

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Mažena
MACKOIT-SINKEVIČIENĖ

Taškiniai defektai kaip pavienių fotonų
šaltiniai heksagoniniame boro nitride:
teorinis tyrimas

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai
Fizika N 002

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2016–2020 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Audrius Alkauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Nariai:

prof. dr. Christoph Becher (Saro krašto universitetas, Vokietija, gamtos mokslai, fizika – N 002).

doc. dr. Peter Broqvist (Upsalos universitetas, Švedija, gamtos mokslai, fizika – N 002).

dr. Tadas Malinauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

dr. Vytautas Karpus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 m. spalio mėn. 9 d. 14:00 val. Nacionaliniame fizinių ir technologijos mokslų centre D401 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, LT-10257, Lietuva.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Mažena
MACKOIT-SINKEVIČIENĖ

Point defects as single-photon
emitters in hexagonal boron nitride:
theoretical study

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences
Physics N 002

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2016 and 2020 at the Center for Physical Sciences and Technology. The research was supported by the Research Council of Lithuania.

Scientific supervisor:

prof. dr. Audrius Alkauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Lithuania, Natural Sciences, Physics – N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology, Lithuania, Natural Sciences, Physics – N 002).

Members:

prof. dr. Christoph Becher (Saarland University, Germany, Natural Sciences, Physics – N 002).

assoc. prof. dr. Peter Broqvist (Uppsala University, Sweden, Natural Sciences, Physics – N 002).

dr. Tadas Malinauskas (Vilnius University, Lithuania, Natural Sciences, Physics – N 002).

dr. Vytautas Karpus (Center for Physical Sciences and Technology, Lithuania, Natural Sciences, Physics – N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel on the 9th of October 2020 at 2 p.m. in D401 auditorium of the Center for Physical Sciences and Technology. Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, LT-10257, Lithuania.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Turinys

Santrumpų sąrašas	6
1 Įvadas	8
1.1 Disertacijos tikslas	11
1.2 Uždaviniai	11
1.3 Mokslinis darbo naujumas	11
1.4 Ginamieji teiginiai	12
1.5 Autorės indėlis	12
1.6 Autorės publikacijos disertacijos tema	13
1.7 Kitos autorės publikacijos	14
1.8 Autorės pranešimai mokslinėse konferencijose	14
2 Savieji taškiniai defektai ir priemaišos hBN	20
2.1 Pagrindiniai rezultatai	21
2.2 Skyriaus apibendrinimas	35
3 Liuminescencijos gesintojai 2 eV diapazone hBN	38
3.1 Pagrindiniai rezultatai	40
3.2 Skyriaus apibendrinimas	51
4 $C_B C_N$ kaip 4 eV liuminescencijos hBN šaltinis	53
4.1 Pagrindiniai rezultatai	54
4.2 Skyriaus apibendrinimas	60
Literatūra	61

Santrumpų sąrašas

ADF	žiedinė tamsaus lauko elektroninė mikroskopija
B_N	boras azoto vietoje (boro antimazginis defektas)
B_i	boro tarpmazginis defektas
CBM	laidumo juostos minimumas
C_B	anglis boro vietoje
$C_B - V_N$	azoto vakansijos su anglimi kompleksas
C_N	anglis azoto vietoje
$C_N - V_B$	boro vakansijos su anglimi kompleksas
C_i	anglies tarpmazginis atomas
DAP	donoro-akceptoriaus pora
DBs	kabančios jungtys
DFT	tankio funkcionalo teorija
FRET	Förster resonansinės energijos pernaša
hBN	heksagoninis boro nitridas
HS	aukšto sukinio būseną
HSE	DFT hibridinis funkcionalas (Heyd, Scuseria ir Ernzerhof)
ISC	interkombinacinė konversija
LS	žemo sukinio būseną
LDA	lokalaus tankio artinys
$N_B - V_N$	azoto antimazginio defekto kompleksas su azoto vakansija
O_B	deguonis boro vietoje
O_i	deguonies tarpmazginis atomas
O_N	deguonis azoto vietoje
SPE(s)	pavienių fotonų emiteris (-iai)
UV	ultravioletinė sritis
V_B	boro vakansija
$V_B - H$	boro vakansijos su vandeniliu kompleksas

VBM	valentinės juostos maksimumas
$V_B - O_N$	boro vakansijos su deguonimi kompleksas
$V_B - V_N$	divakansija
V_N	azoto vakansija
ZPL	befononinė linija
XANES	Rentgeno sugerties artimojo krašto spektroskopija

1 Skyrius

Įvadas

Ateityje šviesos pagrindu veikiančios kvantinės technologijos priklausys nuo pavienių fotonų generavimo ir valdymo, taigi bet kuris kvantinis įrenginys turės vieną esminę sudedamąją dalį - pavienių fotonų emiterį (angl. single-photon emitter (SPE)) [1, 2]. Iki šiol pirmaujančiais šioje srityje laikomi kietojo kūno pavienių fotonų emiteriai [3]. Tikimasi, kad jie atliks esminį vaidmenį daugybėje kvantinių uždavinių, tokių kaip didelio tikslumo matavimai ir subdifrakcinės vaizdinimo sistemos [4] arba optiniai kvantiniai kompiuteriai [5] - visi šie taikymai jau tapo artimiausio dešimtmečio kvantinių technologijų žemėlapiu pagrindiniais uždaviniais. Geras kvantinių technologijų pavyzdys yra kvantinė kriptografija [6], arba tiksliau – kvantinių raktų paskirstymas, kuris jau pasiekė komercinį prieinamumą [2]. Be to, minėtų technologijų svarba paskatino Europos Komisiją pradėti rengti *Kvantinių technologijų pilotinį projektą* [7]. Ši didelio masto ilgalaikė mokslinių tyrimų programa paskatins kvantinių technologijų ir kvantinės komunikacijos infrastruktūros plėtrą, kurios rezultatai taps komerciškai prieinami.

Viena iš intensyviausiai tiriamų kietojo kūno SPE sistemų yra atomo dydžio defektai, sukuriantys kvantines būsenas, kurias galima valdyti optinio sužadavimo būdu. Kietojo kūno SPE raidos atskaitos tašku laikomas Jörgo Wrachtrupo ir jo kolegų aptiktas neigiamai įkrautas anglies vakansijos ir azoto kompleksas deimante, taip vadinamas NV

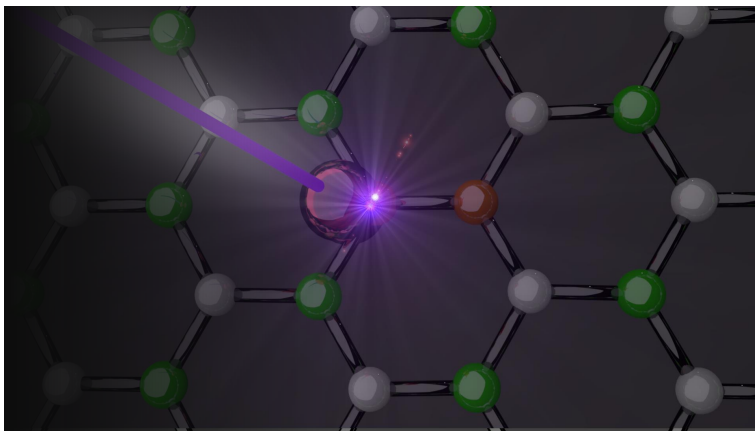
centras [8]. Nepaisant šio centro unikalių savybių [3, 9], tokie iššūkiai kaip kaina ir deimanto komponentų integravimas į prietaisus, naudojant tradicinius litografijos metodus, paskatino tyrinėti SPE ir kitose medžiagose [10]. Laikui bėgant aptiktos ir kitos medžiagos turinčios fluorescuojančius SPE, taip ši sritis išsiplėtė, ir kietojo kūno SPE sistemos dabar apima ne tik plataus draustinio tarpo puslaidininkius, tokius kaip cinko oksidas, silicio karbidas, galio nitridas ir aliuminio nitridas [11–14], bet ir dvidimensines medžiagas, kurios papildomai suteikia struktūrinį atvirumą [3, 15, 16]. Nepaisant to, kiekvienas techninis sprendimas turi skirtingų privalumų ir trūkumų.

Heksagoninis boro nitridas (hBN) išsiskiria kaip viena patraukliausių dvidimensinių medžiagų dėl savo išskirtinai plataus 6 eV draustinio tarpo ir puikaus cheminio ir šiluminio stabilumo [17, 18]. Dėl gardelių atitikimo, šis izoliuojantis grafito analogas yra idealus padėklas grafenui ir vienas pagrindinių elementų van der Waalso heterostruktyrose [19, 20]. Ryški hBN pavienių kristalų liuminescencija ir aukštos kokybės didelių hBN kristalų auginimas taip pat prisidėjo prie vis didesnio susidomėjimo galimais taikymais gilaus ultravioleto optoelektronikos prietaisuose [17, 21, 22]. Neseniai buvo atrasti ryškūs ir stabilūs SPE hBN, kas įtraukė šią medžiagą į potencialių SPE sistemų sąrašą [23]. Per pastaruosius kelerius metus veikia šioje srityje klestėjo, o SPE buvo aptikti monosluoksniuose, daugiasluoksniuose, taip pat ir tūriniuose hBN kristaluose, kurie buvo užauginti įvairiais metodais [24–30]. Fluorescuojantys defektai hBN pasižymi fotostabilumu, siauru emisijos linijos pločiu, ryškumu, o didžiausias jų privalumas yra tai, kad pavienių fotonų šaltiniai veikia ne tik kambario temperatūroje, bet ir aukštesnėje temperatūroje [31]. Neseniai pavyko optiškai detektuoti magnetinį rezonansą iš SPE esančių hBN; tokiu būdu pademonstruota, kad šie defektai turi sukiniui selektyvius optinius perėjimus [32]. Aukščiau paminėtos SPE savybės hBN gali tapti idealia platforma palaikančia antrąją kvantinę revoliuciją, kuri paremta kvantinių būsenų valdymu ir nuskaitymu [33].

Taigi, kokia tiksliai yra fluorescuojančio pavienių fotonų šaltinio hBN *mikroskopinė kilmė*? Nepaisant intensyvių tyrimų, tiek literatūroje, tiek ankstesniuose stebėjimuose yra nemažai kontroversijų. Atlikus teorinius skaičiavimus buvo pasiūlytos kelios galimos defektų struktū-

ros [34–38], vis dėlto šių skaičiavimų tiesioginiai palyginimai su eksperimentais išlieka neįtikinami. Apibendrinant galima teigti, kad cheminė taškinių defektų, kuriems gali būti priskirta pavienių fotonų emisija, prigimtis vis dar išlieka neaiški, ir kaitinimo poveikis optinėms regimosios srities SPE savybėms taip pat nepaaiškintas. Siekiant išsiaiškinti SPE kilmę, būtina atlikti išsamesnę defektų hBN analizę.

Laimei, kaip paaiškėja, tiesioginis defektų identifikavimas ir charakterizavimas kartais gali būti atliktas ir be eksperimentinių bandymų. Aprašymas iš pirminių principų, taip vadinamų *ab-initio* skaičiavimų, tapo galingu metodu, kuris papildė eksperimentus ir leidžia įgyti vertingų žinių apie medžiagas atominiam lygmenyje. Tiksliau, tankio funkcionalo teorija (angl. density functional theory (DFT)) tapo neatsiejama medžiagų tyrimų dalimi, ją naudoja daugybė tyrimų grupių visame pasaulyje. Taip pat, pastaraisiais metais pažangūs skaičiavimai paremti DFT hibridiniu artiniu pateikė esminių įžvalgų apie defektų savybes III-nitriduose [39–41]. Taigi, panašūs skaičiavimai suteikia galimybę gauti išsamesnių įžvalgų apie defektų fiziką.



Itin našaus ultravioletinio pavienių fotonų emiterio heksagoniniame boro nitride, kuris buvo tiriamas šioje disertacijoje, iliustracija.

1.1. Disertacijos tikslas

Disertacijos tikslas yra sistemingai ištirti taškinius defektus kaip pavienius fotonų šaltinius hBN atliekant *ab-initio* skaičiavimus.

1.2. Uždaviniai

Pagrindiniai uždaviniai šiam tikslui pasiekti:

1. Ištirti taškinių defektų ir labiausiai paplitusių hBN priemaišų struktūrinės, elektroninės, termodinaminės ir kinetinės savybes.
2. Ištirti boro vakansijos kompleksų su deguonimi ir vandeniliu hBN optines savybes.
3. Sukurti fizikinį modelį, galintį paaiškinti pavienių fotonų emiterių hBN liuminescencijos gesinimą ties 2 eV.
4. Suskaičiavus defekto elektron-fononinės sąveikos dydį, vidinių optinių spindulinių perėjimų trukmę, kvantinę našumą ir kitus pagrindinius parametrus nustatyti defekto, atsakingo už stebėtą pavienių fotonų emisiją ultravioletinėje srityje hBN, kilmę.

1.3. Mokslinis darbo naujumas

Siekiant gauti tikslius rezultatus, apibūdinančius taškinius defektus kaip SPEs hBN, šioje disertacijoje buvo naudojami hibridinio artinio DFT skaičiavimai. Šioje disertacijoje gauti rezultatai yra svarbūs dėl kelių priežasčių.

1. Buvo pateiktas išsamus hBN defektų cheminis vaizdas: atskleisti dominuojantys defektai ir jų fizikinės savybės.
2. Naudojantis pirminių principų skaičiavimais užtikrintas tikslus defektų tyrimas, demonstruojantis atliktų skaičiavimų galimybes nustatant ir priskiriant mikroskopinę SPE kilmę hBN, papildant eksperimentus.

3. Užpildyta egzistuojanti pažinimo spraga apie regimosios srities SPE hBN liuminescencijos gesinimą.
4. Kalbant apie gilesnį ultravioletinės emisijos hBN supratimą, pateikta svari sąsaja tarp gautų teorinių rezultatų ir atliktų eksperimentinių rezultatų.

1.4. Ginamieji teiginiai

1. hBN dominuoja priemaišos, o ne savieji taškiniai defektai. Dėl didelių formavimosi energijų ir aukštų migracijos barjerų, vakansijos gali susikurti tik nepusiausvyromis sąlygomis. Tyrėjų tarpe plačiai priimtas 4.1 eV liuminescencijos priskyrimas C_N defektui yra atmetamas.
2. Liuminescencijos gesinimas ties 2 eV paaiškinamas per Förster rezonansinės energijos pernašą tarp raudonųjų SPE ir boro vakansijos kompleksų su vandeniliu ir deguonimi. Siūlomą 2 eV SPE liuminescencijos gesinimo modelį galima išplėsti dviejų izoliuotų azoto kabančių jungčių sistemoms hBN.
3. Ultravioletinė pavienių fotonų emisija hBN ties 4.1 eV buvo priskirta anglies dimero defektui. Vidinis optinis perėjimas vyksta tarp dviejų lokalizuotų p_z -tipo defekto būsenų, su trumpu spindulinio perėjimo laiku. Apskaičiuoti pagrindiniai optinio perėjimo parametrai puikiai atitinka eksperimentinius duomenis.

1.5. Autorės indėlis

Disertacijos autorė atliko teorinius skaičiavimus, analizavo gautus duomenis ir kartu su bendraautoriais parengė publikacijas I, II, III ir IV. Autorė visus šios disertacijos *ab-initio* skaičiavimus atliko aukšto našumo atviros prieigos skaičiavimo centre „HPC Saulėtekis“, Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. Dr. L. Weston ir dr. D. Wickramaratne kartu su autore ištyrė hBN taškinių defektų ir priemaišų elektronines, termodinamines ir kinetines savybes. Autorė prisidėjo prie vakansijų

kompleksų su priemaišomis esančių hBN, elektroninių ir optinių savybių tyrimo ir atliko nepriklausomus tirtų defektų energetinių, elektroninių ir migracijos savybių skaičiavimus. Autorė atliko visus skaičiavimus ir teorinius darbus tirdama boro vakansijos kompleksus hBN. Autorė parašė straipsnio rankraštį, susijusį su antruoju straipsniu II, ištyrė SPE liuminescencijos gesinimą per Förster rezonansinės energijos pernašą. Autorė pasiūlė praplėsti liuminescencijos gesinimo modelį dviem kabančioms azoto jungtims hBN. Prof. C. A. Meriles grupė atliko visus eksperimentinius matavimus ir ištyrė foto-indukuotą SPE modifikaciją hBN. Autorė ir dr. M. Maciaszek vienodai prisidėjo prie *ab-initio* skaičiavimų, susijusių su anglies dimero defektu hBN. Autorė apskaičiavo hBN esančio anglies dimero dipolinį momentą, spindulinio perėjimo trukmę ir parengė straipsnio IV rankraštį. Taip pat autorė parengė iliustraciją, kuri pateko ant Applied Physics Letters žurnalo viršelio.

1.6. Autorės publikacijos disertacijos tema

- I L. Weston, D. Wickramaratne, **M. Mackoit**, A. Alkauskas, C. G. Van de Walle, Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **97**, 214104 (2018).
- II **M. Mackoit-Sinkevičienė**, L. Razinkovas, A. Alkauskas, The role of boron vacancy complexes in hexagonal boron nitride, ruošiamas (2020).
- III Z. Shotan, H. Jayakumar, C. R. Consideine, **M. Mackoit**, H. Fedder, J. Wrachtrup, A. Alkauskas, M. W. Doherty, V. M. Menon, and C. A. Meriles, Photo-induced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride, *ACS Photonics* **3**, 2490-2496 (2016).
- IV **M. Mackoit-Sinkevičienė**, M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride, *Applied Physics Letters* **115**, 212101 (2019). Darbas pateko ant Applied Physics Letters žurnalo viršelio.

1.7. Kitos autorės publikacijos

- 1 L. Skuja, K. Smits, A. Trukhin, F. Gahbauer, R. Ferber, M. Au- zins, L. Busaite, L. Razinkovas, **M. Mackoit-Sinkevičienė**, A. Al- kauskas, Dynamics of singlet oxygen molecule trapped in silica glass, studied by luminescence polarization anisotropy and density function- al theory, *The Journal Physical Chemistry C* **124**, 7244 (2020).

