állapotot a semleges töltésállapot valósítja meg. Ebből következően kvantumbitként való felhasználás során biztosítani kell a semleges töltésállapot folyamatos fennállását, azaz kontrollját. Ennek megvalósítása érdekében kiszámítottam az egyes divakancia konfigurációk hőmérséklet függő fotoionizációs spektrumát, amely alapján javasolni lehet egy olyan optikai gerjesztő frekvenciát, amely biztosítja a semleges töltésállapot fennmaradását.

Második célom a SiC fontosabb politípusaiban lévő NV centrum egyértelmű azonosítása és alkalmazhatóságának vizsgálata volt. Az NV centrum hibakonfigurációinak azonosításához sűrűségfüggő elméleten (DFT) alapuló módszerekkel megvizsgáltam az elektronszerkezetet, kiszámítottam a zérus-fonon vonalak (ZPL) pozícióját, valamint a mágneses tulajdonságokat. Az előállíthatóság és alkalmazhatóság kérdésének megválaszolásához szokásos eljárásokat — kémiai gőzfázisú leválasztást (CVD) és implantációt — figyelembe véve kiszámítottam az NV centrum koncentrációját egyes politípusokban szokásosan kialakuló egyéb ponthibák mellett.

Harmadik célom a 4H SiC-beli szubsztitúciós vanádium ponthiba PL spektrumának elméleti magyarázata volt. Ehhez szükséges volt kiszámítani az egyelektron szerkezetet, mivel az irodalomban eddig *első elvű* módszerből származó eredmények nem voltak fellelhetők. Az elektronszerkezetekből kiszámítottam ZPL-akat, valamint a spin-pálya felhasadások nagyságát. Az eredményeim alapján azonosítottam a vanádiumhoz köthető PL spektrumban jelen lévő további éles csúcsokat, amelyek a fonon-csatolt optikai átmenetekből származnak.

Vizsgálati módszerek

A doktori munkám során az általam vizsgált ponthibák elektronszerkezetét a Kohn-Sham (KS) DFT alkalmazásával számítottam ki. Jellemzően az ún. PBE [Perdew et al., 1996] és HSE06 [Heyd et al., 2003] kicserélődési-korrelációs funkcionálokat alkalmaztam. A ponthibák modellezéséhez szupercella módszert alkalmaztam, ezen belül a SiC 4H politípusához 576, a 6H politípushoz 432 és 3C politípushoz 512 atomos szupercellát használtam, amelyhez természetes választás síkhullámbázisban kifejteni a KS egyelektron állapotokat. A

Brillouin-zóna mintavételezéséhez az esetek többségében Γ -pontra centrált \mathbf{K} -ponthálókat használtam. A számítások során csak a vegyértékelektronokat kezeltem expliciten, a törzselektronokat az ún. Projector Augmented Wave (PAW) [Blöchl, 1994] módszer keretein belül implicit módon vettem figyelembe. Elektromosan töltött ponthibák esetében a teljes energiában szükséges korrekciót a Freysoldt-módszerrel [Freysoldt et al., 2009] végeztem el. Az képződési energiák és a vizsgált ponthibákra vonatkozó töltésemlegességi egyenlet kiszámítását már rendelkezésre álló, általam módosított programkóddal végeztem. A fotolumineszcencia (PL) spektrumok előállításához az ún. Huang-Rhys (HR) [Alkauskas et al., 2014] közelítést alkalmaztam. Az ezt megvalósító programkód már szintén rendelkezésre állt egyszerű köbös rácsú szupercellák esetére, de képessé tettem hexagonális szupercellába beágyazott ponthibák vizsgálatára is.

