

Обнаружение спектров ЭПР оптически индуцированных носителей со свойствами эффективной массы в дихалькогениде переходного металла WS_2

Р. А. Бабунц, А. В. Батуева¹⁾, А. С. Гурин, К. В. Лихачев, Е. В. Единач, П. Г. Баранов

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

Поступила в редакцию 6 марта 2023 г.

После переработки 30 марта 2023 г.

Принята к публикации 30 марта 2023 г.

Спиновые свойства дихалькогенидов переходных металлов представляют интерес для применений в спинтронике. Нами были обнаружены анизотропные спектры ЭПР в монокристалле WS_2 , индуцированные оптическим возбуждением. Сделано предположение, что эти спектры принадлежат локализованным носителям вблизи валентной зоны и отражают особенности $5d$ оболочки кристалла. Показано, что g -фактор для перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно аксиальной оси симметрии кристалла (магнитное поле ориентировано в плоскости слоя) больше, чем для параллельной ориентации магнитного поля (перпендикулярно плоскости слоя), что может дать информацию о типе $5d$ функции. Наиболее вероятно, что мы имеем $5d(z^2 - r^2)$ волновую функцию, которую можно будет связать с валентной зоной кристалла.

DOI: 10.31857/S1234567823090100, EDN: brqafb

Двумерные материалы (2D) обладают рядом уникальных свойств, делающих их привлекательными для использования в многочисленных устройствах микроэлектроники. Интерес к двумерным материалам был привлечен в связи с активными исследованиями двумерного графена [1]. Поскольку графен не имеет запрещенной зоны, его применение в электронике и оптике ограничено. На данный момент чрезвычайно перспективными считаются полупроводниковые соединения W, Mo с серой и селеном, так называемые дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) в виде, например, MoS_2 , WS_2 из-за их особой двумерной слоистой структуры и потенциала в качестве высокоэффективных функциональных наноматериалов. 2D-материалы характеризуются слоистой кристаллической структурой с прочными связями в плоскости, где слои связаны вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса (vdW) [2–6]. Наличие конечной ширины запрещенной зоны, фоточувствительность и выдающиеся электронные и оптические свойства делают их многообещающими кандидатами для оптоэлектроники и наноэлектроники.

Сильное спин-орбитальное взаимодействие за счет участия d -электронов в образовании химических связей приводит к спиновому расщеплению зон и делает ДПМ материалы перспективными для применений в спинтронике [7]. Связанные спиновые

и долинные степени свободы в ДПМ считаются многообещающей платформой для обработки информации [8].

Серия номинально чистых объемных кристаллов WS_2 толщиной порядка сотен микрон была выращена методом химического осаждения из газовой фазы (*chemical vapor deposition* – CVD). Для исследования были использованы образцы со средними размерами примерно $2 \times 2 \times 0.1$ мм³, при этом размеры и толщины образцов варьировались в разных экспериментах. Для измерений комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолуминесценции (ФЛ) использовался конфокальный микроскоп, выполненный на базе NT-MDT SI, оборудованный спектрометром SOL Instruments и ПЗС-матрицей (CCD matrix Andor) со спектральным диапазоном 200–1100 нм и разрешением 0.7 нм для ФЛ и 0.7 см^{–1} для КРС. Для сбора сигнала использовался объектив микроскопа $\times 100$ с числовой апертурой $NA = 0.7$. Входное отверстие диаметром 1000 мкм обеспечивало сбор сигнала с объема ~ 5 мкм³. В режиме регистрации спектров КРС и ФЛ оптическое возбуждение происходило с помощью полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм, мощность возбуждения примерно 1 мВт (см. описание установки в [9]). ЭПР-исследования проводились на линейке высокочастотных ЭПР/ОДМР спектрометров (94 ГГц и 130 ГГц), разработанных в ФТИ им. А. Ф. Иоффе совместно с фирмой ДОК, не имеющих мировых аналогов (см. описание установки в