1.8. Autorės pranešimai mokslinėse konfe- rencijose

- 1 **M. Mackoit-Sinkevičienė** (pristatė), M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Anglies dimeras heksagoniniame boro nitride kaip 4 eV liuminescencijos šaltinis, VIII-oji Fizinių ir Technologijos Mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, 2019-10-24, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 2 **M. Mackoit-Sinkevičienė** (pristatė), M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Anglies dimeras heksagoniniame boro nitride kaip 4 eV liuminescencijos šaltinis, 43-oji Lietuvos Nacionalinė Fizi- kos konferencija, 2019-10-05, Kaunas, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 3 **M. Mackoit-Sinkevičienė** (pristatė), M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Carbon dimer defect as a source of 4.1 eV lu- minescence in hexagonal boron nitride, Lithuania-Poland Workshop on Physics and Technology, 2019-09-27, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 4 **M. Mackoit-Sinkevičienė** (pristatė), M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Carbon dimer defect as a source of 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride, Conference XLV Meeting of Polish Physicists and IPSEC XII, 2019-09-13, Krokua, Lenkija. Stendinis pranešimas.
- 5 M. Maciaszek (pristatė), **M. Mackoit-Sinkevičienė**, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Carbon dimer defect as the origin of the

- 4 eV luminescence in hexagonal boron nitride, ICDS 30, 2019-07-21, Vašingtonas, JAV. Žodinis pranešimas.
- 6 C. G. Van de Walle (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, M. E. Turiansky, **M. Mackoīt**, A. Alkauskas, Point defects, impurities, and single-photon emitters in hexagonal boron nitride, APS March Meeting 2019, 2019-03-04, Bostonas, JAV. Žodinis pranešimas.
- 7 **M. Mackoīt-Sinkevičienė** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Taškiniai defektai boro nitride kaip pavienių fotonų šaltinis, VII-oji Fizinių ir Technologijos Mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, 2018-10-17, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 8 **M. Mackoīt** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, L. Razinkovas, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Optical properties of boron vacancy-related defects in hexagonal boron nitride, International conference Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems APROPOS-16, 2018-10-10, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 9 **M. Mackoīt** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, L. Razinkovas, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Optical properties of boron vacancy-related defects in hexagonal boron nitride, E-MRS Fall Meeting, 2018-09-16, Varšuva, Lenkija. Žodinis pranešimas.
- 10 **M. Mackoīt** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Native point defects and impurities in hBN, Humboldt Kolleg Controlling quantum matter: From ultracold atoms to solids, 2018-07-29, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas.
- 11 **M. Mackoīt** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Optical properties of single photon sources in hBN, 7th European Physical Society Young Minds EPS-YM Meeting, Čekijos technikos universitetas, 2018-05-03, Praha, Čekija. Žodinis pranešimas.

- 12 **M. Mackoit** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, A. Alkauskas, C. G. Van de Walle, Native point defects in hexagonal boron nitride, 61st Scientific Conference of Physics and Natural Sciences Open Readings, 2018-03-17, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 13 **M. Mackoit** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Optical properties of point defects in hBN, Infobalt contest for Young Scientists, 2018-02-22, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 14 **M. Mackoit** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas, Point defects as single photon sources in h-BN, Lithuanian Academy of Sciences 8th Conference of Young Scientists Physical and Technological Sciences Interdisciplinary Research, Lithuanian Academy of Sciences 2018-02-08, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 15 **M. Mackoit** (pristatė), Photo-induced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride, Project Metrology at the Nanoscale with Diamonds (MyND) Workshop, 2017-12-16, Ryga, Latvija. Žodinis pranešimas.
- 16 **M. Mackoit** (pristatė), A. Alkauskas, L. Weston, D. Wickramaratne, M. W. Doherty, C. G. Van de Walle, Boro vakansijų ir boro vakansijų kompleksų hBN optinės savybės, 42-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos konferencija, 2017-10-04, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 17 **M. Mackoit** (pristatė), L. Weston, D. Wickramaratne, A. Alkauskas, C. G. Van de Walle, Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride, E-MRS Fall Meeting, 2017-09-21, Varšuva, Lenkija. Žodinis pranešimas.
- 18 **M. Mackoit** (pristatė), A. Alkauskas, Optical properties of boron vacancies and boron vacancy complexes in hexagonal boron nitride, Deutsche Physikalische Gesellschaft DPG conference, Spring Meeting of the Condensed Matter Section, 2017-03-20, Dresdenas, Vokietija. Žodinis pranešimas.

- 19 H. Jayakumar (pristatė), Z. Shotan, C. Considine, **M. Mackoit**, H. Fedder, J. Wrachtrup, A. Alkauskas, M. Doherty, V. Menon, C. Meriles, Optical spectroscopy and photo modification of individual single-photon emitters in hexagonal boron nitride, APS March Meeting 2017, 2017-03-13, Naujasis Orleanas, Luiziana, JAV. Žodinis pranešimas.
- 20 **M. Mackoit** (pristatė), A. Alkauskas, Optical properties of boron vacancies and boron vacancy complexes in hexagonal boron nitride, Open Readings 2017, 2017-03-14, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 21 **M. Mackoit** (pristatė), Z. Shotan, H. Yayakumar, C. R. Considine, H. Fedder, J. Wrachtrup, A. Alkauskas, M. W. Doherty, V. Menon, C. A. Meriles, Šviesos indukuota pavienių fotonų šaltinių modifikacija, Lithuanian Academy of Sciences 7th Conference of Young Scientists Physical and Technological Sciences Interdisciplinary Research, Lithuanian Academy of Sciences, 2017-02-09, Vilnius, Lietuva. Žodinis pranešimas.
- 22 **M. Mackoit** (pristatė), A. Alkauskas Šviesos indukuota pavienių fotonų šaltinių modifikacija hBN, VI-oji Fizinių ir Technologijos Mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, Fizinių ir technologijos mokslų centras, 2016-10-26, FTMC, Lietuva. Žodinis pranešimas.

Trumpos žinios apie autorę

Vardas Pavardė: Mažena Mackoit-Sinkevičienė

Gimimo data, vieta: 1991-05-22, Vilnius, Lietuva

Išsilavinimas:

- 2003 – 2010 Juzefo Ignacijaus Kraševskio vidurinė mokykla
Brandos atestatas su pagyrimu.
- 2010 – 2014 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
Fizikos bakalauro laipsnis, *Cum Laude.*
- 2014 – 2016 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
Fizikos magistro laipsnis, *Magna Cum Laude.*
- 2016 – 2020 Fizinių ir Technologijos Mokslų Centras
Doktorantūros studijos.

Darbo patirtis

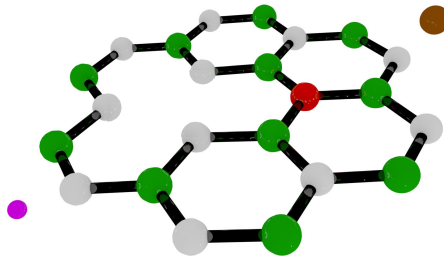
- 2018 – dabar Jaunesnioji asistentė/Lektorė
Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
- 2016 – dabar Jaunesnioji mokslo darbuotoja,
Fundamentinių tyrimų skyrius, FTMC
- 2015 – 2016 Inžinierė, Optoelektronikos skyrius, FTMC
- 2012 – 2015 Technikė, VU TMI

Stipendijos ir apdovanojimai

- 2020 Lietuvos mokslo tarybos stipendija
- 2019 Lietuvos mokslo tarybos stipendija
- 2018 Europos medžiagų tyrinėtojų asociacijos apdovanojimas
- 2018 Lietuvos mokslo tarybos stipendija
- 2018 3 vieta Jaunųjų mokslininkų konkurse, Infobalt stipendija
- 2018 LMA Jaunųjų mokslininkų konkurso apdovanojimas
- 2017 Europos Fizikų Draugijos Young Minds apdovanojimas
- 2017 Tarptautinė Dr. Karl Mey stipendija
- 2016 Vilniaus universiteto Rektoriaus padėka

Pauli *baisi* netvarka puslaidininkiuose

*Pasak V. Pauli, puslaidininkiuose vyrauja baisi netvarka¹,
būtent dėl to gali nukentėti jaunojo Fiziko karjera,
nes jis priverstas dirbti su panašaus masto defektų krūva.
Tačiau norint pasiekti proveržį, būtina kažkam pasiaukoti:
valandų valandas testuoti ir iš naujo analizuoti.
Tad tikrasis Fiziko pašaukimas - prieštaringų rezultatų
apšvietimas.*



Iliustracija keleto savųjų taškinių defektų ir priemaišų hBN.

¹Citata priskiriama Wolfgangui Ernstui Pauli "Negalima dirbti su puslaidininkiais, ten yra baisi netvarka; kas žino, ar jie iš tikrųjų egzistuoja." (iš laiško Rudolfui Peierlsui 1931) [42].

2 Skyrius

Savieji taškiniai defektai ir priemaišos hBN

Aptikta ryški ir stabili pavienių fotonų emisija hBN regimojoje ir ultravioletinėje srityje [23, 43] susilaukė daug dėmesio kaip galimas šviesos šaltinis kvantinės optikos taikymuose. Tran *et al.* aptiko SPE apšviestuose elektronų pluoštais ir atkaitintuose hBN bandiniuose [23]. Toliau sekantys eksperimentai parodė platų SPE diapazoną su skirtingomis befononinėmis linijomis: 1.6–2.2 eV (angl. zero phonon line (ZPL)) ir varijuojančiomis vibroninėmis savybėmis [24, 25, 44, 45], publikacija III. Taip pat užaugintame hBN dažnai stebima liuminescencija ties 4.1 eV [46–50] su nestipria elektron-fononine sąveika (Huang-Rhys faktoriaus vertė $S = 1.3$ [48]). Vėliau buvo parodyta, kad ši 4.1 eV liuminescencija demonstruoja pavienių fotonų emisiją [51]. Iki šiol dauguma mokslininkų priskirdavo šią emisiją C priemaišos akceptorius lygmenims (t.y. anglis užimanti azoto vietą gardelėje, C_N) [46, 49].

Nepaisant akivaizdžios technologinės svarbos, tiksli dominuojančių hBN defektų cheminė prigimtis išlieka neaiški. Keliuose ankstesniuose tyrimuose buvo nagrinėjami savieji taškiniai defektai ir priemaišos hBN naudojantis *ab-initio* skaičiavimais [52–56]. Tačiau visi minėti tyrimai turėjo trūkumus tokius kaip mažiau tikslių funkcionalų pasirinkimas; visų galimų sukinio konfigūracijų neįskaitymas; pataisų atsirandančių

dėl baigtinio supergardenės dydžio neįskaitymas, ir t.t.

Šiame skyriuje pateikiama elektroninė taškinių defektų ir pasirinktų dažniausių priemaišų hBN struktūra pasitelkus tankio funkcionalo teoriją. Tiksliems tūrinio hBN juostinės struktūros skaičiavimams, taip pat ir patikimam lokalizuotų krūvininkų aprašymui, buvo naudojami hibridiniai DFT artiniai. Taškinių defektų kinetika skirtingose temperatūrose taip pat buvo tirama. Šiame skyriuje pateikti rezultatai remiasi autorės I publikacija.

2.1. Pagrindiniai rezultatai

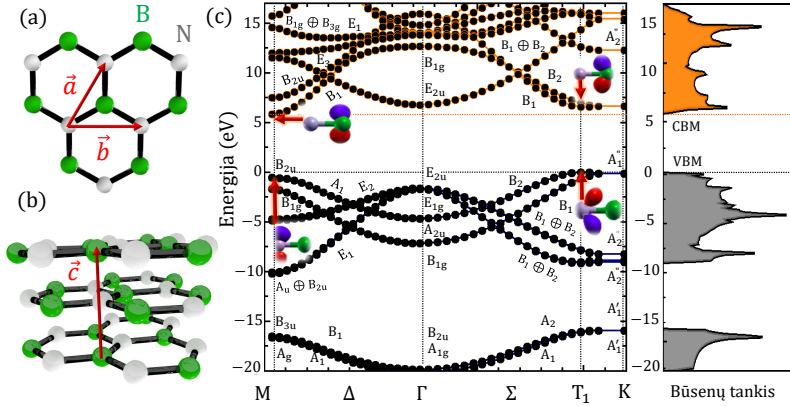
Struktūrinės ir elektroninės tūrinio hBN savybės

hBN kristalas priklauso $P6_3/mmc$ erdvinės simetrijos grupei ir D_{6h} taškinei grupei. Plokštumoje (0001) kiekvienas azoto atomas yra trigubai koordinuotas su boru ir atvirkščiai. hBN panašus į korio šešiakampę struktūrą, kuri susidaro dėl sp^2 junčių. Apskaičiuota, kad plokštumoje B–N jungties ilgis yra 1.44 Å. Sluoksniai hBN išdėstyti AA' tvarka su kintančiais B ir N atomais išilgai [0001] krypties.

2.1 Lentelė. Tūrinio hBN savybės. DFT hibridinio funkcionalo HSE skaičiavimų rezultatai palyginti su eksperimentinėmis vertėmis: a , c – gardenės konstantos, E_g^{ind} ir E_g^{dir} – netiesaus draustinio tarpo ir tiesaus draustinio tarpo vertės.

Parametrai	a , Å	c , Å	E_g^{ind} , eV	E_g^{dir} , eV
Disertacija	2.49	6.55	5.94	6.42
Eksperimentas	2.50 [57]	6.65 [57]	6.08 [18]	6.40 [58]

Įvertintas tarpas tarp sluoksnių nulemtas van der Waals sąveikos siekia 3.28 Å. Suskaičiuotos draustinių juostos tarpų ir gardenės konstantų vertės pateiktos ir palygintos su eksperimentinėmis vertėmis 2.1 lentelėje, gautas geras atitikimas. Suskaičiuota elektroninė juostos struktūra hBN pateikta 2.1 pav. (c). Valentinės juostos maksimumas (VBM) sudarytas iš π -rišančių orbitalių ($N 2p_z$); laidumo juostos minimumas (CBM) sudarytas iš π^* -nerišančių orbitalių ($B 2p_z$) (2.1 pav. (c) orbitalės įterptos). VBM yra ties vadinamu T_1 tašku šalia K (tarp Γ ir K);



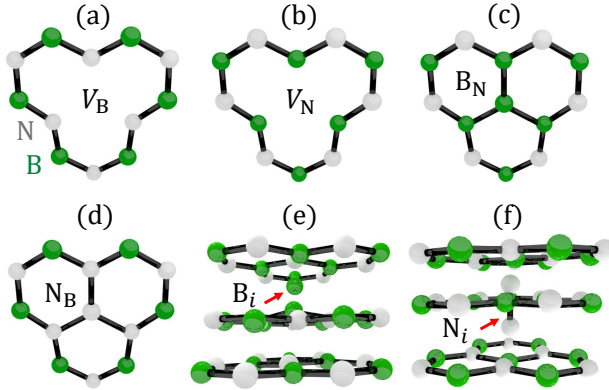
2.1 pav. (a) Vaizdas plokštumoje iš viršaus į apačią hBN korio struktūros, (b) vaizdas iš šono, rodantis tarpus tarp sluoksnių ir AA' sluoksnių išdėstymo tvarką, (c) juostinės struktūros ir būsenų tankio primityviam hBN narveliui *ab-initio* rezultatai. Elektroninė juostos struktūra nubrėžta palei aukštos simetrijos taškus Brillouino zonoje. Aukščiausios užimtos valentinės būsenos energija yra lygi nuliui. VBM yra T_1 taške, o CBM yra M taške. Aštrios smailės būsenų tankio funkcijoje parodo van Hove singulariumus.

CBM yra M taške. Netiesus draustinis tarpas lygus 5.94 eV; mažiausias tiesus draustinis tarpas lygus 6.42 eV yra M taške. Suskaičiuota draustinio tarpo vertė atitinka eksperimentinę 6.08 eV vertę [18].

Elektroninės savųjų taškinių defektų hBN savybės

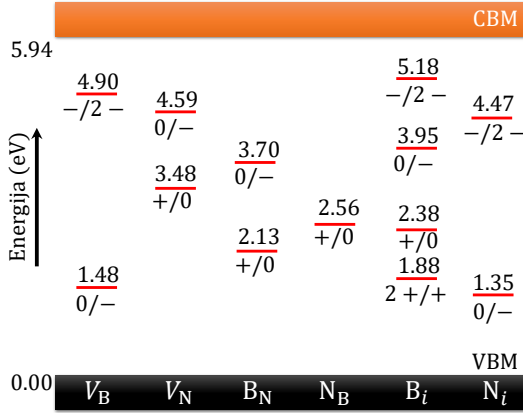
2.2 pav. pateikti visi savieji taškiniai defektai hBN, kurie buvo tiriami šiame darbe: boro vakansija (V_B), azoto vakansija (V_N), boro azoto vietoje (boro antimazginis defektas B_N), azotas antimazginis defektas (N_B), boro tarpmazginis (B_i) atomas, ir azoto tarpmazginis (N_i) atomas.

Boro vakansija (V_B). Kiekvienas boro atomas hBN gardelėje yra apsuptas trimis artimiausiais kaimyniniais azoto atomais. Boro atomo išėmimas palieka tris $2sp^2$ ir tris $2p_z$ azoto kabančias jungtis. Šios kabančios jungtys besijungdamos formuoja lokalizuotas simetrines



2.2 pav. Savieji taškiniai defektai hBN: (a) V_B , (b) V_N , (c) B_N , (d) N_B , (e) B_i ir (f) N_i neutralioje krūvio būsenoje. Atomų spalvos: B (žalia), N (balta).

(a' , a'') ir aukščiau esančias antisimetrines (e' , e'') molekulinės orbitales (orbitalės pažymėtos pagal D_{3h} taškinės simetrijos grupės neredukuojamus įvaizdžius). V_B defekto būsenos yra sudarytos iš valentinės juostos orbitalių. Šis defektas gali būti užpildytas trimis elektronais, t.y. V_B elgiasi kaip trigubas akceptorius. Neutrali krūvio būseną yra paramagnetinė, t.y. aukšto sukinio būseną (angl. high-spin (HS)) $S = 3/2$. Ankstesniuose tyrimuose buvo teigiama, kad V_B turi žemą sukinio būseną $S = 1/2$ (angl. low-spin (LS)), bet minėtuose tyrimuose buvo naudojamas lokalaus tankio artinys (angl. local density approximation (LDA)) [59]. Šiame darbe naudoti DFT hibridiniai funkcionalai (HSE), tinkantys stipriai lokalizuotoms būsenoms [60]. HSE skaičiavimų rezultatai parodė, kad HS–LS energijos skirtumas yra lygus 0.8 eV, t.y. HS būseną stabilesnė. Krūvio-būsenos perėjimo lygmenys pateikti 2.3 pav. Skirtingos krūvio būsenos sukelia didelius geometrinius pokyčius ir iškraipymus V_B aplinkoje. Kuomet Fermi lygmuo yra arti VBM, V_B yra stabiliausia neutralioje krūvio būsenoje. Kylant Fermi lygmeniui, V_B pereis į $q = -1$ krūvio būseną; dar aukštesnėms Fermi lygmens vertėms stabilizuojasi $q = -2$ būseną. Kadangi perėjimo lygmenys yra giliai draustiniame tarpe, V_B yra gilus akceptorius. Trigubai įkrauta $q = -3$ krūvio būseną nėra stabili.



2.3 pav. Savųjų taškinių defektų hBN krūvio-būsenos perėjimo lygmenys.