Új tudományos eredmények

1. Divakancia fotolumineszcencia spektrumának vizsgálata 4H SiC-ban

Előzetes PL mérések során megfigyelték a 4H SiC-beli divakancia ZPL jeleinek elnyomódását. [Wolfowicz et al., 2017, Golter and Lai, 2017, Magnusson et al., 2018]. A divakancia a 4H SiC-ban 4 különböző hibakonfigurációban lehet jelen: hh , kk , hk , kh konfigurációkban, ahol az első betű a Si vakancia (V_{Si}), a második pedig a C vakancia (V_{C}) rácshelyének szimmetriáját jelenti, mint h - hexagonális és k - köbös. Mindegyik divakancia konfigurációhoz tartozó ZPL mutatja az elnyomódás jelenségét. Mindegyik ZPL újra megjelenik a vonatkozó PL spektrumban a következő gerjesztési küszöbenergiák esetén: 1.310 eV (hh and kk), 1.321 eV (hk) and 1.281 eV (kh) [Magnusson et al., 2018].

A jelenség magyarázatára – kísérleti tapasztalatok alapján – felállított modellt [Magnusson et al., 2018] DFT számítások segítségével igazoltam. Eszerint az implantációval előállított $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ hibák egyszerűen negatív töltésállapotban [$V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^-$] tartanak egyensúlyt a többi – ilyen mintaelőkészítési eljárásnál szokásosan létrejövő – ponthibával [Magnusson et al., 2018]. A $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ hiba ZPL jelének visszaállításához tehát ionizálni kell a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^-$ hibát. Az egyes konfigurációkra rendelkezésre álló kísérleti PLE spektrumok alapján a ZPL jelek visszaállása 1,310 eV (hh és kk); 1,321 eV (hk) és 1,281 eV (kh) gerjesztési energiák felett történik meg, amelyek a modell szerint a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^-$ hiba egyes konfigurációinak ionizációs energiái.

A jelenség magyarázatára az irodalomban két elmélet lehető fel. Mindkét modell azt feltételezi, hogy a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ nem a — kvantumbit állapotot megvalósító — semleges töltésállapotban van jelen, amely a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ ZPL jeleinek hiányét eredményezi. A ZPL jelek visszaépülése a divakancia újraionizációja után történik meg, amiből következően a mért gerjesztési küszöbenergiák az egyes konfigurációk „sötét” állapotból a semleges töltésállapotba történő átmenet újraionizációs energiái. Ugyanakkor, a „sötét” állapot azonosítása ellentmondó a két modell szerint: a Ref. [Golter and Lai, 2017] tanulmányban az egyszerűen pozitív töltésállapotot [$V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^+$] javasolják erre a feladatra, míg a Ref. [Wolfowicz et al., 2017] cikk szerint a „sötét” állapot az egyszerűen negatív töltésállapot [$V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^-$].

Megvizsgáltam az PL elnyomódás lehetséges mechanizmusait különböző hőmérsékleteken DFT számítások segítségével. A rácsszerkezet modellezéséhez 576 atomos szupercellát használtam és a számításokat a HSE06 hibrid funkcionál segítségével végeztem el. A $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^+ \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ bekövetkezhet egy elektron átmenetével a vegyértéksávból a tiltott sávban elhelyezkedő e szintre, míg a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ folyamat megvalósulásához egy elektronnak el kell távoznia a tiltott sávbeli e szintről a vezetési sávba. Ebből következően a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^+ \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ reionizációs folyamathoz szükséges energia közelíthető a vezetési sávél és a (+/0) betöltési szint energiakülönbségével, míg a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ folyamat esetén ez a vezetési sávél és a (0/-) betöltési szint közti energiakülönbséggel becsülhető az újraionizációs energia. A kapott eredményeimet az alábbi két altézispontban foglalom össze:

(a) **A divakancia PL csúcsainak elnyomódása $T \approx 0$ K hőmérsékleten.**

Az egyes divakancia konfigurációk $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ folyamatának energiáira a következő értékeket kaptam: 1.245 eV (hh), 1.209 eV (kk), 1.174 eV (hk) és 1.307 eV (kh). A $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^+ \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ átmenet energiáira 1.070 eV (hh), 1.010 eV (kk), 1.051 eV (hk) és 1.081 eV (kh) értékeket kaptam eredményül.

A $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ újraionizációs átmenetek energiái jó egyezést mutatnak a kísérletekben mért gerjesztési küszöbenergiákkal a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^+ \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ folyamat számított energiáival ellentétben. Ebből arra következtetek, hogy a keresett „sötét” állapotot a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^-$ valósítja meg [P1].