¹⁾e-mail: batueva@mail.ioffe.ru

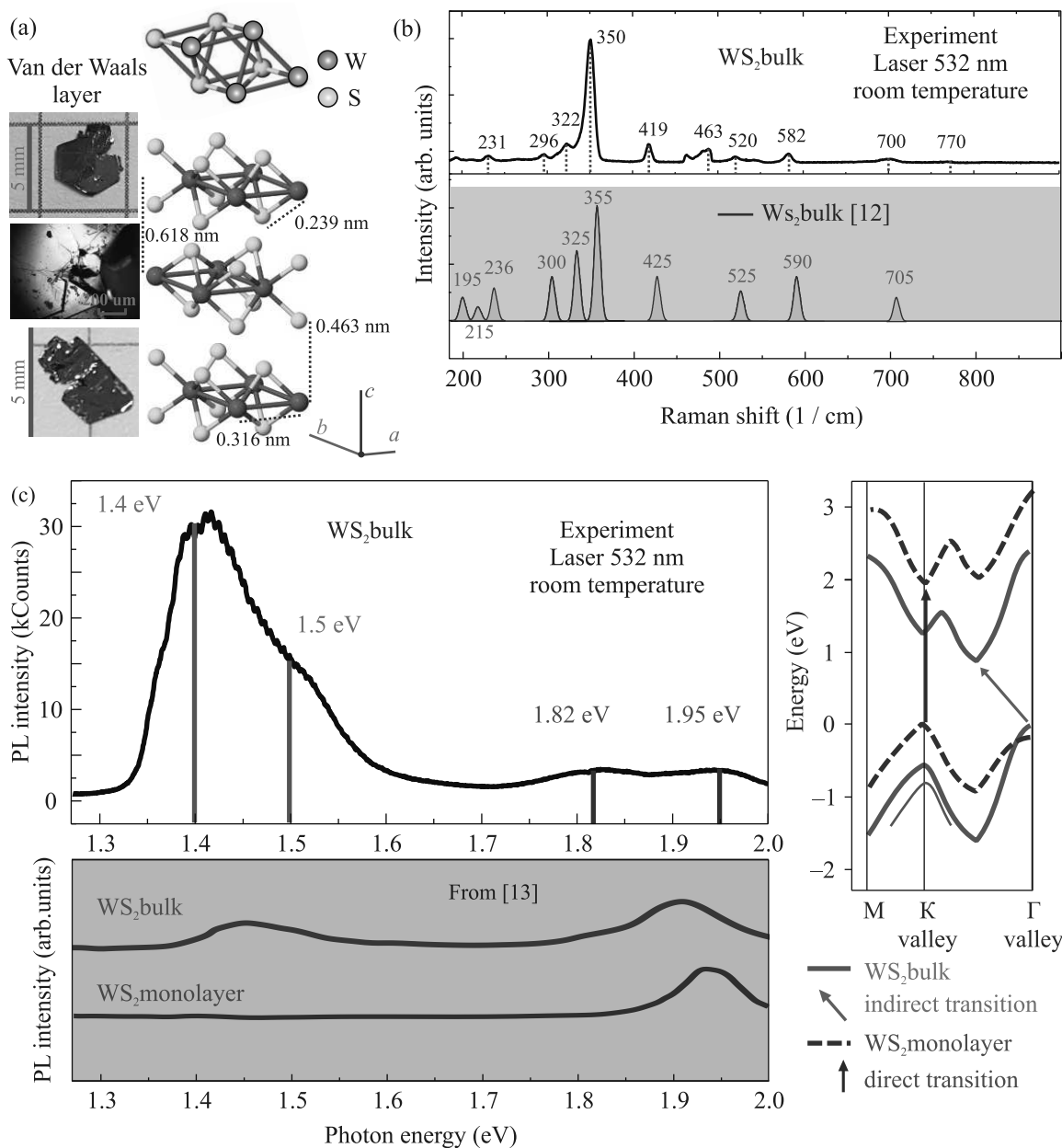


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Эскиз кристаллической структуры объемного материала 2H-WS₂, на вставке приведены фотографии двух из серии исследованных образцов. (б) – Экспериментальный спектр КРС, зарегистрированный в исследуемом объемном кристалле WS₂ при комнатной температуре, а также литературные данные по спектрам КРС в материалах WS₂ [12]. (с) – Спектр ФЛ, зарегистрированный в исследуемом объемном кристалле WS₂ при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм при комнатной температуре. Внизу показаны литературные данные по типичным спектрам ФЛ в объемном материале и в однослойном материале WS₂ [13]. Справа условно показаны фрагменты верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости для объемного материала (красные линии) и однослойного материала (синие пунктирные линии)

[10, 11]). Использовалась магнитооптическая система с криостатом замкнутого типа, позволяющая изменять магнитное поле в диапазоне от -7 Тл до $+7$ Тл с плавным переходом через нулевое значение, диапазон температур 1.5–300 К.