Azoto vakansija (V_N). Panašiai kaip ir boro vakansijos atveju, azoto vakansijos sudarymui išimtas N atomas iš hBN gardelės sudaro tris $2sp^2$ ir tris $2p_z$ boro kabančias jungtis, kurios formuoja žemiau esančias a', a'' ir aukščiau esančias e', e'' būsenas. V_N defekto būsenos yra sudarytos iš laidumo juostos orbitalių. Neutralioje krūvio būsenoje, tris elektronai užpildo žemiau esančias a', a'' defekto orbitales. Neutralioje krūvio būsenoje, draustiniame juostos tarpe yra tik viena defekto būseną užpildyta vienu elektronu ($S = 1/2$). Ši būseną gali veikti kaip donoras ir kaip akceptorius, o krūvio-būsenos perėjimo lygmenys (+/0) ir (0/-) yra giliai draustiniame juostos tarpe. Abi krūvio būsenos, $q = +1$ ir $q = -1$, yra nemagnetinės.

Boro antimazginis defektas (B_N). Boro atomas, pakeisdamas azoto atomą gardelėje, sudaro antimazginį defektą B_N . Defekto būsenos formuojamos iš lokalizuotų B-B ryšių. Boras turi dviem elektronais mažiau negu azotas, todėl neutralioje krūvio būsenoje šis defektas turės dvi skylės, kurios užims aukščiausią defekto būseną, t.y. pagrindinė būseną bus nemagnetinė ($S = 0$). Neutralus B_N turi dvi defekto būsenas draustiniame tarpe (užpildytą ir neužpildytą), todėl gali veikti kaip donoras $q = +1$ ir akceptorius $q = -1$. Aukštesnės krūvio būsenos šiam defektui yra nestabilios.

Azoto antimazginis defektas (N_B). Azoto atomui pakeitus boro atomą gardelėje susiformuoja N–N ryšiai. Azoto atomas turi dviem valentiniais elektronais daugiau negu boras, šie elektronai užpildo žemiausią neužpildytą defekto būseną sudarydami nemagnetinę ($S = 0$) konfigūraciją. Lygmuo (+/0) yra giliai draustiniame juostos tarpe ties 2.56 eV, 2.3 pav.

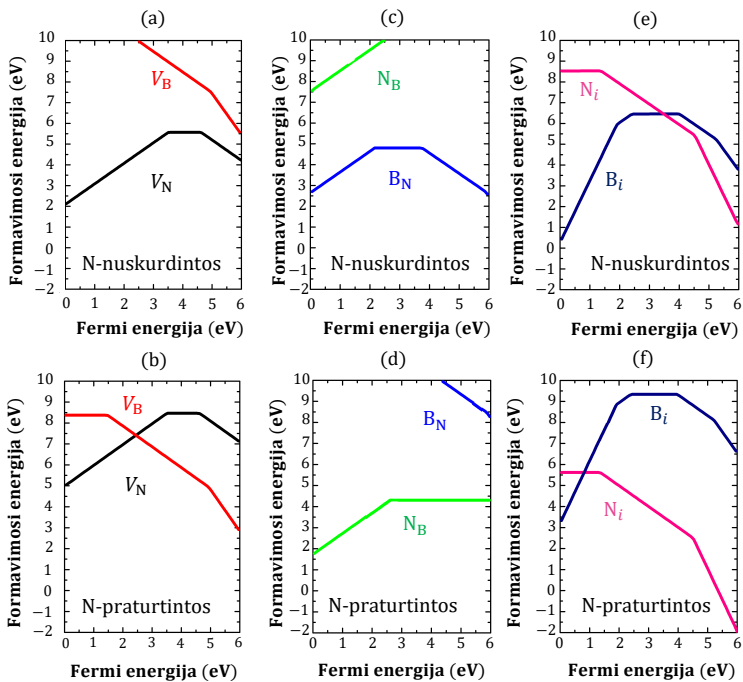
Boro tarpmazginis atomas (B_i). Atsižvelgiant į sluoksniuotą hBN prigimtį, tarpmazginis boras gali būti tarp sluoksnių 2.2 pav. (e). Boro atomas esantis tarp hBN sluoksnių suformuoja didelį skaičių defekto būsenų susijusių su B_i atominiais lygmenimis. B_i defektas gali veikti kaip donoras su $q = +1$ ir $q = +2$ krūvio būsenomis, kurios tampa stabilios kuomet Fermi lygmuo yra arti VBM. B_i defektas gali elgtis kaip akceptorius, kai Fermi lygmuo yra arti CBM su stabiliomis $q = -1$ ir $q = -2$ krūvio būsenomis.

Azoto tarpmazginis (N_i) atomas. Priešingai negu B_i , N_i defektas formuoja kovalentinį ryšį su azoto atomu gardelėje, t.y. susiformuoja N_2 molekulė. Šis defektas sukuria neužpildytas būsenas draustiniame tarpe, kurios yra nerišančios būsenos N_2 molekulės. N_i elgiasi kaip akceptorius su stabiliomis $q = -1$ ir $q = -2$ krūvio būsenomis.

Savųjų taškinių defektų hBN formavimosi energijos

Aukštų auginimo ar atkaitinimo temperatūrų metu (t.y. sąlygos yra artimos pusiausvyrai), defektai, kurių formavimosi energija yra pakankamai maža, susikurs didelėmis koncentracijomis. Šioje disertacijoje buvo tirtas 700–1300 K temperatūrų diapazonas, kuris yra charakteringas auginant hBN cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu [24,61,62]. Dėl eksponentinės defekto formavimosi energijos priklausomybės, defektų koncentracija yra nereikšminga kuomet formavimosi energija yra aukštesnė nei 2.6 eV (esant $T = 1300$ K), arba aukštesnė nei 1.4 eV ($T = 700$ K). Savųjų taškinių defektų hBN formavimosi energijos, N-praturtintomis ir N-nuskurdintomis auginimo sąlygomis, pateiktos 2.4 pav.

N-praturtintos sąlygos pateiktos 2.4 pav. (b), (d) ir (f). N-praturtintomis sąlygomis tarp savųjų taškinių defektų, N_B ir N_i , turi žemiausias formavimosi energijas. Šių defektų formavimosi energijos



2.4 pav. Savųjų taškinių defektų formavimosi energijos kaip funkcija nuo Fermi lygmens esant N-nuskurdintomis (a, c, e) ir N-praturtintomis (b, d, f) sąlygomis.

priklauso nuo Fermi lygmens, o Fermi lygmuo nusakomas neutralumo sąlyga. Jei hBN nėra jokių priemaišų, Fermi lygmuo bus supintas prie vertės, ties kuria teigiamai ir neigiamai įkrautų taškinių defektų koncentracijos yra lygios, t.y. perėjimo taškas formavimosi-energijų kreivėse. N_B ir N_i defektų perėjimo taškas bus 2.18 eV virš VBM. Ties šiuo tašku N_B ir N_i formavimosi energija yra 4.46 eV – tai nepaprastai didelė vertė, dėl kurios šių defektų koncentracija bus nereikšminga. Tai reiškia, kad Fermi lygmuo bus nusakytas įterptų į hBN priemaišų. Priklausomai nuo priemaišos, Fermi lygmuo priartės prie VBM arba CBM, t.y. bus palankesnės sąlygos susikurti N_B arba N_i , kurie veiks kaip kompensuojančios priemaišos.

N-nuskurdintos sąlygos pateiktos 2.4 pav. (a), (c) ir (e). N-nuskurdintomis sąlygomis žemiausios energijos savieji taškiniai defektai yra B_i , V_N , B_N , ir N_i . Jei hBN nėra jokių priemaišų, Fermi lygmuo ir vėl bus supintas prie vertės artimos pusei draustinio tarpo vertės, kur defektų formavimosi energija yra apie 5 eV. Tai vėlgi rodo, kad hBN susiformuos nereikšminga savųjų taškinių defektų koncentracija, o Fermi lygmenį hBN nulems priemaišos.

Zobelli *et al.* [63] ištyrė $V_B - V_N$ kompleksą, tačiau šioje disertacijoje atlikti skaičiavimai parodė, kad $V_B - V_N$ komplekso formavimosi energija siekia 10.05 eV; atsižvelgus į kitas krūvio būsenas defekto energija žymiai nesumažėja. Tran *et al.* [23] pasiūlė neutralų $N_B - V_N$ kompleksą hBN, kuris veikia kaip pavienių fotonų šaltinis. Vėlgi, toks kompleksas turi labai didelę formavimosi energiją, lygią 8.15 eV esant palankiausiomis cheminių potencialų sąlygomis. Atsižvelgus į kitas krūvio būsenas, šio komplekso energija ženkliai nesumažėja.

Apibendrinant galima teigti, kad tarpmazginiai defektai susikurs, kai Fermi lygmuo bus arti juostos krašto, o tą nulems hBN esančios priemaišos. Tokiomis sąlygomis, tarpmazginiai defektai veiks kaip kompensuojantys centrai, kurie atsiras priešingoje krūvio būsenoje negu hBN legirantas. Todėl tarpmazginiai defektai bus kuloniškai traukiami link priemaišų, taip formuodami kompleksus.

Savųjų taškinių defektų hBN migracijos savybės

Savųjų taškinių defektų migracijos barjeras E_{mb} leidžia nustatyti temperatūrą ties kuria defektas tampa mobilus. Virš šios temperatūros vertės sistema yra laikoma pusiausvyra. Potencinės energijos paviršiai defektų migracijai buvo suskaičiuoti įtemptos elastinės juostos metodu (angl. climbing-image nudged-elastic-band method) [64, 65].

Vakansijų migracija. Neutralių vakansijų migracijos barjerai panašūs į Zobelli gautas vertes [63]. Šiame darbe taip pat ištirtos ir kitos krūvio būsenos. Lentelėje 2.2 pateikti V_B ir V_N migracijos barjerai ir atkaitinimo temperatūros. V_B neutralioje krūvio būsenoje turi 2.78 eV migracijos barjerą. E_{mb} vertė skirtingoms šio defekto krūvio būsenoms nežymiai kinta. Boro vakansijos atkaitinimo temperatūra lygi 1000 K (727°C), t.y. auginant hBN aukštesnėje kaip 1000 K temperatūroje

V_B koncentracija išliks pusiausvyra. Tačiau kambario temperatūroje susidariusi V_B yra *užšaldyta*, pvz.: hBN paviršių apšaudant elektronais arba jonais. Iš tiesų, apšaudant elektronais hBN buvo stebėtos V_B ir didesnės su V_B –susijusios defektų struktūros [66–68]. Didelės skiriamosios gebos perdavimo elektronų mikroskopija atskleidė trikampio formos daugialypes multivakansijų struktūras. Gausybė neįprastai didelių defektų taip pat buvo stebėti ėsdinant bandinį reaktyviais jonais. Be to buvo pastebėta, kad pats elektronų pluoštas sukuria vakansijas išmušdamas atomus (angl. knock-on damage) [68, 69]. Migracijos barjerai V_N yra žymiai didesni; neutralioje krūvio būsenoje $E_{mb} = 5$ eV. Ši energija atitinka didžiausią barjerą, kurį turi įveikti azoto vakansija migracijos kelyje. Kitos šio defekto krūvio būsenos turi didesnius barjerus, aiškesniam palyginimui, šie barjerai yra didesni negu migracijos barjerai vakansijoms grafito [70]. Tai galima susieti su *peršokimo* galimybe: atomai juda tarp antros eilės kaimynų mazgų hBN, o grafito tarp pirmos eilės kaimynų. Dėl aukštų barjerų šie defektai nėra mobilūs kol temperatūra nepasiekia 2000 K, t.y. žymiai aukštesnę vertę už auginimo ir atkaitinimo temperatūrą hBN [24, 61, 62]. Tačiau V_N gali būti suformuotos nepusiausvyromis koncentracijomis pvz.: paruošimo metu arba apšviečiant paviršių elektronų pluoštu. Reikėtų pažymėti, kad tūriniai hBN kristalai auginimi tradiciniu aukšto slėgio ir aukštos temperatūros metodu ties 2000 K temperatūra. [22].

2.2 Lentelė. Migracijos barjerai (E_{mb}) vakansijoms ir tarpmazginiams defektams hBN. Defektas D , krūvio būseną q , atkaitinimo temperatūra T_{an} .

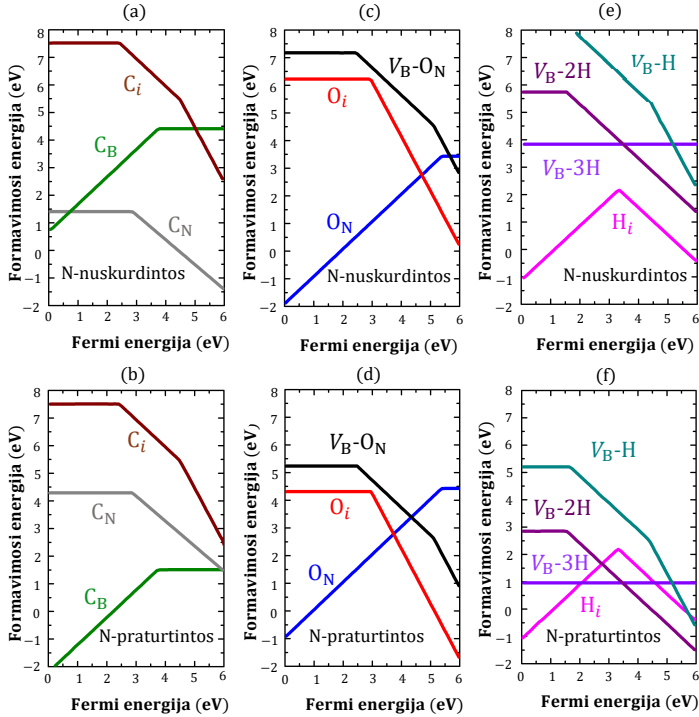
D	q	E_{mb} (eV)	T_{an} (K)	D	q	E_{mb} (eV)	T_{an} (K)
V_B	0	2.78	1000	V_N	1+	5.51	1980
	1–	3.09	1110		0	5.00	1800
	2–	2.33	840		1–	6.05	2180
B_i	2+	0.81	290	N_i	0	0.83	300
	1+	1.08	390		1–	1.00	360
	0	0.51	180		2–	0.88	320
	1–	1.05	380				
	2–	0.54	190				

Tarpmazginių atomų migracija. Mažas barjeras potencinės energijos paviršiuje susijęs su boro atomo persiorientavimu erdvėje artimiausių sluoksnių atžvilgiu. Didesnis barjeras atsiranda perėjus B–N jungties ilgį į gretimą vietą; bet barjeras yra sekus (0.51 eV). N_i atveju barjeras atsiranda dėl N–N jungčių nutraukimo, N_i juda plokštumoje link kito gretimo N atomo su kuriuo formuoja N–N jungtį. Šios migracijos barjeras irgi nėra didelis (0.83 eV). Tarpmazginiams atomams barjerai yra gana žemi, tai rodo, kad tarpmazginiai atomai gali laisvai judėti tarp hBN sluoksnių. Atkaitinimo temperatūros rodo, kad šie defektai bus mobilūs kambario temperatūroje, t.y. maži tikėtina, kad jie bus izoliuoti. Tarpmazginiai defektai judės kol anihiliuos užpildydami vakansijas arba sukurdami kompleksus su kitais defektais. Lentelėje 2.2 parodyta, kad pasirinktam defektui nėra sistemingos migracijos barjerų energijos nuo krūvio būsenos priklausomybės. Tai gali būti priskirta tam, kad tiriamo defekto migracijos kelius ir barjerus reguliuoja lokalios elektroninės ir sukinio būsenos. Defekto lygmenų užpilda draustiniame tarpe paveikia ryšio stiprumą ir defekto lygmenys ir elektroninė struktūra pasikeičia defektui judant migracijos keliu. Šios savybės priklauso nuo krūvio būsenos.

Priemaišų hBN formavimosi energijos

Tam tikros priemaišos gali būti įterptos atsitiktinai auginimo metu. Anglies ir deguonies priemaišos aptinkamos III-nitriduose [71, 72], pvz.: GaN [73], AlN [74], ir BN [75]. Vandenišs taip pat yra paplitusi priemaiša, kuri dažnai būna auginimo proceso dalimi, pvz.: hBN auginimui cheminio nusodinimo iš garų fazės metodu naudojami vandenilį turintys prekursoriai, tokie kaip borazinas ($N_3H_3B_3H_3$) [61] arba amonio boranas (NH_3BH_3) [62]. Priemaišų ir kompleksų su priemaišomis formavimosi energijos pateiktos 2.5 pav., krūvio-būsenos perėjimo lygmenys 2.7 pav. Palyginus 2.5 pav. su 2.4 pav. iš karto galima pastebėti, kad priemaišų formavimosi energija ženkliai mažesnė nei savųjų taškinių defektų.

Anglies priemaišos. Iš anglies pakaitinių defektų (C_B ir C_N) formavimosi energijų, 2.5 pav. (a, b), matome, kad pakaitinė anglis yra lengvai įterpiama į hBN. C_B defektui palankiausios sąlygos susikurti



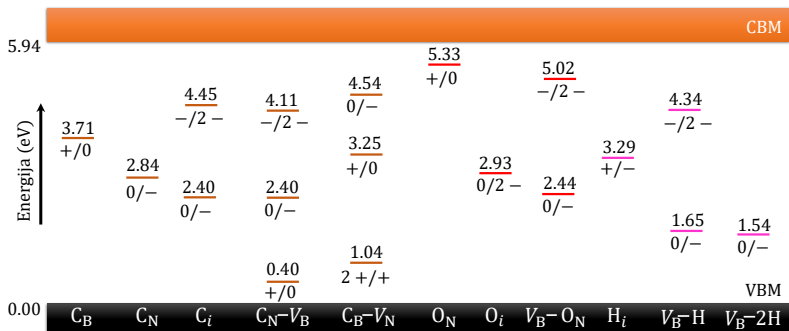
2.5 pav. Defektų centrų hBN, susijusių su priemaišomis, formavimo energijos kaip funkcija nuo Fermi lygmens N-praturtintomis ir N-nuskurdintomis sąlygomis: C priemaišoms (a, b), O priemaišoms (c, d), ir H priemaišoms (e, f).

yra N-praturtintos auginimo sąlygos. Šis defektas veiks kaip donoras; jo (+/0) lygmuo yra 3.71 eV aukščiau VBM (2.7 pav.). N-nuskurdintomis sąlygomis, C_N defektas dominuos; tai akceptorinio tipo defektas su (0/-) lygmenimi 2.84 eV virš VBM. C_B atveju formuojasi lokalizuotos C–N rišančios ir nerišančios būsenos. Neutralioje krūvio būsenoje C_B turi vieną perteklinį elektroną, kuris užpildo nerišančio tipo būseną draustiniame tarpe, tai paramagnetinis centras $S = 1/2$. Defekto būseną sudaryta iš C ir N $2p_z$ orbitalių. Teigiamai įkrautas ($q = +1$) C_B defektas yra nemagnetinis. C_N atveju, viena skylė yra neutralioje krūvio būsenoje, kuri užpildo rišančią orbitalę C $2p_z$ tipo ir šiek tiek

maišosi su aplink esančiomis B $2p_z$ būsenomis. Neutrali krūvio būseną yra magnetinė ($S = 1/2$) ir veikia kaip akceptorius. Tarpmazginis atomas C_i yra tarp hBN sluoksnių ir veikia kaip akceptorius su $(0/-)$ lygmenimi 2.40 eV virš VBM ir $(-/2-)$ lygmenimi 4.45 eV virš VBM (2.7 pav.). C_i formavimosi energija yra labai aukšta (2.5 pav. (a, b)), todėl termodinaminėje pusiausvyroje šis defektas nesusiformuos. Žemi migracijos barjerai (2.3 lentelėje) visoms C_i krūvio būsenoms parodo, kad šis defektas lengvai judės plokštumoje tarp sluoksnių kaip ir B_i . Aukšta C_i formavimosi energija ir žemas migracijos barjeras leidžia manyti, kad šis defektas difunduos iš bandinio arba migruos tol, kol anihiliuos su vakansija formuodamas C_N arba C_B , arba kol sudarys kompleksą su kitu įkrautu defektu.