(b) **A divakancia PL csúcsainak elnyomódása véges hőmérsékleten ($T > 0$ K).**

Magasabb hőmérsékleten a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ újraionizációs folyamatot befolyásolhatják a hőmérséklet által keltett fononok csökkentve a gerjesztési küszöbenergiát. Kiszámítottam a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^- \rightarrow V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ for all $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ átmenet hőmérsékletfüggő HR spektrumokat az mindegyik $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ konfiguráció esetére síkhullámbázisú szupercella DFT számítások segítségével. Az eredményeim alapján az újraionizáció a DW faktor felének megfelelő valószínűséggel tör-

ténik meg szobahőmérsékleten (300 K) a semleges töltésállapot qubit manipulációjához használatos gerjesztési energia esetén. Ilyen körülmények között tehát megvalósítható a $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}^0$ qubit töltésállapot kontrollja és szimultán qubit manipulációja.

1. Nitrogén-vakancia (NV) centrum a SiC technológiailag fontosabb politípusaiban

A szilícium-karbid (SiC) technológiai szempontból fontos politípusaiban, nevezetesen a 3C, 4H és 6H politípusokban vizsgáltam az NV centrum kvantumtechnológiai alkalmazások tekintetében fontos tulajdonságait, előállíthatóságának és alkalmazhatóságának feltételeit. A számításokhoz az előbb említett politípusok 512, 576 és 432 atomos szupercelláit alkalmaztam, továbbá a HSE06 és PBE funkcionálokot használtam. Az elektronszerkezetet minden esetben az adott geometria relaxálása mellett határoztam meg.

Az egyszeresen negatívan töltött nitrogén-vakancia ponthiba (NV centrum) 4H SiC-ban ígéretes qubit jelölt. Az NV centrum a 4H poltípusban 4 különböző hibakonfigurációt alkothat: hh , kk , hk és kh , ahol az első karakter jelöli a N atom (N_{C}), a második pedig a Si vakancia rácshelyét (V_{Si}). Új, kísérletileg megfigyelt PL és EPR centrumokat azonosították az NV centrum 4H SiC-beli konfigurációival, ahol kimérték mind a 4 NV centrumhoz köthető jelet [von Bardeleben et al., 2015, von Bardeleben et al., 2016, Zargaleh et al., 2016]. A kimért ZPL jelek a következők: 0.998 eV (PLX1), 0.999 eV (PLX2), 1.014 eV (PLX3) és 1.051 eV (PLX4), míg az idetartozó D konstansok: 1193 MHz, 1270 MHz, 1313 MHz és 1328 MHz.

Az egyes hibakonfigurációk egyértelmű azonosítása a magneto-optikai paramétereken keresztül lehetséges. Ennek érdekében meghatároztam a 4H SiC-beli NV centrum hibakonfigurációinak ZPL vonalait, az alapállapotú hiperfinom csatolás paramétereit (A_{\parallel} , A_{\perp}) ^{29}Si és ^{13}C izotópokat feltételezve, valamint a szintén alapállapotú nulltér-felhasadást jellemző D és E konstansokat síkhullámbázisú DFT számítások segítségével.

Az NV centrum képződésének vizsgálatára két, a gyakorlatban használatos módszert vettem figyelembe: (i) a kémiai gőzfázisú leválasztást (CVD), illetve az (ii) implantációs vagy besugárzásos eljárást, amelyet rendszerint egy magas hőmérsékletű kilágyítás követ. Míg az (i) eljárást egyensúlyi folyamatként közelítettem számításaim során, addig az (ii) módszer nem-egyensúlyi folyamatként kezelhető. Mindkét esetben csak N-nel adalékolt mintákat vizsgáltam, más idegen atomot nem vettem figyelembe. Az (i) esetben maximális N koncentrációt feltételeztem. Az (i) eljárással előkészített mintákban a $N_{\text{C}}V_{\text{Si}}$ hiba mellett létrejönnek alapvető szerkezeti (intrinszik) ponthibák, szubsztitúciós N hiba C atom