На рисунке 1а представлен эскиз кристаллической структуры объемного материала 2H-WS₂, указаны основные расстояния между атомами и межслоевое расстояние 0.618 нм, на вставке приведены фотографии двух из серии исследованных образ-

цов. КРС и ФЛ являются мощными и неинвазивными инструментами для изучения полупроводниковых ДПМ. На рисунке 1b показан экспериментальный спектр КРС, зарегистрированный в исследуемом объемном кристалле WS_2 при комнатной температуре. Также для сравнения приведены литературные данные по спектрам КРС в материалах WS_2 [12]. Видно, что спектры КРС в настоящем эксперименте и приведенные литературные данные свидетельствуют о достаточно высоком качестве исследуемого нами материала. Об этом свидетельствуют также экспериментальные данные, полученные в результате исследования ФЛ объемного кристалла WS_2 с использованием конфокальной оптики. Спектр ФЛ, зарегистрированный в исследуемом объемном кристалле WS_2 при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм при комнатной температуре, представлен на рис. 1с. Внизу на рис. 1с показаны типичные спектры ФЛ в объемном материале и в однослойном материале WS_2 , взятые из литературных данных [13], которые демонстрируют наличие основных линий ФЛ для этого материала в наших спектрах. Справа на рис. 1с условно приведены фрагменты верхней части валентной зоны (VB) и нижней части зоны проводимости (CB) для объемного материала WS_2 (красные линии) и однослойного материала WS_2 (синие пунктирные линии). Соответственно, стрелками указан непрямой переход для объемного материала и прямой переход для однослойного материала.

Следует отметить, что для калибровки интенсивности ФЛ на нашем конфокальном микроскопе также исследовались однослойные образцы ДПМ. В результате унификации параметров эксперимента (мощность лазера, диаметр точечной диафрагмы конфокальной системы (пинхол), время накопления сигнала) показано, что интенсивность ФЛ в объемном материале примерно на 4–5 порядков меньше интенсивности ФЛ в однослойном материале. Это естественный результат зонной структуры объемного и однослойного материала WS_2 (см. рис. 1с).

На рисунке 2а представлена ориентационная зависимость спектров ЭПР, состоящих из трех линий разной интенсивности, индуцированных оптическим облучением (фото-ЭПР), зарегистрированная в диапазоне 94 ГГц при температуре 5 К. Без воздействия света сигналы ЭПР в указанной области магнитных полей не наблюдались.

Спектры ЭПР описываются спиновым гамильтонианом, отражающим электронное зеемановское взаимодействие для парамагнитного центра с аксиальной симметрией в магнитном поле [14]

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \mu_B [g_{\parallel} \hat{S}_z + g_{\perp} (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y)]. \quad (1)$$

Здесь $\hat{\mathbf{S}}$ – оператор спина электрона с $S = 1/2$, $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ – компоненты анизотропного электронного g -фактора, μ_B – магнетон Бора.