Teoriniai tyrimai pasiūlė daugybę skirtingų defektų centrų kaip potencialius SPE kandidatus. Neseniai Mendelson *et al.* pasiūlė anglies-vakansijos kompleksą $V_N - C_B$ [76]. Iš tikrųjų, draustiniame tarpe yra daug defekto lygmenų, t.y. galimybė vidiniams optiniams perėjimams, tačiau pasiūlyti centrai turi dideles formavimosi energijas, todėl šie defektai mažai tikėtini esant termodinaminei pusiausvyrai. Tačiau SPE aktyvacijos tyrimai parodė, kad kai kurie spalviniai centrai gali būti suformuoti hBN nepusiausvyromis sąlygomis, pvz.: chemiškai išdinant bandinį, apšviečiant elektronų pluoštu arba implantuojant jonus, t.y. kai kurie stebėti SPE gali būti susiję su vakansijų-priemaišų centrais.

Degunies priemaišos. Šiame darbe, 2.5 pav. (c) ir (d), buvo tirtas O_N pakaitinis defektas, kuris turi žemą formavimosi energiją ir gali lengvai susikurti hBN, ypač N-nukurdintomis sąlygomis, t.y. O_N turėtų susiformuoti didelėmis koncentracijomis hBN. Įdomu paminėti, kad O_B defektai priešingai – turės itin didelę formavimosi energiją. O_N tai gilus donoras su $(+/0)$ lygmenimi 5.33 eV virš VBM, 2.7 pav. O_N sukuria B–O lokalizuotas defekto būsenas; neutralioje krūvio būsenoje perteklinis elektronas, su O ir B $2p_z$ orbitale, užpildo nerišančio tipo būseną. Defekto būseną draustiniame tarpe yra užpildyta vienu elektronu $S = 1/2$, t.y. paramagnetinis defektas. O_N elgsis kaip donoras, paslinkdamas Fermi lygmenį link CBM ir sumažindamas savųjų akceptorinio tipo defektų formavimosi energiją. Taip pat gali susiformuoti kompleksas tarp donoro ir akptoriaus. Donorinės priemaišos tokios kaip O arba H gali prisijungti prie kabančių boro vakansijos jungčių ir su-



2.7 pav. Su priemaisomis susijusių defektų krūvio-būsenos perėjimo lygmenys. Defektų lygmenys susiję su anglimi yra oranžiniai, su deugonimi – raudoni, su vandeniliu – rožiniai.

2.3 Lentelė. Migracijos barjerai E_{mb} tarpmazginėms priemaisoms hBN. Krūvio būseną q , atkaitinimo temperatūra T_{an} .

Defektas	q	E_{mb} (eV)	T_{an} (K)
C_i	0	1.01	360
	1-	0.86	310
	2-	0.92	330
O_i	0	0.53	190
	2-	0.35	130
H_i	1+	0.75	270
	1-	0.46	170

Vandenilio priemaišos. Tarpmazginis vandenilis (H_i) yra dažna priemaiša daugelyje puslaidininkių, ir paprastai yra amfoterinis [78]; t.y. H_i elgsis kaip donoras p -tipo sąlygomis, ir kaip akceptorius n -tipo sąlygomis. Panaši elgsena stebima ir hBN, kuri pateikta 2.5 pav. (e, f). H_i yra tarp sluoksnių ir turi (+/-) lygmenį 3.29 eV virš VBM (2.7 pav.), kas atitinka anksčiau gautą teorinę vertę [79]. H_i formavimosi energija yra žema, ypač šalia juostos kraštų, tad H_i gali būti lengvai įterptas į hBN ir elgsis kaip krūvį kompensuojantis centras. H_i taip pat turi žemą migracijos barjerą ($E_{mb} = 0.75$ eV kai H_i^{1+} , ir $E_{mb} = 0.46$ eV kai H_i^{1-}) ir bus mobilus kambario temperatūroje. Taigi

H_i nebus izoliuotas defektas, o sudarys kompleksus su įkrautais defektais ir priemaišomis hBN. Kadangi vandenilio atomai stipriai sąveikauja su vakansijomis III–nitriduose [80], šiame darbe buvo tiriami boro vakansijos kompleksai su vienu, dviem ir trimis vandenilio atomais ($V_B - H$; $V_B - 2H$; $V_B - 3H$). $V_B - H$ kompleksų formavimosi energija yra žema, t.y. žemiausia esant N-praturtintomis sąlygomis, kurios yra palankiausios boro vakansijų susikūrimui (2.5 pav. (e, f)). Vandenilis taip pat gali sudaryti kompleksus su V_N ; bet visi šie kompleksai turės labai aukštą formavimosi energiją, todėl jie nėra aptariaimi. $V_B - H$ kompleksas elgiasi panašiai kaip V_B , su viena vandeniliu pasyvuota sp^2 azoto kabančia jungtimi. $V_B - H$ elgiasi kaip dvigubas akceptorius. Neutrali krūvio būseną yra aukšto sukinio būseną ($S = 1$). Akceptoriaus lygmenys ($0/-$) ir ($-/2-$) yra gilūs (2.7 pav.). $V_B - 2H$ komplekse dvi sp^2 azoto atomų kabančios jungtys yra pasyvuotos ir šis defektas veikia kaip akceptorius neutralioje krūvio būsenoje ($S = 1/2$). Pilnai pasyvuotas $V_B - 3H$ turi žemą formavimosi energiją (0.95 eV esant N-praturtintomis sąlygomis), t.y. $V_B - 3H$ gali susikurti didelėmis koncentracijomis. Tačiau šis defektas bus stabilus tik neutralioje krūvio būsenoje ir jis bus elektriškai neaktyvus, t.y. šio defekto būsenos bus pilnai užpildytos elektronais.

Aptarimas ir palyginimas su eksperimentais

Ultravioletinė emisija hBN. 4.1 eV pavienių fotonų emisijai hBN paaiškinti buvo pasiūlyti keli teoriniai modeliai. Vieno iš jų centre yra C_N akceptorius. Anglis iš tikrųjų gali būti įterpta į hBN auginimo metu atsitiktinai. Remiantis temperatūrinėmis fotoluminescencijos priklausomybėmis, Du *et al.* pasiūlė, kad 4.1 eV emisijos linija gali būti paaiškinta donoro-akceptoriaus poros (DAP) rekombinacija, t.y. sekus V_N donoras ir gilus C_N akceptorius [49]. Katzir *et al.* pasiūlė, kad 4.1 eV emisiją lemia perėjimas iš defekto į juostą, t.y. rekombinacija elektrono iš laidumo juostos su neutraliu C_N defektu [46]. Nagrinėjant DAP pasiūlytus modelius, pagal 2.3 pav., matome, kad V_N donoro lygmuo yra giliai draustiniame tarpe, todėl šis modelis nėra tinkamas. Vertėtų paminėti, kad mūsų žiniomis, iki šiol seklūs donorai nebuvo aptikti hBN, todėl seklaus donoro ir gilaus akceptoriaus perėjimai hBN mažai

tikėtini. Skaičiavimai rodo, kad elektronų rekombinacija laidumo juostoje su $(0/1-)$ lygmenimi C_N defekto duotų ZPL 3.1 eV, t.y. žymiai mažesnė vertė negu 4.1 eV emisija, todėl šis defektas nėra tinkamas šaltinis. Detaliau ši emisija bus aptarta 4 skyriuje. Klausimai susiję su dažnai stebimu 5.3 eV liuminescencijos šaltiniu [81–83] pagaliau gali būti atsakyti. Remiantis skaičiavimų rezultatais, 2.7 pav., galime priskirti šią liuminescenciją O_N defektui, atsitiktinai įterptam į hBN auginimo metu.

Regioji SPE emisija hBN. Apšviestuose elektronų pluoštu arba atkaitintuose hBN bandiniuose stebimos siauros pavienių fotonų emisijos linijos su energijomis pasiskirsčiusiomis tarp 1.6 eV ir 2.2 eV [26, 28, 84], dažniausiai vadinamos tiesiog 2 eV liuminescencija hBN. Suskaičiuoti krūvio-būsenos perėjimo lygmenys (2.7 pav.), leidžia atrinkti galimus defektus, kurie turėtų defektas-juosta perėjimo ZPL vertes kaip tik 1.6 – 2 eV srityje. $V_B - H$ kompleksas turi $(0/-)$ lygmenį ties 1.65 eV virš VBM, t.y. rekombinacija su skylėmis VBM duotų tokios energijos ZPL vertę; šis kompleksas taip pat turi $(-/2-)$ lygmenį 4.34 eV virš VBM, kuriam rekombinacija su elektronais CBM duotų ZPL ties 1.6 eV. Ankstesni tyrimai pasiūlė, kad 2 eV emisiją galėtų paaiškinti vidinis optinis perėjimas apimantis sužadintą defekto būseną [23]. Ryškios emisijos sąlyga reikalauja, kad vidinis optinis perėjimas vyktų tarp to paties sukinio kanalo defekto būsenų. Parodyta, kad V_B ir jos kompleksai su vandeniliu arba deguonimi formuoja aukšto sukinio būsenas su dviem arba daugiau defekto būsenų tame pačiame sukinio kanale. Boro vakansijos kompleksai toliau nagrinėjami sekančiame skyriuje. Defektų kompleksai, tokie kaip $V_N - C_B$ [76], irgi turi daugybę defekto būsenų (2.6 pav). Tačiau nė vienas iš šiame skyriuje tirtų savųjų taškinių defektų arba priemaišinių defektų, netenkina visų reikalingų savybių, t.y. turi keletą defekto būsenų elektroninėje struktūroje, yra stabilus kambario temperatūroje ar turi žemą formavimosi energiją.

2.2. Skyriaus apibendrinimas

McDougall *et al.* atliko eksperimentus tirdamas taškinius defektus hBN su rentgeno sugerties artimojo krašto spektroskopija (angl. X-ray ab-

sorption near-edge structure (XANES)) [85]. Išmatuoti XANES spektrai skirtingiems hBN bandiniams, t.y. pavieniams kristalams, sluoksniams, milteliams. Spektrai buvo palyginti su teoriniais suskaičiuotais spektrais; parodyta, kad O_N , C_B ir $V_B - 3H$ yra dominuojantys defektai tirtuose bandiniuose. Šios išvados puikiai atitinka mūsų rezultatus, pateiktus 2.5 pav., iš kurių nustatėme, kad šie defektai turi mažą formavimosi energiją ir pusiausvyromis sąlygomis susiformuos hBN didelėmis koncentracijomis. Šis eksperimentinis rezultatas atitinka ir mūsų pagrindinę išvadą, kad būtent priemaišos, o ne savieji taškiniai defektai, vaidina svarbų vaidmenį sąlygodamos defektų pusiausvyrą hBN. Be to, kiti stebėjimai parodė, kad elektronų pluošto apšaudymo metu, hBN atsiveria skylės, kurios po to užpildomos C ir O atomais, esančiais viršutiniuose hBN sluoksniuose [86].

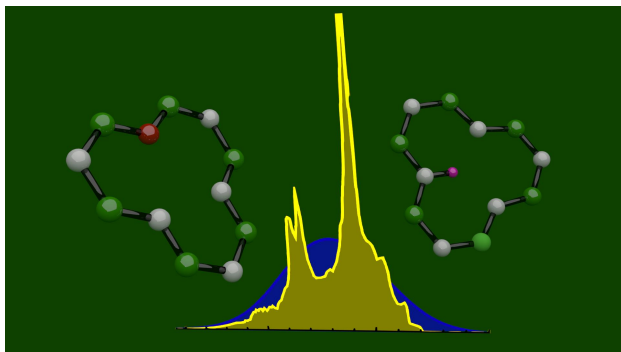
Šiame skyriuje buvo ištirtos savųjų taškinių defektų ir pasirinktų dažniausių priemaišų hBN energetinės, elektroninės ir migracijos savybės, gauti rezultatai aptarti eksperimentų kontekste. Nors izoliuoti taškiniai defektai hBN turi itin dideles formavimosi energijas, bet esant priemaišoms aplinkoje jų formavimosi energijos ženkliai sumažėja, tokie defektai gali susiformuoti didelėmis koncentracijomis esant termodinaminei pusiausvyrai. Parodyta, kad tarpmazginiai defektai turi žemas formavimosi energijas, bet jie pernelyg mobilūs, kad būtų stabilūs kambario temperatūroje, tačiau jie gali suformuoti kompleksus su priemaišomis. Defektų chemija hBN bus nulemta priemaišų (C, O ir H); kompleksų formavimasis su vandeniliu arba deguonimi ženkliai sumažina boro vakansijos formavimosi energiją.

1 Teiginys

hBN dominuoja priemaišos, o ne savieji taškiniai defektai. Dėl didelių formavimosi energijų ir aukštų migracijos barjerų, vakansijos gali susikurti tik nepusiausvyromis sąlygomis. Tyrėjų tarpe plačiai priimtas 4.1 eV liuminescencijos priskyrimas C_N defektui yra atmetamas.

Žalingų sąveikų vaidmuo

*Atskleista boro vakansijos kompleksų svarba,
kurie gesina emisiją, tarsi užgulsianti tamsa.
Jei šių kompleksų atstumai nuo šaltinių atitinka kriterijų,
šie defektai veiks kaip pagrindinė gesinimo jėga.
Tokios sąveikos dėka pavienių fotonų emisija yra paveikta.
Pagrindinė šio skyriaus išvada yra paskutinėje dalyje
po atkaitinimo - gesintojų nebelieka šioje medžiagoje,
toku būdu gali būti stabilizuojama pavienių fotonų šviesa.*



Iliustracija SPE emisijos ir gesintojo sugerties spektrų persiklojimo hBN. Spektrų spalvos: SPE emisija (geltona), gesintojo sugertis (mėlyna).

3 Skyrius

Liuminescencijos gesintojai 2 eV diapazone hBN

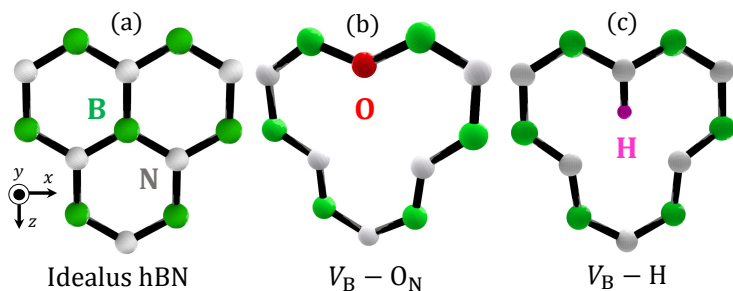
Daugybė eksperimentų yra orientuoti į pavienių fotonų emisijos hBN raudonojoje spektro srityje (~ 2 eV) tyrimus. Kvantiniai emiteriai užaugintame hBN paprastai būna pritemdyti arba neaptinkami, tačiau tampa labai šviesūs po atkaitinimo aukštesnėse nei 800°C temperatūrose. Ankstesniame skyriuje, pademonstruota, kad priemaišos nulemia defektų chemiją hBN.

Šiame skyriuje, atlikus *ab-initio* skaičiavimus ir skaitmeninius modeliavimus, iširtos boro vakansijos kompleksų elektroninės, struktūrinės ir optinės savybės. Pateikti pagrindiniai rezultatai ir paaiškinta, kaip jie susiję su ankstesniais eksperimentiniais stebėjimais. Šiame skyriuje pateikta informacija ir rezultatai remiasi II publikacija.

Liuminescencijos gesinimas hBN

Užaugintame hBN dažniausiai pavienių fotonų šaltinių emisija yra labai silpna [23,28]. Šiuo metu plačiai taikomi tam tikri SPE hBN formavimo ir aktyvavimo modeliai, kuriuos glaustai čia aptarsime.

SPE hBN stebimi po trumpo (iki valandos) atkaitinimo Ar atmosferoje ties 850°C ir (pasirinktinai) atliekant valymą plazma O_2 atmosferoje.



3.1 pav. (a) Idealaus hBN dalis; boro vakansijos kompleksas su (b) deguonimi, (c) vandeniliu. Atomų spalvos: B (žalias), N (baltas), O (raudonas), H (rožinis).

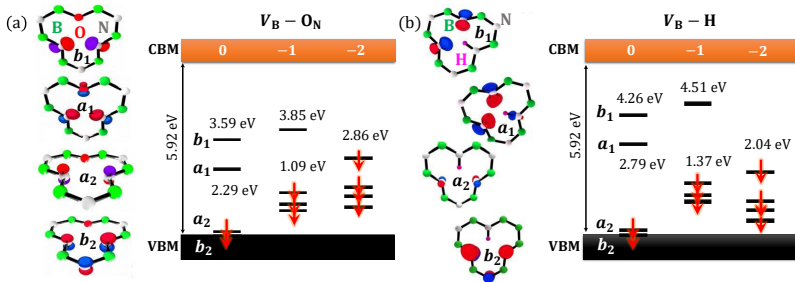
je [23]. Pasiūlytas SPEs aktyvavimo metodas buvo atkartotas daugelio mokslinių grupių [25, 26]. Panašiai sėkmingai buvo pasiūlyti ir kitojie šio metodo variantai, pvz.: atkaitinimas gali būti atliktas 500°C N_2 atmosferoje [30]. Taip pat prieš galutinį atkaitinimą hBN gali būti apšviečiamas elektronų pluoštu [28], tačiau daugeliu atvejų, norint aktyvuoti emiterius, prieš atkaitinimą nereikia jokio išankstinio apdorojimo. SPEs fotostabilumas priklauso nuo atkaitinimo atmosferos, pvz.: atkaitinimas ore aktyvavo SPE, kurie mirksėjo, po to sekė jų fotobalinimas [87].