helyén (N_C) és négy N atom által körülvett Si vakancia [$(N_C)_4V_{Si}$]. A koncentrációk kiszámításához, az (i) eljárás során alkalmazott szokásos hőmérsékleteket vettem figyelembe (1600°C és 2000 °C között), valamint a töltésemlegességi egyenletet használtam termikus egyensúlyt feltételezve. A (ii) módszer során a tökéletes 4H SiC rácsában keletkezhetnek vakanciák és intersticiális atomok is. A hőkezelés közben ezek a hibák mobilissá válnak és összekapcsolódhatnak különböző hibakomplexumokat kialakítva. A kísérletek alapján az ilyen eljárás során az NV centrum mellett semleges töltésállapotú divakancia is kialakul [von Bardeleben et al., 2015, von Bardeleben et al., 2016]. Ebben az esetben az NV centrum és a divakancia kötési energiáját vizsgáltam, amely zsinórmértékül szolgál a koncentrációviszonyok megbecsléséhez.

A kvantumtechnológiai alkalmazás szempontjából az optikai írás-kiolvasás folyamata (ami végső soron optikai gerjesztés) megköveteli az NV centrum optikai vagy más néven fotostabilitását. Ez kétféleképpen sérülhet: az NV centrum ionizációja révén, illetve a gerjesztés hatására a közeli töltésfluktuációkból (más ponthibák ionizációjából) eredő Stark-effektusnak köszönhetően, ami spektrális diffúziót (a ZPL jelek eltolódását) eredményezhet a PL spektrumban. Ezekre a jelenségekre a betöltési szinteken keresztül tehetünk állításokat. Az NV centrum legfontosabb kísérő ponthibája a divakancia részecske besugárzással előkészített 4H SiC minták esetén. Ezzel összefüggésben vizsgáltam a konfokális mikroszkópiás mérések során előforduló kétfoton folyamatokat, amelyek eredményezhetik az NV centrum és/vagy a divakancia ionizációját.

A számításaimhoz PBE és HSE06 funkcionálokat alkalmaztam és a hibakonfigurációkat 576 atomos szupercellában modelleztem. Az eredményeimet az alábbi 3 altézisontra bontottam:

(a) **A hibakonfigurációk egyértelmű azonosítása a 4H politípusban.**

Az általam kiszámított és kísérleti ZPL és D konstans adatok összehasonlításával egyértelműen azonosítottam az NV centrum hibakonfigurációit. A kiszámított ZPL vonalak pozíciói 0.966 eV (hh), 1.018 eV (kk), 1.039 eV (hk) és 1.056 eV (kh), míg a D konstansokra az 1427 MHz (hh), 1377 MHz (kk), 1331 MHz (hk) and 1404 MHz (kh) értékeket kaptam.

A fentiek alapján az NV centrumhoz köthető PL jelek azonosítása (PLX1-4) [Zargaleh et al., 2016]: hh - PLX1; kk - PLX2; hk - PLX3; kh - PLX4 [P2, P3].

(b) **Az NV centrum képződése 4H SiC-ban.**

A CVD-vel történő előállítás szimulációs eredményei alapján esetére kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy az intrinszik ponthibák koncentrációja nagyságrendekkel alacsonyabb, mint a N-tartalmú ponthibák koncentrációja. A semleges $(N_C)_4V_{Si}$ ($S = 0$

spinállapot) és N_C ($S = \frac{1}{2}$ spinállapot) koncentrációi rendre 9 és 7 nagyságrenddel nagyobb, mint az NV centrumé. Míg az előbbi hiba spintelen, a magas koncentrációban jelenlévő N_C hiba létrehoz egy sűrű spinfürdőt, amely megnehezíti az NV centrum spinállapotának manipulációját. További problémát jelent, hogy ilyen körülmények között az $N_C V_{Si}$ hiba kétszeresen negatív töltésállapotban ($S = \frac{1}{2}$ spinállapot) valamivel magasabb koncentrációban van jelen, mint az NV centrum tovább növelve a környező hátrányos spinek mennyiségét. Az implantációs eljárásra kapott eredmények azt mutatják, hogy a divakancia kötési energiája a Fermi szint pozíciójától függően $\approx 2-3$ eV-tal nagyobb, mint az NV centrumé. Következésképpen elmondható, hogy a divakancia ponthiba mindig jelen van az NV centrum mellett implantációs eljárással előkészített SiC mintákban.