Пунктирными линиями показаны смоделированные зависимости, рассчитанные по формуле $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$, где θ представляет собой угол между направлением магнитного поля и аксиальной осью c , которая перпендикулярна плоскости кристалла. Для перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно оси c ($\theta = 90^\circ$, $B \perp c$), g -факторы для всех трех линий ($g_{\perp}$) совпадают в пределах точности эксперимента: $g_{\perp} = 2.698$. Интенсивность линий ЭПР падает с отклонением угла θ от перпендикулярного направления, при этом линии практически исчезают при отклонениях угла от $\theta = 90^\circ$ больше 40 градусов, поэтому g -факторы для $\theta = 0^\circ$ $g_{\parallel}$ рассчитывались по приведенной выше формуле: $g_{\parallel 1} = 2.181$ (для интенсивной линии), $g_{\parallel 2} = 2.124$ (для менее интенсивной линии). Аналогичные ориентационные зависимости трех сигналов ЭПР наблюдались при повороте кристалла в плоскости, перпендикулярной оси c , что свидетельствует об отсутствии более низкой симметрии парамагнитного центра. Можно привести несколько аргументов о причинах расщепления линий ЭПР. Самый простой, это наличие некоторого несовершенства кристалла, что приводит к незначительному расслоению материала (менее 1 градуса). Также нельзя исключить наличие нескольких политипов материала, так как известно, что в зависимости от компоновки слоев могут быть реализованы три структурные фазы WS_2 , включающие политипы 2H, 3R и 1T [15]. Мы также зарегистрировали ориентационные зависимости сигналов фото-ЭПР в диапазоне 130 ГГц, и получили подобные параметры спектров ЭПР, т.е. спиновый гамильтониан (1) со спином $S = 1/2$ описывает результаты экспериментов в обоих диапазонах. На вставке рис. 2а представлен фрагмент ориентационной зависимости спектра фото-ЭПР, зарегистрированного в диапазоне 130 ГГц при температуре 5 К. Спектры регистрируются при одинаковых условиях простой заменой микроволнового блока. Отношение магнитных полей, например, для сигналов ЭПР в перпендикулярной ориентации магнитного поля 3.44 Тл на частоте 130 ГГц и 2.49 Тл на частоте 94 ГГц равно 1.38, что соответствует отношению рабочих частот, исключая при этом наличие возможных дополнительных взаимодействий, влияющих на расщепление зеемановских уровней.

На рисунке 2b приведена экспериментальная зависимость падения интенсивности сигнала ЭПР от времени после выключения лазера в результате