Boro vakansijos yra dažniausiai stebimi defektai didelės skiriamosios gebos elektronų pralaidumo mikroskopijos eksperimentuose [66,69]. Tačiau ankstesniame skyriuje parodėme, kad esant termodinaminei pusiausvyrai, boro vakansijos kompleksų su deguonimi arba vandeniliu formavimosi energija yra ženkliai mažesnė negu gryną vakansijų (3.1 pav.). Ši išvada yra ypač svarbi augimo metodams, kuriuose yra O arba H priemaišų, pvz.: cheminis nusodinimas iš garų fazės arba sintezė iš tirpalų. Tai verčia ištirti boro vakansijos kompleksų vaidmenį stebėtai pavienių fotonų emisijai hBN ir šios emisijos aktyvacijos po atkaitinimo priežastį.

3.1. Pagrindiniai rezultatai

Boro vakansijos kompleksų elektroninė struktūra

Šiame skyriuje tiriami boro vakansijos kompleksai su vandeniliu (V_B-H) ir deguonimi (V_B-O_N) pateikti 3.1 pav. Šių kompleksų krūvio-būsenos perėjimo lygmenys buvo pateikti anksčiau, 2 skyriuje (2.7 pav.). Abu kompleksai egzistuoja trijose krūvio būsenose: 0, -1 , ir -2 .



3.2 pav. Kono-Šamo būsenų diagramos sukinių į apačią kanale (a) V_B-O_N ir (b) V_B-H kompleksams skirtingose krūvio būsenose ($q = 0, -1, -2$). Orbitalės pažymėtos pagal neredukuojamus C_{2v} taškinės grupės įvaizdžius. Atomų spalvos: B (žalia), N (balta), H (rožinė), O (raudona).

Neutralioje krūvio būsenoje boro vakansijos kompleksai turi keturias lokalizuotas Kono-Šamo būsenas defekto aplinkoje (pateikta 3.2 pav.). Šių defektų būsenas galima nagrinėti kaip tiesines kombinacijas: sp^2 kabančių jungčių ir p_z , susijusių su nepasyvuotomis azoto atomų esančių greta vakansijos, orbitalėmis. Keturios būsenos gali būti pažymėtos pagal neredukuojamus C_{2v} taškinės grupės įvaizdžius, kur z ašis – simetrijos ašis esanti hBN plokštumoje, nukreipta nuo vakansijos link deguonies/vandenilio atomo. Visos x, y, z ašys pateiktos 3.1 pav. Elektroninės būsenos, b_2 ir a_2 , kurios yra žemiau draustiniame tarpe, yra rišančios ir nerišančios dviejų p_z orbitalių kombinacijos. Aukščiau esančios būsenos, a_1 ir b_1 , yra suformuotos iš simetринių ir antisimetriinių sp^2 kabančių jungčių kombinacijų. Neutralioje konfigūracijoje šios būsenos yra užpildytos šešiais elektronais (tripleto $S = 1$ būseną stabi-

lesnė už singletą $S = 0$). Tai reiškia, kad visos keturios defekto būsenos sukinio į viršų kanale yra užpildytos kuomet tik dvi iš keturių būsenų (b_2 ir a_2) užpildytos elektronais sukinio į apačią kanale. Neutralūs boro vakansijos kompleksai elgsis kaip dvigubi akceptoriai. Įkrautoje $q = -1$ krūvio būsenoje, papildomas elektronas užpildo a_1 lygmenį ir $q = -2$ krūvio būsenoje b_1 lygmuo irgi bus užpildytas.

Pilnutinė banginės funkcijos simetrija nustatoma pagal užpildytas Kono-Šamo būsenų simetrijas. Pagrindinės būsenos banginės funkcijos skirtingoms krūvio būsenoms pateiktos 3.1 lentelėje; $V_B\text{-O}_N$ ir $V_B\text{-H}$ kompleksams jos yra identiškos.

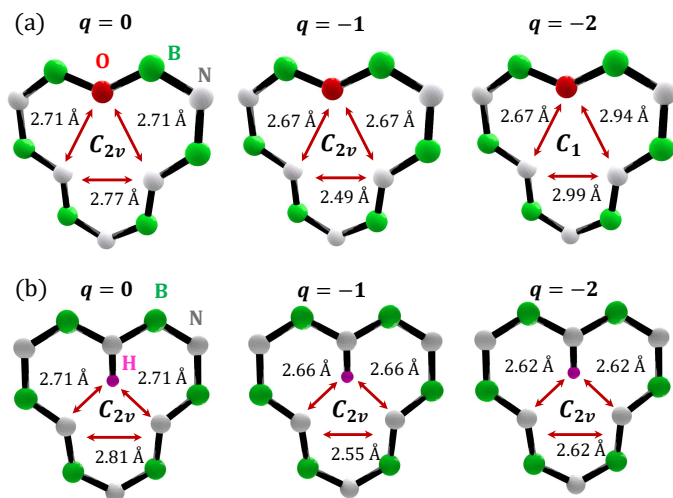
3.1 Lentelė. $V_B\text{-O}_N$ ir $V_B\text{-H}$ kompleksų pagrindinės būsenos banginės funkcijos visoms trims krūvio būsenoms $q = 0, -1, -2$.

q	Sukinys	Konfigūracija	Pagrindinė būseną
0	1	$b_2^2 a_2^2 a_1^1 b_1^1$	3B_1
-1	1/2	$b_2^2 a_2^2 a_1^2 b_1^1$	2B_1
-2	0	$b_2^2 a_2^2 a_1^2 b_1^2$	1A_1

Boro vakansijos kompleksų geometrija

Orbitalių a_1 ir b_1 simetrijos leidžia suprasti skirtingose krūvio būsenose vykstančius geometrinius pokyčius (3.3 pav.). Kadangi a_1 būseną yra rišanti, t.y. simetrinė kombinacija dviejų sp^2 kabančių jungčių, jos užpildą priveda prie N–N ryšio sutrumpėjimo, krūvio būsenoje $q = -1$. Tuo tarpu b_1 būseną yra nerišanti, t.y. antisimetrinė kombinacija, ir jos užpildą veda prie ryšio pailgėjimo ($q = -2$).

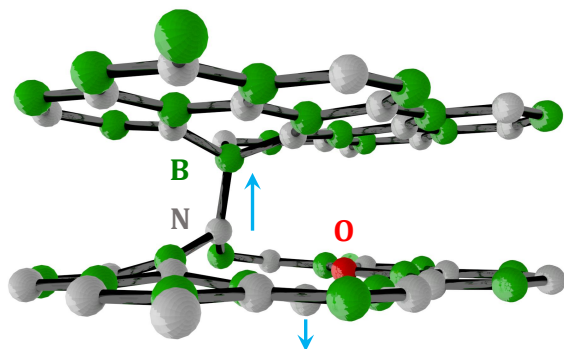
$V_B\text{-O}_N$ komplekso geometrijos visoms trims krūvio būsenoms pateiktos 3.3 pav. (a). Neutralioje $q = 0$ ir įkrautoje $q = -1$ krūvio būsenose, taškinė simetrijos grupė yra C_{2v} , ir visi atomai defekto artimiausioje aplinkoje lieka plokštumoje. Situacija kiek pasikeičia $q = -2$ krūvio būsenoje, kurioje simetrija pažemėja į C_1 taškinę simetrijos grupę dėl didelių geometrinių iškraipymų, kurie išeina iš plokštumos (3.4 pav.). Vienas iš azoto atomų, esančių prie vakansijos, juda vertikaliai ir sukuria ryšį su boro atomu (ryšio ilgis 1.60 Å, palyginimui tarpsluoksninis atstumas 3.3 Å).



3.3 pav. Lokaliai (a) V_B-O_N ir (b) V_B-H kompleksų geometrijos trims krūvio būsenoms $q = 0, -1, -2$.

V_B-H komplekso geometrijos visoms trims krūvio būsenoms pateiktos 3.3 pav. (b). Visais atvejais, defektas išlaiko C_{2v} taškinę simetrijos grupę. Nėra jokių geometrijos iškreipimų iš plokštumos, nors pastebimi maži defekto geometrijos pokyčiai skirtingoms šio komplekso krūvio būsenoms. Atstumas tarp azoto atomo, kuris tiesiogiai sujungtas su vandenilio atomu, ir tarp kitų dviejų azoto atomų, kurie yra greta vakansijos, mažėja monotoniškai su krūvio būsena (nuo 0 iki -2). Priešingai, atstumas tarp dviejų azoto atomų, kurie yra greta vakansijos, kinta nemonotoniškai (2.81 Å kai $q = 0$, 2.55 Å kai $q = -1$, ir 2.62 Å kai $q = -2$).

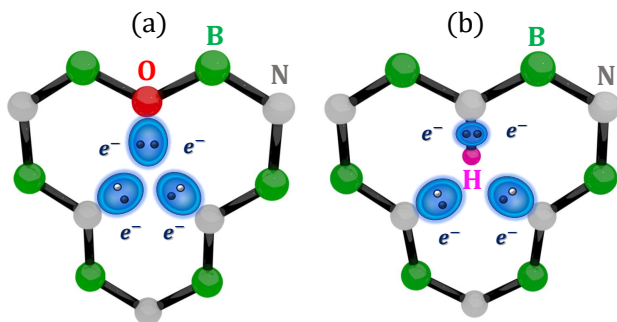
Atsižvelgiant į dviejų defektų elektroninės struktūros panašumą, gali atrodyti šiek tiek netikėta, kad jų elgsena skiriasi $q = -2$ krūvio būsenoje. Skirtingų geometrijos pokyčių priežastis gali būti pagrįsta atidžiau pažvelgus į vietinę šių defektų elektrostatiką (scheminė iliustracija pateikta 3.5 pav.). Nors dvi sp^2 kabančios jungtys, kurios yra elektriškai aktyvios yra beveik identiškos abiem atvejais, jos atsiduria skirtingoje aplinkoje.



3.4 pav. V_B-O_N kompleksio vertikalus geometrijos iškraipymas iš plokštumos $q = -2$ krūvio būsenoje. Taškinė simetrijos grupė C_1 .

Joniniame paveiksle deguonies atomas gali būti laikomas kaip dvigubai įkrautas jonas su -2 krūviu (pateikta 3.5 pav. (a)). Pilnutinis N–H poros krūvis irgi yra -2 , tačiau jis yra padalintas tarp azoto, kuris įneša -3 , ir vandenilio, kuris įneša $+1$ (pateikta 3.5 pav. (b)). Ankstesniame skyriuje, tiriant gryną boro vakansiją parodėme, kad visiškai užpildytos, neigiamai įkrautos azoto kabančios jungtys stumia viena kitą, sukeldamos didelius geometrinius iškraipymus išeinančius iš plokštumos. Būtent tai stebime V_B-O_N kompleksio atveju. Papildoma trauka tarp teigiamai įkrauto vandenilio ir šių kabančių jungčių V_B-H kompleksio atveju stabilizuoja šio defekto plokštuminę geometrijos konfigūraciją.

Panašūs samprotavimai gali padėti paaiškinti, kodėl V_B-H defekto krūvio-būsenos perėjimo lygmenys yra beveik 1 eV žemiau draustiniame tarpe negu atitinkami krūvio-būsenos perėjimo lygmenys V_B-O_N kompleksui (2.7 pav.). Kuomet elektronai pridedami prie neutralaus V_B-H kuriant $q = -1$ ir $q = -2$ krūvio būsenas, anksčiau paminėta trauka tarp pridėtų elektronų ir vandenilio atomo padeda stabilizuoti neigiamą krūvio būseną, todėl jų energija yra žemesnė. Tai, savo ruožtu, pažemina $(0/-)$ ir $(-/-2-)$ krūvio-būsenos perėjimo lygmenis.



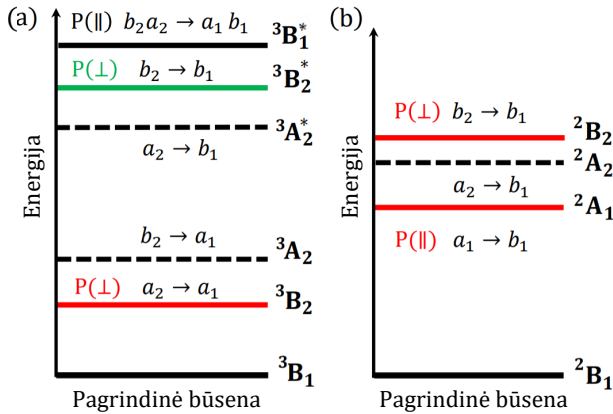
3.5 pav. Neutralaus (a) $V_B\text{-O}_N$ ir (b) $V_B\text{-H}$ kompleksų joninis pavaišklas. Atomų spalvos: B (žalia), N (balta), O (raudona), H (rožinė).

Boro vakansijos kompleksų sužadintos būsenos

$V_B\text{-O}_N$ ir $V_B\text{-H}$ kompleksai turi turtingą elektroninę struktūrą (kaip pateikta 3.2 pav.), t.y. turi daug defekto lygmenų tame pačiame sukinių kanale, todėl reikėtų ištirti šių kompleksų sužadintas būsenas.

Su Sletter determinantu galima aprašyti elektrono perkėlimą į aukštesnį (a_1 arba b_1) energijos lygmenį. Visiems galimiems vidiniams perėjimams sudaryta sužadintų būsenų lygmenų diagrama (3.6 pav.). Norėdami atskirti tos pačios pilnutinės banginės funkcijos žemiau ir aukščiau išsidėsčiusias sužadintas būsenas, viršutinės buvo pažymėtos ${}^3B_1^*$, ${}^3B_2^*$, ${}^3A_2^*$, o žemiau esančios – 3A_2 ir 3B_2 (3.6 pav. (a)). Elektrinio dipolio momento komponentės μ_i transformuojasi kaip $(x, y, z) \rightarrow (B_1, B_2, A_1)$ pagal C_{2v} taškinės grupės simetriją.

Kaip matome iš 3.6 pav., boro vakansijos kompleksai gali turėti aštuonias sužadintas būsenas: penkis tripletus ir tris dubletus. Tačiau dvigubai sužadinta ${}^3B_1^*$ būsena yra nestabili, o vidiniai perėjimai $a_2 \rightarrow b_1$ ir $b_2 \rightarrow a_1$ yra dipolio draustini. Vieninteliai leistini pirmos eilės perėjimai atitinka dvi sužadintas būsenas 3B_2 , ${}^3B_2^*$ neutralioje krūvio būsenoje, ir dvi 2A_1 , 2B_2 neigiamai įkrautoje būsenoje. Suskaičiuotos sužadavimo energijos, pateiktos 3.2 lentelėje, gali būti tiesiogiai palygintos su eksperimentu. Žemiausią sužadavimo energiją boro vakansijos kompleksai turi neutralioje krūvio būsenoje (~ 1.1 eV). Aukš-



3.6 pav. Sužadintų būsenų energijos lygmenų diagrama (a) neutraliems ir (b) įkrautiems boro vakansijos kompleksams. Leistini perėjimai pateikti žaliomis ir raudonomis linijomis (spalva atitinka sužadavimo bangos ilgį). Daugiaelektroniniai perėjimai, t.y. dvigubai sužadintos būsenos pažymėtos juodomis linijomis. Juodos punktyrinės linijos žymi draustinus perėjimus. *P* atitinka poliarizaciją: \parallel – plokštumoje, \perp – iš plokštumos.

čiausia sužadavimo energija į ${}^3B_2^*$ energijos lygmenį abiem kompleksams yra apie ~ 3.3 eV, todėl nebuvo tiriama toliau, nes regimosios srities SPE sužadunami su 2.3 eV. Neigiamai įkrautiems kompleksams žemiausia sužadavimo energija lygi 1.77 eV V_B-H ir 2.11 eV V_B-O_N kompleksui, atitinkamai. ZPL vertės boro vakansijos kompleksams su deguonimi ir vandeniliu yra infraraudonoje spektro srityje.

Sužadavimo šviesos poliarizacija vidiniams defekto perėjimams priklauso nuo krūvio būsenos. Neutralioje krūvio būsenoje ji statmena simetrijos ašiai, tačiau įkrautoje būsenoje ji turi dvi komponentes (\parallel – plokštumoje ir \perp – iš plokštumos, kaip pateikta 3.6 pav.). Dėl reikšmingų geometrinių pokyčių, t.y., geometrijos iškreipymų išinančių iš plokštumos sužadavimo metu, abu tirti boro vakansijos kompleksai turi aukštas relaksacijos energijas ir dideles Huang-Rhys vertes – aukštesnes už 5.69. Didelės Huang-Rhys faktoriaus vertės būdingos sistemoms su stipria elektron-fononine sąveika. Šis faktorius veikia liuminescencijos

3.2 Lentelė. Suskaičiuotos DFT HSE leistinių vidinių perėjimų energijos V_B-O_N ir V_B-H kompleksams. Pilnutinė banginės funkcijos simetrija sužadintoje būsenoje pateikta kaip Ψ^* , E_{exc} – sužadavimo energija, S – Huang-Rhys faktoriaus vertė, ΔE_b - barjero vertė.

Kompleksas	Ψ^*	E_{exc} , eV	ZPL, eV	S	ΔE_b , eV
$[V_B-O_N]^0$	3B_2	1.16	0.83	5.69	0.11
$[V_B-H]^0$	3B_2	1.08	0.80	5.91	0.05
$[V_B-O_N]^-$	2A_1	2.11	1.34	36.2	0.09
$[V_B-H]^-$	2A_1	1.77	1.20	8.75	0.42

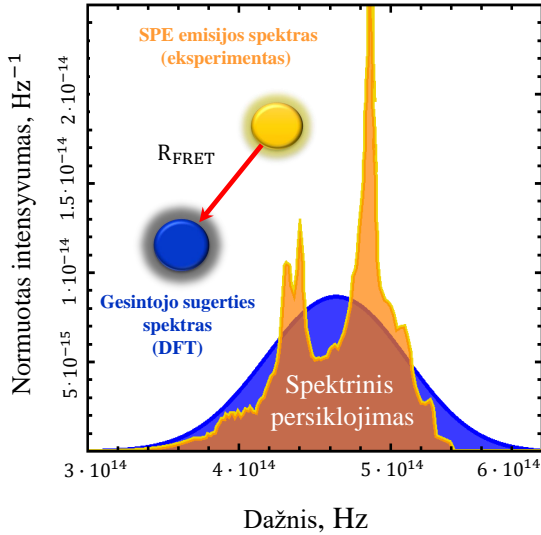
liniją ir mažina ZPL vertes. Skleidžiamos šviesos dalis tenkanti ZPL, t.y. Debye-Waller faktorius, yra mažesnė negu $3 \cdot 10^{-3}$ neutraliai būsenai ir žemesnė negu $2 \cdot 10^{-4}$ įkrautai būsenai. Gautos vertės yra žymiai mažesnės už eksperimentiškai išmatuotą Debye-Waller faktoriaus vertę 2 eV SPEs, kuri yra apie 0.82 [23]. Dvi leistinių vidinių perėjimų potencialinės energijos kreivės susikerta intervale nuo 0.05 eV iki 0.42 eV virš sužadintų būsenų minimumo (ΔE_b vertės pateiktos 3.2 lentelėje). Dėl mažų barjerų visi vidiniai perėjimai turėtų būti *nस्पन्दुलिनiai*.