A fentiek alapján azt a következtetést vonom le, hogy az előállításához megfelelőbb az implantációs eljárás. Ezen belül erősen N-nel adalékolt 4H SiC mintákban részecske besugárzásos eljárással megnövelhető az NV centrum koncentrációja a divakanciával szemben [P3].

(c) Az NV centrum fotostabilitása 4H SiC-ban.

A HSE06 hibrid funkcionállal kapott eredmények alapján az NV centrum 4H SiC-ban $\approx 1,7-1,8$ eV feletti energiával ionizálható, vagyis ez az energia megfelel az $NV(-) \rightarrow NV(0)$ átmenet energiájának. Másrészt míg a semleges töltésállapotú divakancia $\approx 2,1$ eV energiával ionizálható a $V_{Si}V_C^0 \rightarrow V_{Si}V_C^-$ folyamat során. Az NV centrum $\approx 1,0$ eV-tal gerjeszthető, míg a $V_{Si}V_C^0$ ponthiba gerjesztési energiája ≈ 1.1 eV. Ennek következményeképpen az NV centrum fonon alsóvéjába (PSB) történő gerjesztés (≥ 1.1 eV) esetén történő kétfoton abszorpció során ionizálódhat mind az NV centrum, mind a divakancia. Mindkét esetben csökken az NV centrum fotostabilitása.

Az eredményeim alapján azt a következtetést vonom le, hogy az NV centrum fotostabilitásának megőrzése érdekében 1.1 eV-nál alacsonyabb gerjesztési energiát érdemes használni, amellyel elkerülhető a környező divakancia hibák — kétfoton folyamatokból adódó — fotoionizációja [P3].

3. Vanádium ponthiba 4H SiC-ban

A vanádium ponthiba 4H SiC-ban potenciális egyfotonforrásnak bizonyul kvantumkommunikációhoz annak köszönhetően, hogy emissziója a telekommunikációs hullámhossztartomány O-sávba esik (1260-1360 nm) [Spindlberger et al., 2019, Wolfowicz et al., 2019]. Előzetes eredmények azt mutatják, hogy vanádium szubsztitúciós hibát alakít ki egy Si atom helyén [Iványi et al., 2011] és intrinszik mintában semleges a töltésállapota (Van_{Si}^0). A

4H politípásban ez elfoglalhat köbös (k) vagy hexagonális (h) szimmetriájú rácshelyet is. Előzetes kísérleti tapasztalatok alapján a Van_{Si}^0 hiba elektronszerkezetét már leírták a 6H politípásban [Kaufmann et al., 1997, Kunzer et al., 1993] kristálytér elmélet segítségével, amely várhatóan nagyon hasonló a 4H SiC-beli Van_{Si}^0 ponthibához köthető elektronszerkezethez. Az irodalomban 4H SiC-beli Van_{Si}^0 ponthibához köthető friss PL spektrum is fellelhető [Spindlberger et al., 2019]. A PL spektrumban két ZPL figyelhető meg: az ún. α vonal 0,971 eV-nál, illetve a β vonal 0,929 eV-nál. Míg az α vonal exponenciális lecsengést mutat időben, addig a β vonal lecsengése biexponenciális. A ZPL jelek mellett a PL spektrumban számos egyéb éles csúcsot figyeltek meg.

A széleskörű kísérleti adatok ellenére eddig *első elvű* számításokkal kapcsolatos eredmények még nem fellelhetőek az irodalomban. Ezért kiszámítottam a Van_{Si}^0 ponthibákhoz köthető elektronszerkezetet HSE06+ V_w [Ivány et al., 2014] és a PBE funkcionálok alkalmazásával [Perdew et al., 1996]. A ponthibákat 576 atomos supercellában modelleztem. Továbbá értelmeztem a 4H SiC-beli Van_{Si}^0 ponthibához köthető PL spektrumot [Spindlberger et al., 2019] is.