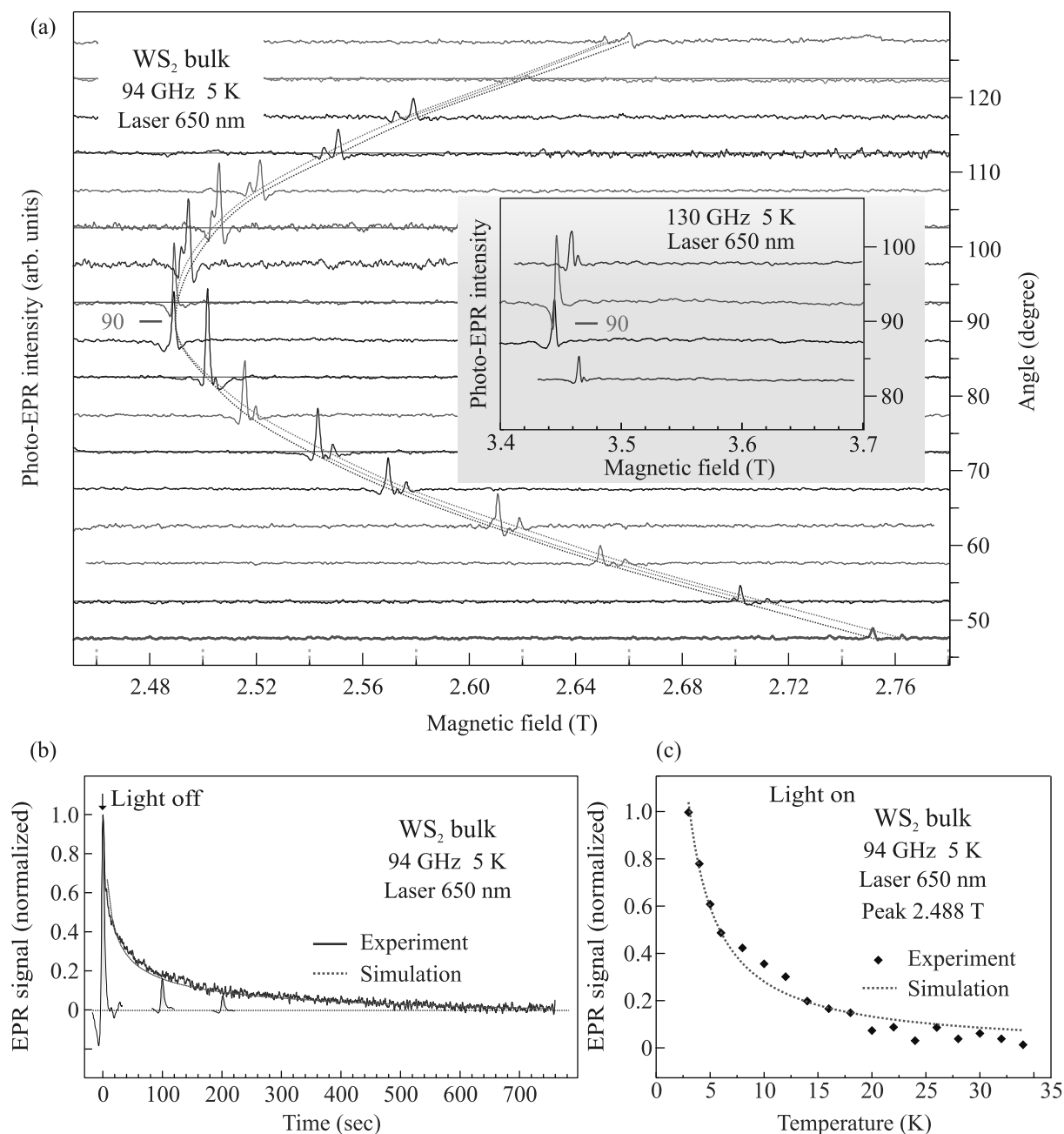


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Ориентационная зависимость спектров ЭПР, состоящих из трех линий разной интенсивности, индуцированных оптическим облучением (фото-ЭПР), зарегистрированная в диапазоне 94 ГГц при температуре 5 К. Правая шкала представляет собой угол между направлением магнитного поля и аксиальной осью c , которая перпендикулярна плоскости кристалла. На вставке представлен фрагмент ориентационной зависимости спектра фото-ЭПР, зарегистрированного в диапазоне 130 ГГц при температуре 5 К. (b) – Экспериментальная зависимость падения интенсивности сигнала ЭПР после выключения лазера в результате рекомбинации созданных светом электронно-дырочных пар. Красным цветом показана зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени после выключения лазера, полученная в соответствии с эмпирическим уравнением Беккереля. (c) – Температурная зависимость интенсивности сигнала фото-ЭПР при непрерывном облучении лазером. Красной пунктирной линией приведена смоделированная зависимость от температуры, близкая к гиперболической кривой в соответствии с законом Кюри

рекомбинации созданных светом электронно-дырочных пар. Красным цветом показана зависи-

мость интенсивности сигнала ЭПР от времени после выключения лазера, полученная в соответствии

с эмпирическим уравнением Беккереля $I = at^b$. Рассчитанный коэффициент b в формуле (2) для гиперболического участка кривой равен -0.4 . По уравнению Беккереля описывается рекомбинационная люминесценция, и в общем случае спад интенсивности соответствует кинетике второго порядка. Мы используем это уравнение для описания рекомбинации долгоживущих парамагнитных центров, образовавшихся под действием лазерного излучения и регистрируемых по сигналу ЭПР. Дробный порядок, полученный экспериментально, может быть связан как с особенностями диффузии фото-возбужденных центров, так и с наличием нескольких центров или нескольких каналов рекомбинации.

На рисунке 2с показана температурная зависимость интенсивности сигнала фото-ЭПР при непрерывном облучении лазером. Красной пунктирной линией показана симулированная зависимость интенсивности (I) от температуры, близкая к гиперболической кривой в соответствии с законом Кюри, т.е. $I \propto T^{-1}$.

Анизотропия g -фактора непосредственно связана со спин-орбитальным взаимодействием, которое представляется гигантским в случае тяжелого элемента, такого как вольфрам W. Следует отметить, что основными объектами для ЭПР исследований являются переходные элементы [16], поэтому исследования кристаллов, зонная структура которых формируется переходными элементами и которые не являются магнитными материалами (то есть электронные оболочки замкнуты), представляет особый интерес. Межзонное оптическое возбуждение приводит к образованию электронно-дырочных пар, которые являются парамагнитными.