Regimosios srities pavienių fotonų emisijos gesintojai

Boro vakansijos kompleksų sužadavimo vertės E_{exc} , pateiktos 3.2 lentelėje, tiksliai atitinka stebėtų 2 eV SPEs emisijos diapazoną. Taigi, jeigu boro vakansijos kompleksai yra arti 2 eV SPEs, SPE energija bus efektyviai pernešta defektui, kuris veikia kaip liuminescencijos gesintojas, ir dėl to sumažės SPE fluorescencijos intensyvumas. Šis nस्पन्दुलिनis elektroninio sužadavimo persiskirstymas tarp dviejų defektų kietajame kūne, sąveikaujančių per dipolio ir dipolio sąveiką, yra žinomas kaip Förster rezonansinės energijos pernaša (angl. Förster resonant energy transfer (FRET)).

FRET hBN gali atsirasti dėl 2 eV SPE emisijos [23] ir boro vakansijos kompleksų su deguonimi sugerties spektrinio persiklojimo. Iš tikrųjų normuotas vidinio perėjimo $a_1 \rightarrow b_1 [V_B-O_N]^-$ sugerties skerspjuvis persikloja su 2 eV SPE emisija [23] kaip parodyta 3.7 pav. Suskaičiuo-

tas $[V_B-O_N]^-$ komplekso hBN sugerties skerspjūvis $\sigma(E) = 0.2\text{\AA}^2$ panašus į eksperimentinį sugerties skerspjūvio įvertinimą NV^- centrams deimante, t.y. $\sigma(E) = 0.31 \pm 0.08 \text{\AA}^2$ [88]. Svarbu pažymėti, kad remiantis ZPL energijomis ir fononinių juostų, atsirandančių dėl fononinių pakartojimų (angl. phonon side band) spektrine forma, hBN SPE skirstomos į dvi bendras grupes: pirmoji su ZPL ties 2.15 eV ir antroji su ZPL ties 1.78 eV [24]; todėl panašus spektrinis persiklojimas yra gaunamas ir $[V_B-H]^-$ kompleksams.



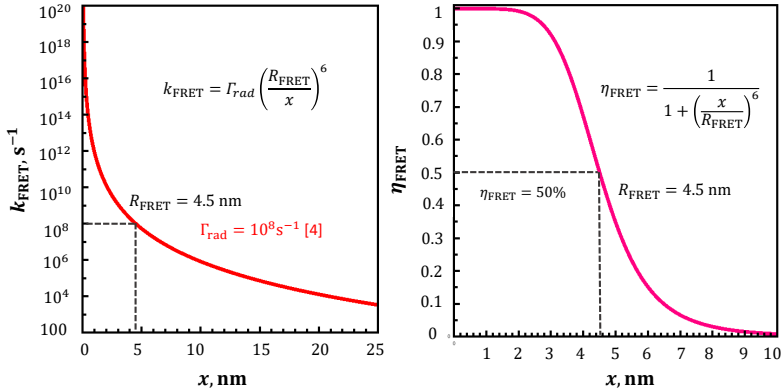
3.7 pav. $[V_B-O_N]^-$ komplekso (DFT, suskaičiuotas šioje disertacijoje, mėlynas) sugerties ir SPE emisijos (eksperimentinė kreivė [23], geltona) spektrinis persiklojimas.

Kritinis atstumas tarp dviejų defektų kietajame kūne, ties kuriuo energijos pernašos našumas yra perpus mažesnis (angl. half-maximal), vadinamas Förster spinduliu R_{FRET} . Energijos pernašos našumas priklauso nuo atstumo R (tarp SPE ir gesintojo) santykio su R_{FRET} , šeš-

tuoju laipsniu. Efektyvus Föster spindulys

$$R_{\text{FRET}}^6 = \frac{3c^4}{64\pi^5 n_D^4} \int_0^\infty \frac{\text{SPE}(v)\sigma_{\text{abs}}(v)}{v^4} dv. \quad (3.1)$$

Čia $\text{SPE}(v)$ – SPE emisijos spektras, $\sigma_{\text{abs}}(v)$ – suskaičiuotas gesintojo sugerties skerspjūvis. Įvertintas Föster spindulys energijos pernašai tarp SPE ir gesintojo hBN yra $R_{\text{FRET}} = 4.5$ nm; palyginimui, ši vertė lygi 20 B–N ryšio atstumų. Ties mažesniais už 4.5 nm atstumais, SPE emisijos energija bus efektyviai sugerta boro vakansijos komplekso su deguonimi ir disipuos jame nespinduliniu būdu (sritis 3.8, kurioje $k_{\text{FRET}} > k_{\text{rad}}$). Šis rezultatas atitinka Föster spindulio dydį, įvertintą Tisler *et al.*, NV centrui deimante ir organinei molekulei, kuris yra $R_{\text{FRET}} = 3.8$ nm [89]. Be to, tiek SPE emisija, tiek gesintojo sugertis yra poliarizuotos hBN plokštumoje.



3.8 pav. Föster rezonansinės energijos pernašos sparta hBN tarp $[V_{\text{B}}\text{--O}_{\text{N}}]^-$ ir SPE. Ties $x < 4.5$ nm atstumais, energijos pernaša bus greitesnė už SPE spindulinę gesimo spartą. (b) R_{FRET} atstumas ties kuriuo energijos perdavimo našumas lygus 50 procentų.

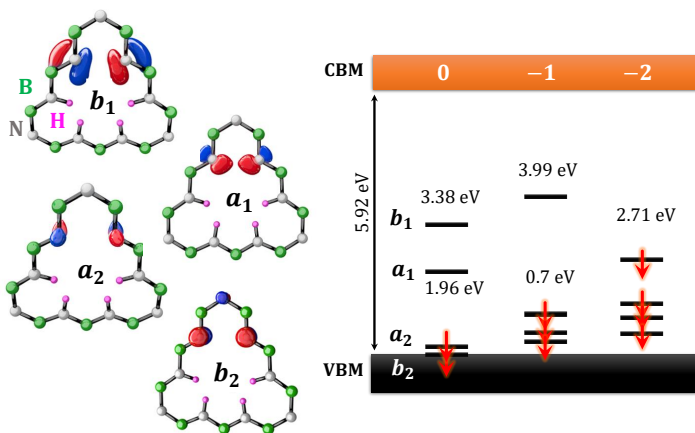
Atstumų tarp gesintojų ir SPE pasiskirstymas gali būti apytiksliai įvertintas su žemesne riba (angl. cut-off) $R_0 = (3/4\pi n)^{\frac{1}{3}}$. Buvo įvertinta, kad esant $2.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gesintojų koncentracijoms, atstumas tarp pasirinkto SPE ir gesintojo turėtų būti lygus 4.5 nm. Įdomu paminėti,

kad geriausios kokybės hBN kristaluose, anglies ir deguonies priemaišų gali būti $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, kas buvo eksperimentiškai įvertinta antrinių jonų masių spektroskopija [75]. Be to, žinoma, kad hBN auginimo ir atskėlimo metu deguonis gali būti įstrigęs hBN gardelėje [77]. Deguonimi praturtintoje aplinkoje, boro vakansijos kompleksų su deguonimi koncentracija gali būti didesnė [24, 87]. Verta paminėti, kad SPE koncentracija yra žymiai mažesnė nei gesintojų koncentracija, t.y. dažniausiai stebimas 1 pavienių fotonų emiteris į $1 \mu\text{m}^2$ plotą. Be to, mažiau negu 10 emiterių per visą atskelto hBN sluoksnio plotą stebėjo eksperimentuose (apie $30 \mu\text{m}$ plokštumoje) Chejanovsky *et al.* [26]. Paėmus charakteringą daugiasluoksnio hBN storį, t.y. apytiksliai 100 nm , mes gauname 10^{13} cm^{-3} SPEs koncentraciją. Atitinkamai, atsižvelgus į pateiktą SPE koncentraciją ir numatytą boro vakansijos kompleksų su deguonimi koncentraciją, galima teigti, kad FRET tarp SPEs ir boro vakansijos kompleksų hBN bus efektyvus.

Dvi kabančios azoto jungtys

Gesinami SPEs atsiranda ties bandinių kraštais arba arti domenų sienelių ribų [26, 87, 90], t.y. arti kabančių jungčių (angl. dangling bonds (DBs)). Šiame skyriuje nagrinėjamas boro vakansijos kompleksų modelis gali būti išplėstas į dviejų azoto kabančių jungčių modelį ir atskleisti liuminescencijos gesinimo ir nestabilumo hBN priežastį.

Kaip matome 3.9 pav., dvi idealiai izoliuotos azoto DBs rodo panašias keturias lokalizuotas Kono-Šamo būsenas defekto artimoje aplinkoje, kaip ir boro vakansijos kompleksų atveju (3.2 pav.). Dvi azoto DBs nepriklauso nuo aplinkos ir turės nespindulinius vidinius perėjimus. Reikėtų pažymėti, kad boro ir azoto kabančios jungtys hBN elgiasi priešingai. 2 eV SPE emisija priskiriama boro kabančioms jungtims [91], mūsų skaičiavimai rodo, kad dvi azoto kabančios jungtys yra puikūs 2 eV SPE liuminescencijos gesintojai. Boro ir azoto DBs sąveika priklausys nuo lokalių geometrijos iškreipimų. Galiausiai tiek boro, tiek azoto DBs gali būti lengvai suformuoti kristalo kraštuose arba arti domenų sienelių ribų.



3.9 pav. Kono-Šamo būsenų diagrama sukinių į apačią kanale dviem izoliuotoms azoto kabančioms jungtims skirtingose krūvio būsenose. Orbitalės pažymėtos pagal neredukuojamąs C_{2v} taškines grupės įvaizdžius. Atomų spalvos: B (žalia), N (balta), H (rožinė).

Aptarimas ir palyginimas su eksperimentais

2 eV SPEs *kenčia* nuo mirksėjimo ir fotobalinimo, kurie sukelia dideles fotonų emisijos fliktuacijas ir netgi gesina liuminescenciją [23, 26–28, 90]. Tačiau neseniai buvo parodyta, kad apšviečiant hBN bandinius jonų pluoštu, generuojamos tamsinių defektų sancaupos [26, 92], t.y. tai susiję su SPEs gesinimu hBN. Tai sustiprina šio skyriaus argumentą, kad azoto kabančios jungtys dalyvauja regimosios srities SPE gesinimo mechanizme, nes boro atomų išmušimo energija iš hBN yra žemesnė negu azoto atomų.

Chejanovsky *et al.* pademonstravo puikų SPEs fotostabilumą net aplinkos sąlygomis (angl. ambient conditions) [26]. Atkaitinimas pasirodė esąs svarbus žingsnis emiterio stabilumui, jeigu siekiama išvengti darbo su mirksinčiais emiteriais. Ankstesniame skyriuje, buvo nustatytos temperatūros, ties kuriomis taškiniai defektai ir priemaišos gali būti atkaitinti. Boro vakansijų atkaitinimo temperatūra yra ~ 840 – 1110 K diapazone (skirtingoms krūvio būsenoms). Šis rezultatas rodo, kad šie defektai tampa mobilūs esant aukštesnei auginimo temperatūrai pvz.: cheminis nusodinimas iš garų fazės arba kita auginimo metodika, taip

pat esant charakteringoms atkaitinimo temperatūroms. Atkaitinimo procesas taip pat gali dehidrogenizuoti boro vakansijos kompleksus su vandeniliu [80], elektroniškai aktyvuodamas defektą. Visi minėti rezultatai parodo sudėtingą SPE emisijos elgseną hBN.

3.2. Skyriaus apibendrinimas

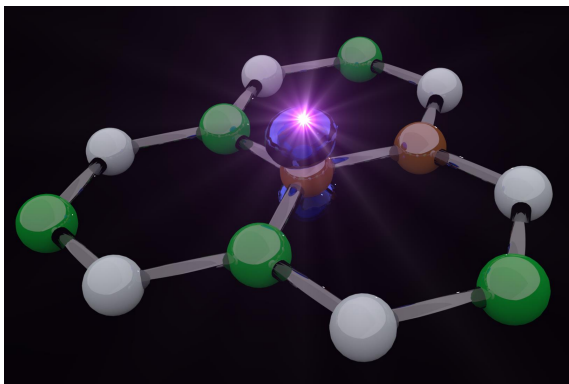
Šiame skyriuje, pasinaudoję *ab-initio* skaičiavimais ir skaitmeniniais modeliavimais, parodėme, kad šiluminė emiterių aktyvacija vyksta dėl boro vakansijų kompleksų su vandeniliu ir deguonimi neutralizavimo. Šie defektai patys nėra emiteriai, t.y. dėl didelės elektron-fononinės sąveikos vidiniai perėjimai bus nespinduliniai, ir jie veikiau veiks kaip efektyvūs liuminescencijos gesintojai per Förster rezonansinės energijos pernašą tarp raudonų SPEs ir boro vakansijos kompleksų. Ties 800°C, šių kompleksų koncentracija smarkiai sumažėja dėl aktyvuotos boro vakansijų difuzijos, tai paaiškintų eksperimentinius stebėjimus. Šis modelis buvo išplėstas dviem idealiai izoliuotoms azoto kabančioms jungtims, kurios turės nespindulinius vidinius perėjimus hBN. Norint patvirtinti šias išvadas, reikalingi papildomi eksperimentai.

3 Teiginys

Liuminescencijos gesinimas ties 2 eV paaiškinamas per Förster rezonansinės energijos pernašą tarp raudonųjų SPE ir boro vakansijos kompleksų su vandeniliu ir deguonimi. Siūlomą 2 eV SPE liuminescencijos gesinimo modelį galima išplėsti dviejų izoliuotų azoto kabančių jungčių sistemoms hBN.

Odė angliai hBN

*Nenuostabu, kad mums
patinka panašūs į mus.
Anglis myli anglį,
todėl vienas kitą jie traukia.
Šios poros meilė yra tiek stipri,
jie jaučia, kad yra vienas kitam skirti.
Kodėl gimsta kvantinė šviesa
heksagoniniame boro nitride?
Šių dviejų išimylėjėlių lemtis
yra ultravioletinės šviesos
pagrindinė atsiradimo priežastis.*



Pavienių fotonų emisijos UV srityje iš anglies dimero defekto hBN iliustracija.

4 Skyrius

$C_B C_N$ kaip 4 eV liuminescencijos hBN šaltinis

Užaugintuose hBN bandiniuose dažnai stebima ryški liuminescencijos juosta ultravioletinėje (UV) srityje² su aiškia befononine linija ties 4.1 eV [81]. Parodyta, kad befononinė linija veikia kaip pavienių fotonų šaltinis su gyvavimo trukme 1.1–1.2 ns [51], ši liuminescencija siejama su defektais [49, 81, 94]. Nepaisant atliktų tyrimų, už šią emisiją atsakingo defekto cheminė prigimtis vis dar išlieka neaiški, nors anglies įtaka šios linijos intensyvumui buvo dažnai aptariama³ [94, 95], bet nėra tiesioginių eksperimentinių įrodymų parodančių, kad anglis yra viena iš šio taškinio defekto sudedamųjų dalių. Siekiant patikrinti pastarąjį teiginį, kad anglies sankaupos gali paaiškinti defekto liuminescenciją UV srityje, buvo atlikti *ab-initio* skaičiavimai naudojant hibridinius tankio funkcionalus. Šiame skyriuje pateikti rezultatai remiasi autorės IV publikacija.

²Fotoliuminescencijos, katodoluminescencijos ir elektroliuminescencijos eksperimentai [93, 94] parodė stiprią emisijos juostą 3–4.1 eV srityje tūriniame hBN.

³Juostos intensyvumas stipriai padidėja tiek tūriniuose kristaluose [94], tiek epitaksiniuose sluoksniuose [95], kuomet auginimo metu tikslingai įvedama anglis.

4 eV liuminescencija hBN

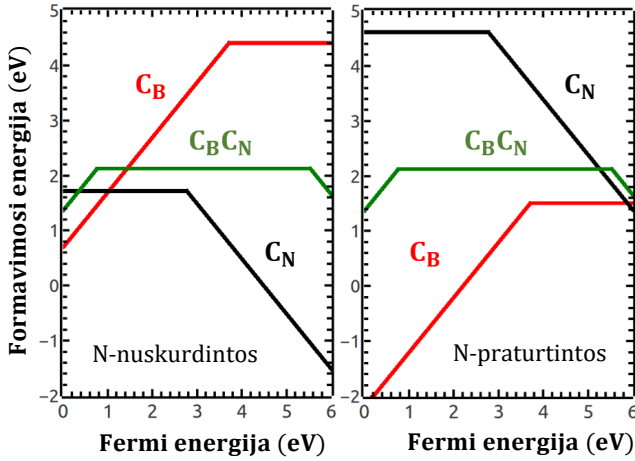
Iki šiol buvo manoma, kad 4.1 eV emisiją sukelia perėjimas iš seklaus donoro (taip vadinama donoro-akceptoriaus pora, DAP perėjimas) arba perėjimas į laidumo juostą (perėjimas defektas-juosta) į neutralų anglies akseptorių C_N [46, 49, 95]. Tačiau yra rimtų argumentų prieš šiuos pasiūlytus modelius. Pirmiausia DAP ir defektas-juosta perėjimai neatitinka laikinės SPE dinamikos. Donoro-akceptoriaus porų atstumai kinta ir tai lemia neeksponentinę DAP perėjimo gesimo dinamiką, kuri turės ilgas fotoluminescencijos gesimo *uodegas* [81], priešingai nei 4.1 eV linija, kur stebimas eksponentinis gesimas [81, 94]. Defektas-juosta spinduliniai perėjimai yra milisekundžių trukmės esant standartinėms sužadavimo sąlygoms (krūvininkų tankiai $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [96], t.y. žymiai lėtesni nei 4.1 eV linijos dinamika; išmatuota SPE gyvavimo trukmė yra nanosekundžių eilės. Papildomas argumentas ateina iš antrojo skyriaus, kuriame nustatyta, kad akceptoriaus lygmuo C_N yra 2.84 eV virš VBM. Greita (nanosekundžių eilės) 4.1 eV juostos gesimo dinamika [81, 94, 97] rodo, kad tai yra perėjimas, kur pagrindinė ir sužadinta būsenos yra lokalizuotos arti viena kitos arba ant to paties defekto. Korona ir Chojecki atlikę kvantinės chemijos skaičiavimus [98], pasiūlė, kad anglies sankaupos, sudarytos nuo dviejų iki keturių atomų, galėtų nulemti luminescenciją diapazone nuo 3.9 iki 4.8 eV hBN monosluoksnyje. Tačiau minėtame darbe nebuvo tiriamas nei anglies sankaupų stabilumas, nei optinių perėjimų parametrai (gyvavimo trukmė ir elektron-fononinė sąveika).