Az eredményeimet a következő 4 altézispontban közlöm:

(a) **Elektronszerkezet**

A 4H SiC tiltott sávjában megjelenő állapotok a vanádium d -pályáiból jönnek létre és erősen lokalizáltak maradnak a vanádium atomon. A számítási eredményeim alapján a tiltott sávban megjelenő egyelektron energiaszintek karakterei a betöltöttség megjelölésével (zárójelben) energetikai sorrendben: $\text{Van}_{\text{Si}}^0(k)$ esetén $e(1)e(0)a_1(0)$, míg a $\text{Van}_{\text{Si}}^0(h)$ hiba esetén $e(1)a_1(0)e(0)$. Ebből következően a Van_{Si}^0 ponthiba mindkét hibakonfigurációban 2E spindublett alapállapotot hoz létre. Az $a_1(0)$ és a magasabb energiájú $e(0)$ szintek mindkét esetben rezonánsak a vezetési sávvel, ugyanakkor $\text{Van}_{\text{Si}}^0(k)$ esetén az a_1 szint energiában feltolódik a c -tengely menti erősebb kristálytér-bezártásnak köszönhetően [P4].

(b) **A vanádiumhoz köthető ZPL vonalak azonosítása.**

A $\text{Van}_{\text{Si}}^0(h)$ és $\text{Van}_{\text{Si}}^0(k)$ ponthibák elektronszerkezeteinek különbségei alapján azonosítottam a Van_{Si}^0 hibákhoz köthető ZPL vonalakat. A ZPL vonalak általam kiszámított pozíciói: 0,785 eV a $\text{Van}_{\text{Si}}^0(h)$ hiba esetére és 0,845 eV a $\text{Van}_{\text{Si}}^0(k)$ hibára. Következésképpen, a kisebb energiája β vonalat a $\text{Van}_{\text{Si}}^0(h)$ ponthibával, míg az α csúcs eredete a $\text{Van}_{\text{Si}}^0(k)$ hiba. Ezek az eredmények ellentmondanak az irodalomban korábban megjelent megállapításoknak [Kaufmann et al., 1997, Kunzer et al., 1993] [P4].

(c) **A vanádiumhoz köthető PL spektrumban megjelenő csúcsok azonosítása.**

Kiszámítottam továbbá a Van_{Si} ponthibákhoz köthető lokális rezgési módusok energi-

áját, továbbá lokalizáltságát, amelyek segítségével sikerült azonosítani a PL spektrumban megjelenő egyes csúcsokat, miszerint: $0,840 \text{ eV} - \beta (4 \times \text{C})$; $0,860 \text{ eV} - \beta [4 \times \text{C} + \text{Van}_{\text{Si}}(h)]$; $0,872 \text{ eV} - \alpha [4 \times \text{C} + \text{Van}_{\text{Si}}(k)]$; $0,882 \text{ eV} - \alpha (4 \times \text{C})$; $0,902 \text{ eV} - \beta [\text{Van}_{\text{Si}}(h)]$; $0,949 \text{ eV} - \alpha [\text{Van}_{\text{Si}}(k)]$. Zárójelben azokat az atomokat jelöltem meg, ahol az adott csúcsban résztvevő fononok lokalizáltak, úgy mint: Van_{Si} - vanádium atom; $4 \times \text{C}$ - a szomszédos 4 C-atom [P4].

(d) Sugárzásos élettartamok.

A számításaim alapján igazoltam, hogy a szinglet β vonal biexponenciális lecsengése annak köszönhető, hogy a dublett α vonal fonon alsávja energiában túlnyúlik a szinglett β ZPL vonalon. Az α vonal lecsengése exponenciális. A ZPL vonalak időbeli lecsengését a teljes optikai élettartam vezérli, amely kísérletekből meghatározható. Ezen túlmenően kiszámítottam a sugárzásos élettartamokat, amelyekre értékül 704 ns adódott a $\text{Van}_{\text{Si}}(k)$ (α) ponthibára és 277 ns a $\text{Van}_{\text{Si}}(h)$ (β) ponthibára. Ezekből és a kísérletekből származó teljes optikai élettartamokból meghatároztam a nem-sugárzásos átmenetekhez tartozó élettartamokat is: 212 ns értéket kaptam a $\text{Van}_{\text{Si}}(k)$ (α) ponthibára és 47 ns-ot a $\text{Van}_{\text{Si}}(h)$ (β) esetére [P4].