При аксиальной симметрии реализуется формула для величины g -фактора в зависимости от угла между направлением магнитного поля и осью парамагнитного центра в случае, если нижнее энергетическое состояние является орбитальным синглетом, и в результате в основном состоянии происходит эффект “замораживания орбитального момента” [14, 16]

$$\begin{aligned}
 g_{zz} &= g_s + 2\lambda\Lambda_{zz} = g_s - 2\lambda \sum_n' \frac{\langle 0|\hat{L}_x|n\rangle\langle n|\hat{L}_z|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = g_s, \\
 g_{xx} &= g_s + 2\lambda\Lambda_{xx} = \\
 &= g_s - 2\lambda \sum_n' \frac{\langle 0|\hat{L}_x|n\rangle\langle n|\hat{L}_x|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = g_s - \frac{2\lambda}{\delta}, \\
 \Lambda_{ij} &= -\sum_n' \frac{\langle 0|\hat{L}_i|n\rangle\langle n|\hat{L}_j|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Здесь $g_s = 2.0023$, λ – константа спин-орбитального взаимодействия, δ – средняя величина расщепления между энергетическими уровнями основного и возбужденных $[E_n^{(0)}]$ состояний в кристаллическом поле. Этот результат был получен путем представления оператора орбитального момента $\mathbf{L}$ в виде повышающего и понижающего операторов для конкретных d волновых функций данной задачи. Результатом качественного рассмотрения выражения (2) является появление анизотропного g -фактора с различными компонентами для параллельного и перпендикулярного направлений магнитного поля по отношению к аксиальной оси симметрии, величина которых зависит от вклада орбитального момента для возбужденного состояния

$$g_{\parallel} = g_s; \quad g_{\perp} = g_s - 2\lambda/\delta.$$

Следует отметить, что для свободных ионов с d электронами константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda > 0$, если d -оболочка заполнена менее чем на половину, и $\lambda < 0$, если d оболочка заполнена более чем на половину. От величины и знака константы спин-орбитального взаимодействия в кристалле WS_2 , которые отличаются от значений для свободного иона, зависит соотношение между $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$. В наших экспериментах $g_{\perp} > g_{\parallel}$, что может быть объектом теоретического рассмотрения свойств локализованной дырки вблизи потолка валентной зоны.

На рисунке 3 показана условная энергетическая диаграмма объемного кристалла 2H-WS_2 . Показан процесс фотопоглощения для генерации фотоэлектронов в зоне проводимости и фотодырок в валентной зоне 2H-WS_2 . Две стрелки на $5d$ -орбиталях в валентной зоне представляют исходные $5d$ -электроны на атоме W. Схема на рис. 3 является условной модификацией схемы, представленной для 2H-MoS_2 в работе [17]. Справа на рис. 3 показан переход одного электрона в зону проводимости и соответствующий сигнал ЭПР от оставшейся дырки в валентной зоне. Далее при выключении света происходит рекомбинация электронно-дырочной пары в течение нескольких минут и сигнал ЭПР исчезает. Сигнал ЭПР для центра в зоне проводимости пока не обнаружен, возможно в связи с сильной делокализацией электрона в зоне проводимости.

Как показано на рис. 3, 2H-WS_2 имеет симметрию D_{3h} , а его кристаллическое поле расщепляет пять орбиталей W $5d$ на три группы: орбиталь $5d(z^2 - r^2)$, которая является наиболее стабильной из всех, за которыми следуют две вырожденные орбитали $5d(xz)$ и $5d(yz)$ и две вырожденные орбитали $5d(x^2 - y^2)$ и $5d(xy)$ (по аналогии со схемой, представленной для