4.1. Pagrindiniai rezultatai

$C_B C_N$ formavimosi energija

Suskaičiuota anglies dimero defekto formavimosi energija pateikta 4.1 pav., kartu su anglies pakaitinių, C_B ir C_N defektų (suskaičiuotų 2 skyriuje) formavimosi energijomis. Šių defektų formavimosi energija priklauso nuo boro ir azoto cheminių potencialų; du ribiniai atvejai parodyti 4.1 pav. (a) ir (b).

N-praturtintomis sąlygomis azoto cheminis potencialas lygus pu-



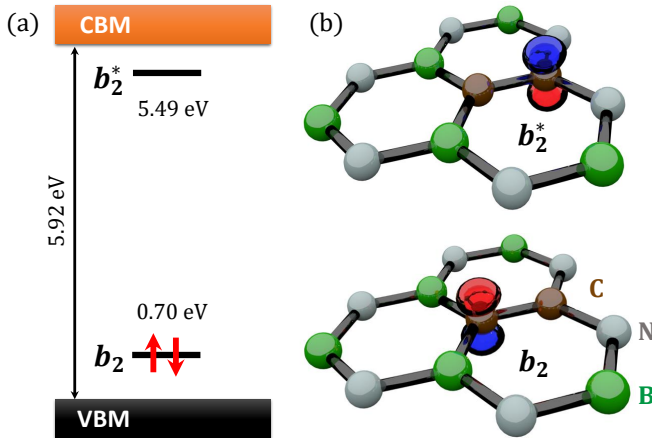
4.1 pav. Suskaičiuotos $C_B C_N$, C_B , ir C_N defektų formavimosi energijų priklausomybės nuo Fermi lygmens (a) N-nuskurdintomis ir (b) N-praturtintomis sąlygomis.

sei N_2 molekulės energijos $\mu_N^{\text{rich}} = 1/2 E_{\text{tot}}(N_2)$; B-praturtintomis (N-nuskurdintomis) sąlygomis boro cheminis potencialas lygus elementinio boro energijai $\mu_B^{\text{rich}} = \frac{1}{36} E_{\text{tot}}(B_{36})$.

Nustatyta, kad $C_B C_N$ turi tris galimas krūvio būsenas: $q = +1$, $q = 0$, ir $q = -1$ (pateikta 4.1 pav.). Neutrali anglies dimero krūvio būsena yra stabiliausia per didžiąją draustinio juostos tarpo dalį, su formavimosi energija lygia 2.1 eV. Kaip matome 4.1 pav., dviem ribiniais cheminio potencialo atvejais dimero formavimosi energija nėra žemesnė už paprastų pakaitinių defektų, t.y. anglies monomerų, energiją. Tačiau egzistuoja platus Fermi lygmenų ir cheminių potencialų diapazonas ($\mu_N^{\text{rich}} - 2.5 \text{ eV} < \mu_N < \mu_N^{\text{rich}} - 0.6 \text{ eV}$), kuriems esant, $C_B C_N$ bus stabilėsnis negu bet kuris iš C_B ar C_N defektų. Be to, jeigu C_B ir C_N defektai yra susiformavę medžiagoje (pvz.: kaip nepusiausvirojo auginimo pasekmė), $C_B C_N$ formavimasis yra tikėtinas. Pavyzdžiui, kai C_B^+ jungiasi su C_N^- formuodamas $(C_B C_N)^0$, išskiriama 3.1 eV energija, nurodanti, kad įvyko egzoterminė reakcija. Atlikti formavimosi energijų skaičiavimai leido padaryti išvadą, kad angliai esant aplinkoje hBN auginimo metu, $C_B C_N$ turėtų būti dažnu defektu.

Elektroninė $C_B C_N$ struktūra

Elektroninė anglies dimero struktūra pateikta 4.2 pav. Neutralioje krūvio būsenoje, kuri čia nagrinėjama, dimeras yra nemagnetinis ($S = 0$). Atlikti DFT HSE skaičiavimai parodė, kad singletas yra stabilėnis už tripletą, gautas energijų skirtumas yra lygus 3.20 eV. Kono-Šamo elektroninių būsenų diagrama, 4.2 pav. (a), parodo, kad draustiniame juostos tarpe yra dvi defekto būsenos. Žemiau esanti būseną yra p_z orbitalė lokalizuota ant *akceptoriaus* C_N , tuo tarpu aukščiau esanti orbitalė yra p_z orbitalė ant *donoro* C_B , orbitalės parodytos 4.2 pav. (b). Defekto geometrija priklauso C_{2v} taškinei simetrijos grupei, ir abi būsenos gali būti pažymėtos pagal neredukuojamą įvaizdį b_2 . Siekiant lengviau atskirti šias dvi orbitales, viršutinė pažymėta b_2^* .

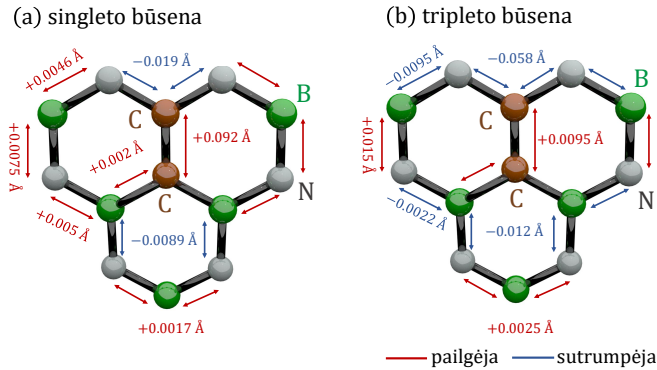


4.2 pav. Neutralaus $C_B C_N$ defekto hBN (a) Kono-Šamo būsenų energijos diagrama ir (b) banginės funkcijos.

Pagrindinėje būsenoje neutralaus dimero orbitalė b_2 yra dvigubai užpildyta, o b_2^* neužpildyta, todėl elektroninė konfigūracija yra $|b_2 \bar{b}_2\rangle$. Čia simboliai be brūkšnio žymi elektronus su sukiniu į viršų, su brūkšniu – su sukiniu į apačią. Tai yra singlito būseną 1A_1 .

Sužadinto $C_B C_N$ dimero geometriniai pokyčiai pateikti 4.3 pav. Pagrindinėje būsenoje, C–C, C–N, ir C–B ryšių ilgiai yra 1.361 Å,

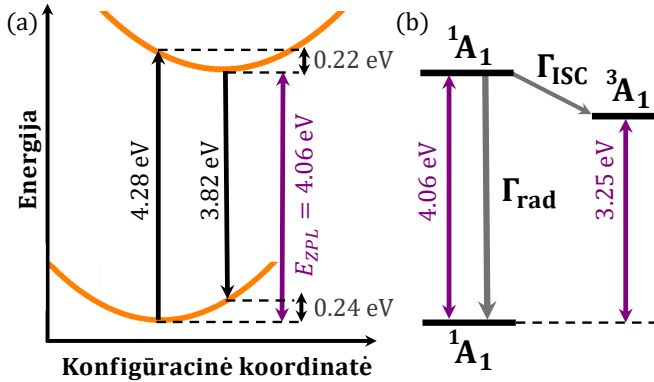
1.391 Å, ir 1.497 Å atitinkamai (palyginimui: atstumas tarp artimiausių kaimynų tūriniame hBN yra 1.435 Å). Sužadinta būseną sudaro perkeliama viena elektroną iš b_2 orbitalės į b_2^* orbitalę. Galutinė tokio optinio sužadavimo konfigūracija yra $|b_2\bar{b}_2^*\rangle$, ji atitinka būseną 1A_1 . Sužadintos būsenos defekto energija ir geometrija suskaičiuota pasinaudojus Δ SCF metodu [99]. Sužadintoje būsenoje stebimi nedideli geometriniai pokyčiai: C–C ryšis pailgėja 6% iki 1.453 Å, tuo tarpu C–N ir C–B ryšių ilgiai pasikeičia iki 1.5% (iki 1.372 Å ir 1.499 Å, atitinkamai).



4.3 pav. Geometrijos pokyčiai lokaloje $C_B C_N$ dimero hBN aplinkoje sužadintoje (a) singleto ir (b) tripleto būsenose.

Konfigūracinė koordinačių diagrama $C_B C_N$

Suskaičiuota viendimensinė konfigūracinė koordinačių diagrama [96] pateikta 4.4 pav. (a). Gauta ZPL energija $E_{ZPL} = 4.06$ eV. Franko-Kondono poslinkiai yra 0.22 eV sužadintoje būsenoje ir 0.24 eV pagrindinėje būsenoje. Siekiant įvertinti elektron-fononinę sąveiką buvo suskaičiuotas Huang-Rhys faktorius S [100], kuris yra vidutinio emituojamų fononų skaičiaus optinio perėjimo metu matas [96]. Nustatytas efektyvus fonono dažnis lygus $\hbar\Omega = 130$ meV ir Huang-Rhys faktorius $S = 0.24/0.13 = 1.9$. Ši vertė atitinka eksperimentinį įvertinimą $S = 1 - 2$, kurį paskelbė Vokhmintsev *et al.* [101]. Huang-Rhys fak-



4.4 pav. (a) Konfigūracinė koordinačių diagrama aprašanti neutralaus $C_B C_N$ dimero hBN optinio sužadavimo procesą tarp dviejų 1A_1 būsenų. (b) Neutralaus $C_B C_N$ dimero hBN energijos-lygmenų diagrama.

torius yra susijęs su Debye–Waller faktoriumi w_{ZPL} (išspinduliuotos šviesos dalis tenkanti ZPL) per šį sąryšį $w_{ZPL} \approx e^{-S}$. Gauta vertė $w_{ZPL} \approx 0.17$ yra 0.26 mažesnė negu eksperimentinė, kurią pateikė Vuong *et al.* [50]. Tačiau reiktų atkreipti dėmesį, kad dėl eksponentinės w_{ZPL} priklausomybės nuo S vertės, net nedidelės paklaidos pastarojoje vertėje gali privesti prie didesnio neatitikimo.

Be sužadintos singlto 1A_1 būsenos, yra dar ir sužadinto tripleto 3A_1 būseną, kurios konfigūracija yra $|b_2 b_2^*\rangle$. Sužadinto tripleto būseną yra aukščiau už pagrindinę būseną per 3.25 eV, t.y. dėl mainų sąveikos tarp dviejų elektronų ji yra per 0.81 eV žemiau negu sužadintos būsenos singletas. Neutralaus $C_B C_N$ dimero hBN energijos-lygmenų diagrama yra pateikta 4.4 pav. (b).

Spindulinio perėjimo tarp dviejų singlto būsenų sparta yra pateikta (SI vienetais) [96]:

$$\Gamma_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{n_D E_{ZPL}^3 \mu^2}{3\pi \varepsilon_0 c^3 \hbar^4}. \quad (4.1)$$

Čia ε_0 yra vakuumo dielektrinė skvarba, n_D yra medžiagos lūžio rodiklis ($n_D \approx 2.6$ energijai $E \approx 4$ eV [102]), ir $\mu = 1.1 e\text{\AA}$ yra suskaičiuo-

tas dipolinis momentas perėjimui $b_2 \rightarrow b_2^*$. Panaudojus suskaičiuotą $E_{ZPL} = 4.06$ eV vertę, gauta sparta $\Gamma_{\text{rad}} = 8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, atitinkanti $\tau_{\text{rad}} = 1.2$ ns trukmę.

Perėjimas $b_2 \rightarrow b_2^*$ – tai stiprus dipolinis perėjimas, taip vadinamas $\pi \rightarrow \pi^*$ perėjimas, kuris turės tiesinę poliarizaciją išilgai C–C ryšio (t.y. šviesa bus poliarizuota hBN plokštumoje). Poliarizacija bus tiksliai apibrėžta tik izoliuotiems anglies dimero defektams hBN. Poliarizacija nebus stebima anglies dimerų ansambliams dėl 6 galimų C–C ašių orientacijų. Eksperimentiniai poliarizacijos matavimai būtų tikrai vertingi, bet šiam SPE iki šiol jie dar nebuvo atlikti. Suskaičiuota $\tau_{\text{rad}} = 1.2$ ns trukmė atitinka eksperimentinę 1.1–1.2 ns vertę [81, 94], tačiau lyginti šias dvi vertes reikėtų atsargiai. Sužadintos būsenos 1A_1 gyvavimo trukmė yra nulemta dviejų rekombinacijos mechanizmų, kurie pavaizduoti 4.4 pav. (b): spindulinis perėjimas į pagrindinę būseną Γ_{rad} ir interkombinacinė konversija (angl. inter-system crossing (ISC)) į tripleto būseną Γ_{ISC} (iš 1A_1 į 3A_1): $\tau = 1/(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{ISC}})$, todėl ISC sparta irgi turėtų būti įvertinta.

Interkombinacinė konversija

Pagrindiniai interkombinacinės konversijos mechanizmai yra (i) sukinio-orbitos ir (ii) hipersmulkioji sąveikos [103].

(I) Sukinio-orbitos sąveika gali būti užrašyta kaip $V_{\text{so}} = \sum_{i=1,2} \vec{\lambda}_i \cdot \vec{\sigma}_i$, kur sumuojama per du optiškai aktyvius $C_B C_N$ defekto elektronus, $\vec{\sigma}$ tai Paulio matricos ir $\vec{\lambda}$ įvertina sukinio-orbitos sąveiką (naudojamas vidutinio lauko artinys). C_{2v} taškinei simetrijos grupei, trys Dekarto komponentės $\vec{\lambda}$ transformuojasi kaip B_2 , B_1 , ir A_2 neredukuojami įvaizdžiai [104], t.y. jie nesusieja dviejų būsenų su A_1 orbitalių simetrija. Ši analizė leidžia padaryti išvadą, kad pirmos eilės sukinio-orbitos sąveikos nesukels interkombinacinės konversijos tarp 1A_1 ir 3A_1 būsenų.

(II) Siekiant įvertinti hipersmulkiosios sąveikos indėlį, pirmiausia reikėtų atkreipti dėmesį, kad abi defekto orbitalės yra lokalizuotos ant anglies atomų, 4.2 pav. (b). Kadangi didžioji dalis anglies branduolių yra ^{12}C , t.y. jie neturi branduolio magnetinio momento, todėl prisidės tik hipersmulkiosios sąveikos su tolimesniais B ir N branduoliais.

ISC sparta dėl hipersmulkiųjų sąveikų yra nusakoma Fermi auksine taisykle $\Gamma_{\text{hf}} = (2\pi/\hbar)V_{\text{hf}}^2L(\Delta E)$, kur V_{hf} – tai hipersmulkiosios sąveikos stipris, ir $L(\Delta E)$ yra juostos (angl. lineshape) funkcija ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_1$ perėjimui, kuri yra identiška juostų funkcijoms optiniams perėjimams [100] ($\Delta E = 0.81$ eV tai energijų skirtumas tarp dviejų būsenų, 4.4 pav. (b)). Exarhos *et al.* [105] nustatė, kad hipersmulkioji sąveika elektronų p_z -tipo orbitalėse su B arba N branduoliais, kurie yra prie *mazgo* kur lokalizuota orbitalė, yra maždaug šimtų megahercų eilės. Net jeigu būtų padaryta prielaida, kad su tolimesniais branduoliais išlieka ta pati sąveikos konstanta, gautos spartos būtų daug mažesnės nei 1 Hz, t.y. ISC dėl hipersmulkiosios sąveikos yra nežymus.

Atlikta analizė leidžia padaryti išvada, kad $\Gamma_{\text{ISC}} \ll \Gamma_{\text{rad}}$, ir sužadintos būsenos 1A_1 gesimas vyks tik dėl spindulinio gesimo. Toks įvertinimas leidžia lyginti tarpusavyje suskaičiuotą spindulinę trukmę su išmatuota liuminescencijos gesimo trukme. Kadangi $\Gamma_{\text{ISC}} \ll \Gamma_{\text{rad}}$, galima teigti, kad tirtu spindulinio perėjimo kvantinis našumas yra artimas vienetui.

4.2. Skyriaus apibendrinimas

Atlikti hibridinių funkcionalų *ab-initio* skaičiavimai leido nustatyti, kad neutralus anglies dimero defektas $C_B C_N$, sąlygoja eksperimente stebėtą 4.1 eV emisiją [51]. Atlikti formavimosi energijų skaičiavimai parodė, kad angliai esant aplinkoje hBN auginimo metu, $C_B C_N$ turėtų būti dažnu defektu; tai paaiškina stebėtą koreliaciją tarp anglies koncentracijos sistemoje hBN auginimo metu ir 4.1 eV linijos intensyvumo. Verta paminėti, kad anglies dimerai buvo stebėti žiedinės tamsaus lauko elektroninės mikroskopijos (angl. annular dark-field electron microscopy (ADF)) eksperimentuose hBN monosluoksniuose mikromechaniškai atsokeltuose nuo tūrinių hBN kristalų [86], kas dar labiau įtvirtina šiuos rezultatus⁴. Šis tyrimas pagrindžia išvadą, kad anglies dimerai hBN yra stabilūs ir juos galima naudoti kuriant pavienių fotonų emiterius. Suskaičiuota vidinio optinio perėjimo ZPL vertė 4.06 eV yra artima išmatuotai eksperimentinei vertei. Taip pat įvertintas teorinis

⁴Anglies atomai turi aiškų intensyvumą ADF vaizduose, ir tai leido tiesiogiai identifikuoti $C_B C_N$ poras hBN [86]

Huang-Rhys faktorius ($S = 1.9$) atitinka nustatytąjį eksperimente vertę ($S = 1-2$), ir trumpa spindulinė gyvavimo trukmė $\tau_{\text{rad}} = 1.2$ ns yra artima eksperimentinei vertei $\tau_{\text{rad}} = 1.1 - 1.2$ ns. Apjungę išvardintas savybes: nedidelę Huang-Rhys faktoriaus vertę (t.y. didelį ZPL svorį) ir tiksliai apibrėžtą poliarizacijos ašį, gausime gerą kvantinį emiterį UV srityje.

3 Teiginys

Ultravioletinė pavienių fotonų emisija hBN ties 4.1 eV buvo priskirta anglies dimero defektui. Vidinis optinis perėjimas įvyksta tarp dviejų lokalizuotų p_z -tipo defekto būsenų su trumpu spindulinio perėjimo laiku. Apskaičiuoti pagrindiniai optinio perėjimo parametrai puikiai atitinka eksperimentinius duomenis.