Az eredmények hasznosítása

A doktori kutatásom során született eredményeim hozzájárulhatnak kvantumbitként, illetve egyofotonforrásként potenciálisan alkalmazható SiC-beli paramágneses ponthibák optimális előállításához és felhasználásához.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

Publications related to the thesis points

[P1] B. Magnusson, N. T. Son, A. Csóré, A. Gällström, T. Ohshima, A. Gali, I. G. Ivanov, Excitation properties of the divacancy in 4H-SiC, Phys. Rev. B 98, 195202 (2018)

[P2] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, A. Csóré, A. Gali, E. Rauls, and U. Gerstmann, NV centers in 3C, 4H, and 6H silicon carbide: A variable platform for solid-state qubits and nanosensors, Phys. Rev. B 94, 121202(R), (2016)

[P3] [A. Csóré](#), H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, A. Gali, Characterization and formation of NV centers in 3C, 4H and 6H SiC: an ab initio study, Phys. Rev. B, 96, 085204 (2017)

[P4] L. Spindlberger, [A. Csóré](#), G. Thiering, S. Putz, R. Karhu, J. Ul Hassan, N. T. Son, T. Fromherz, A. Gali and M. Trupke, Optical properties of vanadium in 4H silicon carbide for quantum technology, Phys. Rev. Applied 12, 014015 (2019)

Further publicatons

[P5] [A. Csóré](#), A. Gällström, E. Janzén, A. Gali, Investigation of Mo Defects in 4H-SiC by Means of Density Functional Theory, Mater. Sci. Forum 858, pp. 261-264 (2016)

[P6] [A. Csóré](#), A. Gali, Density functional theory on NV center in 4H SiC, Mater. Sci. Forum 897, pp. 269-274 (2017)

[P7] [A. Csóré](#), B. Magnusson, N. T. Son, A. Gällström, T. Ohshima, I. G. Ivanov, A. Gali, First-principles study on photoluminescence quenching of divacancy in 4H SiC, Mater. Sci. Forum 963, pp. 714-717 (2019)

[P8] [A. Csóré](#), A. Gali, *Ab initio* determination of pseudospin for paramagnetic defects in SiC, arXiv:1909.11587 [quant-ph]

Irodalomjegyzék

- [Alkauskas et al., 2014] Alkauskas, A., Buckley, B. B., Awschalom, D. D., and de Walle, C. G. V. (2014). First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres. New Journal of Physics, 16(7):073026.
- [Baur et al., 1997] Baur, J., Kunzer, M., and Schneider, J. (1997). Transition metals in sic polytypes, as studied by magnetic resonance techniques. physica status solidi (a), 162(1):153–172.
- [Blöchl, 1994] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, 50:17953–17979.
- [Christle et al., 2017] 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., Son, N. T., Janzén, E., Gali, A., and Awschalom, D. D. (2017). Isolated spin qubits in sic with a high-fidelity infrared spin-to-photon interface. Phys. Rev. X, 7:021046.
- [Doherty et al., 2013] Doherty, M. W., Manson, N. B., Delaney, P., Jelezko, F., Wrachtrup, J., and Hollenberg, L. C. L. (2013). The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. Physics Reports, 528:1–45.
- [Freysoldt et al., 2009] Freysoldt, C., Neugebauer, J., and Van de Walle, C. G. (2009). Fully ab initio finite-size corrections for charged-defect supercell calculations. Phys. Rev. Lett., 102:016402.
- [Golter and Lai, 2017] Golter, D. A. and Lai, W. (2017). Optical switching of defect charge states in 4h-sic. Sci. Rep., 7:13406.
- [Heyd et al., 2003] Heyd, J., Scuseria, G. E., and Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. The Journal of Chemical Physics, 118(18):8207–8215.