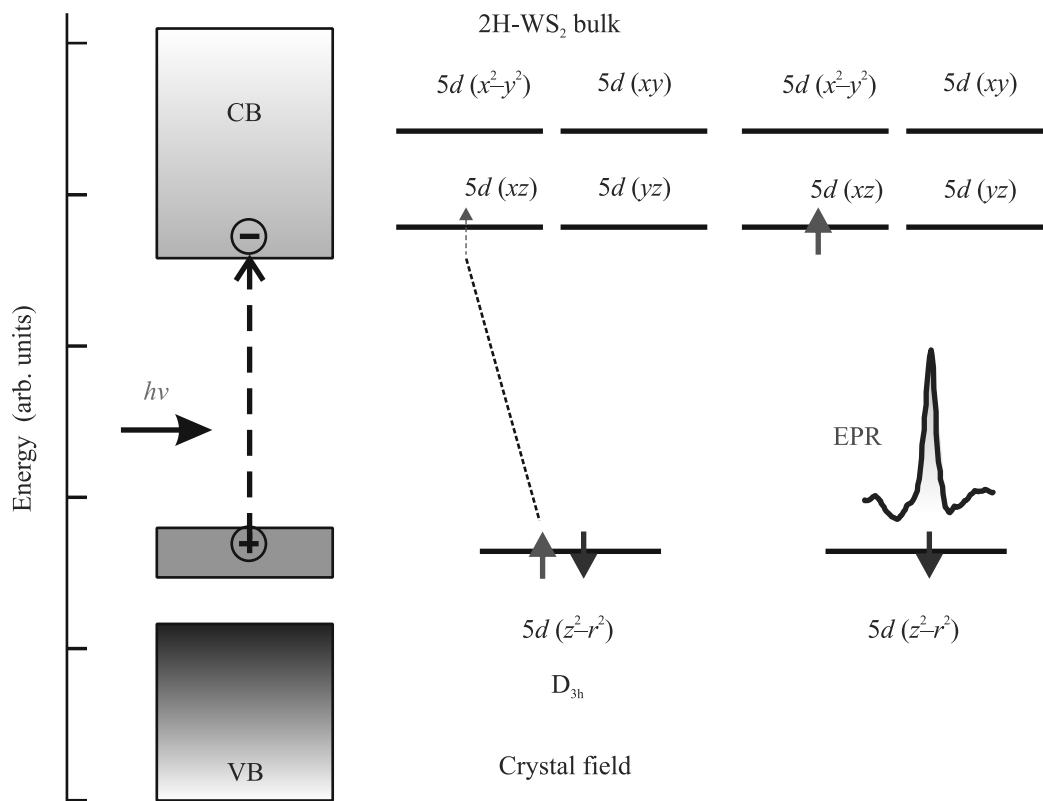


Рис. 3. (Цветной онлайн) Условная энергетическая диаграмма для объемного кристалла 2H-WS₂. Показан процесс фотопоглощения для генерации фотоэлектронов в зоне проводимости (CB) и фотодырок в валентной зоне (VB) 2H-WS₂. Стрелки на 5d-орбиталях представляют исходные два 5d-электрона на атоме W. Справа на рисунке показан переход одного электрона в зону проводимости и соответствующий сигнал ЭПР от оставшейся дырки в валентной зоне. Далее при выключении света происходит рекомбинация электронно-дырочной пары в течение нескольких минут, и сигнал ЭПР исчезает

MoS₂ [17]. Ион W находится в степени окисления +4 и имеет два 5d-электрона, оба из которых находятся на нижних уровнях $5d(z^2 - r^2)$ и оставляют пустыми 5d-орбитали с более высокой энергией. Полное заполнение $5d(z^2 - r^2)$, которое соответствует валентной зоне в его электронной зонной структуре, делает 2H-WS₂ полупроводниковым материалом.

Расчеты с использованием теории функционала плотности (*density functional theory* – DFT) [18] показывают, что валентная зона в Γ точке WS₂ происходит в основном от орбиталей $5d(z^2 - r^2)$ вольфрама W и $3p(z)$ серы S. По мере увеличения толщины ДПМ от одиночного слоя к объемному материалу взаимодействие между пакетированными слоями WS₂ сначала приводит к появлению последовательности полос вблизи потолка валентной зоны. В результате в объемном материале эти подполосы сливаются в объемную полосу (см. рис. 3). Поскольку максимум валентной зоны расположен в точке Γ в объемном материале, расстояние и эффективная дырочная масса

этой последовательности полос важны для определения общих электронных свойств слоистого WS₂.