Literatūra

- [1] C. Dreyer, A. Alkauskas, J. L. Lyons, A. Janotti, C. Van de Walle, First-principles calculations of point defects for quantum technologies, *Annual Review of Materials Research* **48**, 124453 (2018).
- [2] E. Diamanti, H.-K. Lo, B. Qi, Z. Yuan, Practical challenges in quantum key distribution, *npj Quantum Information* **2**, 16025 (2016).
- [3] I. Aharonovich, D. Englund, M. Toth, Solid-state single-photon emitters, *Nature Photonics* **10**, 631–641 (2016).
- [4] D. Cohen, R. Nigmatullin, O. Kenneth, F. Jelezko, M. Khodas, A. Retzker, Utilising NV based quantum sensing for velocimetry at the nanoscale, *Scientific Reports* **10**, 5298 (2020).
- [5] J. L. O’Brien, Optical quantum computing, *Science* **318**, 1567–1570 (2007).
- [6] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, Single photon quantum cryptography, *Physical Review Letters* **89**, 187901 (2002).
- [7] Quantum manifesto, available at <http://qurope.eu/manifesto> .
- [8] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, F. Ludovic, J. Wrachtrup, C. Borczykowski, Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers, *Science* **276**, 2012–2014 (1997).
- [9] A. Grosz, M. Haji-Sheikh, S. Mukhopadhyay, *High Sensitivity Magnetometers*, volume 19 (Springer, 2016).

- [10] X. Liu, M. Hersam, 2D materials for quantum information science, *Nature Reviews Materials* **4**, 669–684 (2019).
- [11] A. J. Morfa, B. C. Gibson, M. Karg, T. J. Karle, A. D. Greentree, P. Mulvaney, S. Tomljenovic-Hanic, Single-photon emission and quantum characterization of zinc oxide defects, *Nano Letters* **12**, 949–954 (2012).
- [12] A. Lohrmann, B. Johnson, J. McCallum, S. Castelletto, A review on single photon sources in silicon carbide, *Reports on progress in Physics* **80**, 034502 (2017).
- [13] Y. Zhou, Z. Wang, A. Rasmita, S. Kim, A. Berhane, Z. Boddrog, G. Adamo, A. Gali, I. Aharonovich, W.-B. Gao, Room-temperature solid state quantum emitters in the telecom range, *Science Advances* **4**, 1–6 (2018).
- [14] Y. Xue, H. Wang, N. Xie, Q. Yang, F. Xu, B. Shen, J.-J. Shi, D. Jiang, X. Dou, T. Yu, B.-Q. Sun, Single-photon emission from point defects in aluminum nitride films, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 2689–2694 (2020).
- [15] I. Aharonovich, M. Toth, Quantum emitters in two dimensions, *Science* **358**, 170–171 (2017).
- [16] S. Gupta, J.-H. Yang, B. I. Yakobson, Two-level quantum systems in two-dimensional materials for single photon emission, *Nano Letters* **19**, 408–414 (2019).
- [17] C. Elias, P. Valvin, T. Peline, A. Summerfield, C. Mellor, T. Cheng, L. Eaves, C. Foxon, P. Beton, S. Novikov, B. Gil, G. Cassabois, Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride, *Nature Communications* **10**, 2639 (2019).
- [18] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics* **10**, 262 (2016).
- [19] C. Dean, A. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotechnology* **5**, 722–6 (2010).
- [20] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* **499**, 419 (2013).

- [21] K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Miya, Y. Sato, K. Nakamura, T. Niiyama, M. Taniguchi, Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application — Fluorescence properties of hBN single-crystal powder, *Diamond and Related Materials* **20**, 849–852 (2011).
- [22] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal, *Nature Materials* **3**, 404 (2004).
- [23] T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford, M. Toth, I. Aharonovich, Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers, *Nature Nanotechnology* **11**, 37 (2016).
- [24] T. T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C. J. Lobo, G. Grosso, H. Moon, D. R. Englund, M. J. Ford, I. Aharonovich, M. Toth, Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride, *ACS Nano* **10**, 7331–7338 (2016).
- [25] N. R. Jungwirth, B. Calderon, Y. Ji, M. G. Spencer, M. E. Flatté, G. D. Fuchs, Temperature dependence of wavelength selectable zero-phonon emission from single defects in hexagonal boron nitride, *Nano Letters* **16**, 6052–6057 (2016).
- [26] N. Chejanovsky, M. Rezai, F. Paolucci, Y. Kim, T. Rendler, W. Rouabeh, F. Favaro, P. Herlinger, A. Denisenko, S. Yang, I. Gerhardt, A. Finkler, J. Smet, Structural attributes and photodynamics of visible spectrum quantum emitters in hexagonal boron nitride, *Nano Letters* **16**, 7037–7045 (2016).
- [27] L. Martínez, T. Pelini, V. Waselowski, J. Maze, B. Gil, G. Cas-sabois, V. Jacques, Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal, *Physical Review B* **94**, 121405 (2016).
- [28] A. L. Exarhos, D. A. Hopper, R. R. Grote, A. Alkauskas, L. C. Bassett, Optical signatures of quantum emitters in suspended hexagonal boron nitride, *ACS Nano* **11**, 3328–3336 (2017).
- [29] M. Kianinia, C. Bradac, B. Sontheimer, F. Wang, T. T. Tran, M. Nguyen, S. Kim, Z.-Q. Xu, D. Jin, A. W. Schell, C. J. Lobo, I. Aharonovich, M. Toth, All-optical control and super-resolution imaging of quantum emitters in layered materials, *Nature Communications* **9**, 874 (2018).

- [30] A. Schell, M. Svedendahl, R. Quidant, Quantum emitters in hexagonal boron nitride have spectrally tunable quantum efficiency, *Advanced Materials* **30**, 1704237 (2018).
- [31] M. Kianinia, B. Regan, S. A. Tawfik, T. T. Tran, M. J. Ford, I. Aharonovich, M. Toth, Robust solid-state quantum system operating at 800 K, *ACS Photonics* **4**, 768–773 (2017).
- [32] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlinskii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, V. Dyakonov, Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature, *Nature Materials* **19**, 540–545 (2020).
- [33] L. Jaeger, *The second quantum revolution: from entanglement to quantum computing and other super-technologies* (Springer International Publishing, 2019).
- [34] H. N. M. Duong, M. A. P. Nguyen, M. Kianinia, T. Ohshima, H. Abe, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. H. Edgar, I. Aharonovich, M. Toth, Effects of high-energy electron irradiation on quantum emitters in hexagonal boron nitride, *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 24886–24891 (2018).
- [35] S. Tawfik, S. Ali, M. Fronzi, M. Kianinia, T. Tran, C. Stampfl, I. Aharonovich, M. Toth, M. Ford, First principles investigation of defect emission from hBN, *Nanoscale* **9** (2017).
- [36] M. Abdi, J.-P. Chou, A. Gali, M. B. Plenio, Color centers in hexagonal boron nitride monolayers: a group theory and ab-initio analysis, *ACS Photonics* **5**, 1967–1976 (2018).
- [37] A. Sajid, J. R. Reimers, M. J. Ford, Defect states in hexagonal boron nitride: Assignments of observed properties and prediction of properties relevant to quantum computation, *Physical Review B* **97**, 064101 (2018).
- [38] F. Wu, A. Galatas, R. Sundararaman, D. Rocca, Y. Ping, First-principles engineering of charged defects for two-dimensional quantum technologies, *Physical Review Materials* **1**, 071001 (2017).
- [39] C. Walle, J. L. Lyons, A. Janotti, Controlling the conductivity of InN, *Physica Status Solidi (a)* **207**, 1024 – 1036 (2010).

- [40] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, C. Van de Walle, Origins of optical absorption and emission lines in AlN, *Applied Physics Letters* **105**, 111104 (2014).
- [41] J. L. Lyons, C. G. Van de Walle, Computationally predicted energies and properties of defects in GaN, *npj Computational Materials* **3**, 12 (2017).
- [42] L. Hoddeson, E. Braun, J. Teichmann, S. Weart, Z. Wang, Out of the crystal maze: Chapters from the history of solid-state physics, *American Journal of Physics* **61**, 121 (1993).
- [43] A. Dietrich, M. Bürk, E. S. Steiger, L. Antoniuk, T. T. Tran, M. Nguyen, I. Aharonovich, F. Jelezko, A. Kubanek, Observation of fourier transform limited lines in hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **98**, 081414 (2018).
- [44] T. T. Tran, C. Zachreson, A. M. Berhane, K. Bray, R. G. Sandstrom, L. H. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, I. Aharonovich, M. Toth, Quantum emission from defects in single-crystalline hexagonal boron nitride, *Physical Review Applied* **5**, 034005 (2016).
- [45] L. C. Bassett, A. Alkauskas, A. L. Exarhos, K.-M. C. Fu, Quantum defects by design, *Nanophotonics* **8**, 211 (2019).
- [46] A. Katzir, J. Suss, A. Zunger, A. Halperin, Point defects in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally-stimulated-current measurements, *Physical Review B* **11**, 2370 (1975).
- [47] M. G. Silly, P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, F. Ducastelle, A. Loiseau, E. Obraztsova, B. Attal-Tretout, E. Rosencher, Luminescence properties of hexagonal boron nitride: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements, *Physical Review B* **75**, 085205 (2007).
- [48] L. Museur, D. Anglos, J.-P. Petitet, J.-P. Michel, A. V. Kanaev, Photoluminescence of hexagonal boron nitride: effect of surface oxidation under UV-laser irradiation, *Journal of Luminescence* **127**, 595–600 (2007).
- [49] X. Du, J. Li, J. Lin, H. Jiang, The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride, *Applied Physics Letters* **106**, 021110 (2015).

- [50] T. Q. P. Vuong, G. Cassabois, P. Valvin, A. Ouerghi, Y. Chasagneux, C. Voisin, B. Gil, Phonon-photon mapping in a color center in hexagonal boron nitride, *Physical Review Letters* **117**, 097402 (2016).
- [51] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L. H. Tizei, A. Zobelli, Bright UV single photon emission at point defects in hBN, *Nano Letters* **16**, 4317–4321 (2016).
- [52] A. Zunger, A. Katzir, Point defects in hexagonal boron nitride. ii. Theoretical studies, *Physical review B* **11**, 2378 (1975).
- [53] W. Orellana, H. Chacham, Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride, *Physical Review B* **63**, 125205 (2001).
- [54] S. Azevedo, J. Kaschny, C. de Castilho, F. Mota, Theoretical investigation of native defects in a boron nitride monolayer, *Nanotechnology* **23**, 17055–17061 (2012).
- [55] B. Huang, H. Lee, Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A first-principles calculation, *Physical Review B* **86**, 245406 (2012).
- [56] G. Cheng, Y. Zhang, L. Yan, H. Huang, Q. Huang, Y. Song, Y. Chen, Z. Tang, A paramagnetic neutral CBVN center in hexagonal boron nitride monolayer for spin qubit application, *Computational Materials Science* **129**, 247–251 (2017).
- [57] Y. Gu, M. Zheng, Y. Liu, Z. Xu, Low-temperature synthesis and growth of hexagonal boron-nitride in a lithium bromide melt, *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 1589–1591 (2007).
- [58] L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, A. Attal Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kanaev, Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal, *Physica Status Solidi Rapid Research Letter* **5**, 214–216 (2011).
- [59] C. Attacalite, M. Bockstedte, A. Marini, A. Rubio, L. Wirtz, Coupling of excitons and defect states in boron-nitride nanostructures, *Physical Review B* **83**, 144115 (2011).
- [60] B. Janesko, T. Henderson, G. Scuseria, Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 443–54 (2009).

- [61] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, et al., Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition, *Nano letters* **10**, 4134–4139 (2010).
- [62] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, et al., Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers, *Nano letters* **10**, 3209–3215 (2010).
- [63] A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter, G. Seifert, Vacancy migration in hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **75**, 094104 (2007).
- [64] B. Uberuaga, H. Jonsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9901–9904 (2000).
- [65] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9978 (2000).
- [66] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, S. Iijima, Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments, *Physical Review Letters* **102**, 195505 (2009).
- [67] L.-C. Yin, H.-M. Cheng, R. Saito, Triangle defect states of hexagonal boron nitride atomic layer: Density functional theory calculations, *Physical Review B* **81**, 153407 (2010).
- [68] J. Kotakoski, O. Lehtinen, C. Jin, K. Suenaga, A. Krasheninnikov, Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers, *Physical Review B* **82**, 113404 (2010).
- [69] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. Rossell, W. Gannett, A. Zettl, Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy, *Physical Review B* **80**, 155425 (2009).
- [70] A. Krasheninnikov, P. Lehtinen, A. Foster, R. Nieminen, Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **418**, 132–136 (2006).

- [71] L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, Hybrid functional calculations of DX centers in AlN and GaN, *Physical Review B* **89**, 085204 (2014).
- [72] J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN, *Physical Review B* **89**, 035204 (2014).
- [73] M. Straßburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboeck, A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, The growth and optical properties of large, high-quality AlN single crystals, *Journal of Applied Physics* **96**, 5870–5876 (2004).
- [74] A. Ishibashi, H. Takeishi, M. Mannoh, Y. Yabuuchi, Y. Ban, Residual impurities in GaN/Al₂O₃ grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Electronic Materials* **25**, 799 (1996).
- [75] T. Taniguchi, K. Watanabe, Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent, *Journal of Crystal Growth* **303**, 525–529 (2007).
- [76] N. Mendelson, D. Chugh, T. Cheng, A. Gottscholl, H. Long, C. Mellor, A. Zettl, V. Dyakonov, P. Beton, S. Novikov, C. Jagadish, H. Tan, M. Toth, C. Bradac, I. Aharonovich, Identifying carbon as the source of visible single photon emission from hexagonal boron nitride, arXiv:2003.00949 (2020).
- [77] R. Peter, I. Kavre Piltaver, L. Li, Y. Chen, L.-J. Fan, Y.-W. Yang, Decoration of nitrogen vacancies by oxygen atoms in boron nitride nanotubes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 15349–53 (2010).
- [78] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, Hydrogen in semiconductors, *Annual Review of Materials Research* **36**, 179–198 (2006).
- [79] C. Dreyer, J. L. Lyons, A. Janotti, C. Van de Walle, Band alignments and polarization properties of BN polymorphs, *Applied Physics Express* **7**, 031001 (2014).
- [80] C. G. Van de Walle, Interactions of hydrogen with native defects in GaN, *Physical Review B* **56**, 10020–10023 (1997).
- [81] L. Museur, E. Feldbach, A. Kanaev, Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **78**, 155204 (2008).

- [82] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, Intervalley scattering in hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **93**, 035207 (2016).
- [83] X. Du, M. R. Uddin, J. Li, J.-Y. Lin, H. Jiang, Layer number dependent optical properties of multilayer hexagonal BN epilayers, *Applied Physics Letters* **110**, 092102 (2017).
- [84] N. R. Jungwirth, G. D. Fuchs, Optical absorption and emission mechanisms of single defects in hexagonal boron nitride, *Physical Review Letters* **119**, 057401 (2017).
- [85] N. L. McDougall, J. G. Partridge, R. J. Nicholls, S. P. Russo, D. G. McCulloch, Influence of point defects on the near edge structure of hexagonal boron nitride, *Physical Review B* **96**, 144106 (2017).
- [86] O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagyi, M. P. Oxley, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy, *Nature* **464**, 571 (2010).
- [87] Z.-Q. Xu, C. Elbadawi, T. T. Tran, M. Kianinia, X. Li, D. Liu, T. B. Hoffman, M. Nguyen, S. Kim, J. H. Edgar, X. Wu, L. Song, S. Ali, M. Ford, M. Toth, I. Aharonovich, Single photon emission from plasma treated 2D hexagonal boron nitride, *Nanoscale* **10**, 7957–7965 (2018).
- [88] T.-L. Wee, Y.-K. Tzeng, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann, J.-H. Hsu, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, Two-photon excited fluorescence of nitrogen-vacancy centers in proton-irradiated type Ib diamond, *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 9379–9386 (2007).
- [89] J. Tisler, R. Reuter, A. Lämmle, F. Jelezko, G. Balasubramanian, P. R. Hemmer, F. Reinhard, J. Wrachtrup, Highly efficient FRET from a single nitrogen-vacancy center in nanodiamonds to a single organic molecule, *ACS Nano* **5**, 7893–7898 (2011).
- [90] S. Choi, T. T. Tran, C. Elbadawi, C. Lobo, X. Wang, S. Juodkazis, G. Seniutinas, M. Toth, I. Aharonovich, Engineering and localization of quantum emitters in large hexagonal boron nitride layers, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 29642–29648 (2016).

- [91] M. E. Turiansky, A. Alkauskas, L. C. Bassett, C. G. Van de Walle, Dangling bonds in hexagonal boron nitride as single-photon emitters, *Physical Review Letters* **123**, 127401 (2019).
- [92] Y.-T. Wang, W. Liu, Z.-P. Li, S. Yu, K. Zhijin, Y. Meng, J.-S. Tang, C.-F. Li, G.-C. Guo, A bubble-induced ultrastable and robust single-photon emitter in hexagonal boron nitride, arXiv:1906.00493 (2019).
- [93] S. Larach, R. E. Shrader, Multiband luminescence in boron nitride, *Physical Review* **104**, 68 (1956).
- [94] K. Era, F. Minami, T. Kuzuba, Fast luminescence from carbon-related defects of hexagonal boron nitride, *Journal of Luminescence* **24**, 71–74 (1981).
- [95] M. R. Uddin, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Probing carbon impurities in hexagonal boron nitride epilayers, *Applied Physics Letters* **110**, 182107 (2017).
- [96] A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids: Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors* (Oxford University Press, 1975).
- [97] S. Meuret, L. H. G. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H. C. Chang, F. Treussart, M. Kociak, Photon bunching in cathodoluminescence, *Physical Review Letters* **114**, 197401 (2015).
- [98] T. Korona, M. Chojecki, Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers, *International Journal of Quantum Chemistry* **119**, 25925 (2019).
- [99] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [100] A. Alkauskas, J. L. Lyons, D. Steiauf, C. G. Van de Walle, First-principles calculations of luminescence spectrum line shapes for defects in semiconductors: the example of GaN and ZnO, *Physical Review Letters* **109**, 267401 (2012).
- [101] A. Vokhmintsev, I. Weinstein, D. Zamyatin, Electron-phonon interactions in subband excited photoluminescence of hexagonal boron nitride, *Journal of Luminescence* **208**, 363–370 (2019).

- [102] G. Cappellini, G. Satta, M. Palummo, G. Onida, Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases, *Physical Review B* **64**, 035104 (2001).
- [103] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing, *Chemical Reviews* **118**, 6975–7025 (2018).
- [104] M. Tinkham, *Group theory and quantum mechanics* (Dover, 2003).
- [105] A. L. Exarhos, D. A. Hopper, R. N. Patel, M. W. Doherty, L. C. Bassett, Magnetic-field-dependent quantum emission in hexagonal boron nitride at room temperature, *Nature Communications* **10**, 222 (2019).

Užrašai

Užrašai

Užrašai

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.