- [Ivady et al., 2014] Ivady, V., Armiento, R., Szasz, K., Janzen, E., Gali, A., and Abrikosov, I. A. (2014). Theoretical unification of hybrid-dft and DFT+ u methods for the treatment of localized orbitals. Phys. Rev. B, 90:035146.
- [Ivady et al., 2011] Ivady, V., Gallstrom, A., Son, N. T., Janzen, E., and Gali, A. (2011). Asymmetric split-vacancy defects in sic polytypes: A combined theoretical and electron spin resonance study. Phys. Rev. Lett., 107:195501.
- [Kaufmann et al., 1997] Kaufmann, B., Dornen, A., and Ham, F. S. (1997). Crystal-field model of vanadium in 6h silicon carbide. Phys. Rev. B, 55:13009–13019.
- [Kunzer et al., 1993] Kunzer, M., Muller, H. D., and Kaufmann, U. (1993). Magnetic circular dichroism and site-selective optically detected magnetic resonance of the deep amphoteric vanadium impurity in 6h-sic. Phys. Rev. B, 48:10846–10854.
- [Magnusson et al., 2018] Magnusson, B., Son, N. T., Csore, A., Gallstrom, A., Ohshima, T., Gali, A., and Ivanov, I. G. (2018). Excitation properties of the divacancy in 4h-sic. Phys. Rev. B, 98:195202.
- [Perdew et al., 1996] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868.
- [Spindlberger et al., 2019] Spindlberger, L., Csore, A., Thiering, G., Putz, S., Karhu, R., Hassan, J., Son, N., Fromherz, T., Gali, A., and Trupke, M. (2019). Optical properties of vanadium in 4h silicon carbide for quantum technology. Phys. Rev. Applied, 12:014015.
- [von Bardeleben et al., 2016] von Bardeleben, H. J., Cantin, J. L., Csore, A., Gali, A., Rauls, E., and Gerstmann, U. (2016). Nv centers in 3c, 4h, and 6h silicon carbide: A variable platform for solid-state qubits and nanosensors. Phys. Rev. B, 94:121202.
- [von Bardeleben et al., 2015] von Bardeleben, H. J., Cantin, J. L., Rauls, E., and Gerstmann, U. (2015). Identification and magneto-optical properties of the nv center in 4h – SiC. Phys. Rev. B, 92:064104.
- [Weber et al., 2010] Weber, J. R., Koehl, W. F., Varley, J. B., Janotti, A., Buckley, B. B., Van de Walle, C. G., and Awschalom, D. D. (2010). Quantum computing with defects. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(19):8513–8518.

- [Wolfowicz et al., 2019] Wolfowicz, G., Anderson, C. P., Diler, B., Poluektov, O. G., Heremans, F. J., and D., A. D. (2019). Vanadium spin qubits as telecom quantum emitters in silicon carbide.
- [Wolfowicz et al., 2017] Wolfowicz, G., Anderson, C. P., Yeats, A. L., Whiteley, S. J., Niklas, J., Poluektov, O. G., Heremans, F. J., and Awschalom, D. D. (2017). Optical charge state control of spin defects in 4h-sic. Nat. Comm., 8:1876.
- [Zargaleh et al., 2016] Zargaleh, S. A., Eble, B., Hameau, S., Cantin, J.-L., Legrand, L., Bernard, M., Margaillan, F., Lauret, J.-S., Roch, J.-F., von Bardeleben, H. J., Rauls, E., Gerstmann, U., and Treussart, F. (2016). Evidence for near-infrared photoluminescence of nitrogen vacancy centers in 4h-SiC. Phys. Rev. B, 94:060102.
- [Zargaleh et al., 2018a] Zargaleh, S. A., Hameau, S., Eble, B., Margaillan, F., von Bardeleben, H. J., Cantin, J. L., and Gao, W. (2018a). Nitrogen vacancy center in cubic silicon carbide: A promising qubit in the 1.5 μm spectral range for photonic quantum networks. Phys. Rev. B, 98:165203.
- [Zargaleh et al., 2018b] Zargaleh, S. A., von Bardeleben, H. J., Cantin, J. L., Gerstmann, U., Hameau, S., Eblé, B., and Gao, W. (2018b). Electron paramagnetic resonance tagged high-resolution excitation spectroscopy of nv-centers in 4h-sic. Phys. Rev. B, 98:214113.