Для применений в спинтронике одним из наиболее важных свойств WS₂ является гигантское спин-орбитальное расщепление в верхней части валентной зоны. Величина спин-орбитального расщепления увеличивается с атомным номером переходного металла Z, так как вершина валентной зоны происходит преимущественно от d оболочки переходного металла. Эта величина также незначительно зависит от толщины материала и изменяется в пределах 425–577 мэВ [18]. Экспериментально определенное спин-орбитальное расщепление для объемного WS₂ (0001) составляет ~ 450 мэВ. Соответствующие величины для MoS₂ ~ 200 мэВ и WSe₂ ~ 500 мэВ, т.е. видно, что основной вклад в спин-орбитальное взаимодействие вносит переходной металл [18]. Следует отметить, что спин-орбитальное расщепление уровней в зоне проводимости более чем на порядок меньше, чем упомянутое расщепление в валентной зоне,

это также поддерживает нашу идентификацию наблюдаемых спектров фото-ЭПР как принадлежащих дырочным центрам вблизи потолка валентной зоны. Традиционный ЭПР не может быть применен для изучения одиночных слоев WS_2 из-за его сравнительно низкой чувствительности, однако наличие сильной ФЛ в этих структурах дает основание предположить, что можно будет наблюдать оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) носителей и экситонов в отдельных слоях WS_2 благодаря гигантскому спин-орбитальному взаимодействию для $5d$ электронов вольфрама.

В результате нами были обнаружены анизотропные спектры ЭПР в монокристалле WS_2 , индуцированные оптическим возбуждением. Сделан вывод, что упомянутые спектры ЭПР принадлежат локализованным носителям вблизи валентной зоны, и отражают особенности $5d$ оболочки кристалла. Показано, что g -фактор для перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно аксиальной оси симметрии кристалла (магнитное поле ориентировано в плоскости слоя) больше, чем для параллельной ориентации магнитного поля (перпендикулярно плоскости слоя), что может дать информацию о типе $5d$ функции вблизи потолка валентной зоны. Наиболее вероятно, что мы имеем $5d(z^2 - r^2)$ волновую функцию, которую можно будет связать с валентной зоной кристалла. При выключении света происходит сравнительно медленная рекомбинация электронно-дырочных пар и спектр ЭПР исчезает с постоянной времени несколько минут при температуре примерно 5 К.

Мы благодарны В. А. Солтамову за предоставление образцов объемных кристаллов WS_2 и стимулирующие дискуссии.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**(5696), 666 (2004); DOI: 10.1126/science.1102896.
2. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).
3. P. Avouris, T. F. Heinz, and T. Low, *2D materials: Properties and devices*, Cambridge University Press, Cambridge; <https://doi.org/10.1017/9781316681619>.
4. A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. H. Song, Y. D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F. M. Peeters, Zh. Liu, C. L. Hinkle, S.-H. Oh, P. D. Ye, S. J. Koester, Y. H. Lee, Ph. Avouris, X. Wang, and T. Low, *npj 2D Mater. Appl.* **4**(29) (2020); <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.

5. А. Б. Логинов, Р. Р. Исмагилов, С. Н. Бокова-Сирош, И. В. Божьев, Е. Д. Образцова, Б. А. Логинов, А. Н. Образцов, *ЖТФ* **91**, 1509 (2021); DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.10.51364.102-21>.
6. В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, *УФН* **108**, 503 (1972).
7. E. C. Ahn, *Npj 2D Mater. Appl.* **4**(1), 1 (2020); DOI: 10.1038/s41699-020-0152-0.
8. A. Kumar, D. Yagodkin, N. Stetzuhn, S. Kovalchuk, A. Melnikov, P. Elliott, S. Sharma, C. Gahl, and K. I. Bolotin, *Nano Lett.* **21**, 7123 (2021).
9. К. В. Лихачев, И. Д. Бреев, С. В. Кидалов, П. Г. Баранов, С. С. Нагалюк, А. В. Анкудинов, А. Н. Анисимов, *Письма в ЖЭТФ* **116**(11), 810 (2022).
10. E. V. Edinach, Yu. A. Uspenskaya, A. S. Gurin, R. A. Babunts, H. R. Asatryan, N. G. Romanov, A. G. Badalyan, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. B* **100**, 104435 (2019).
11. Р. А. Бабунц, А. С. Гуринов, И. В. Ильин, А. П. Бундакова, М. В. Музафарова, А. Г. Бадалиев, Н. Г. Романов, П. Г. Баранов, *ФТТ* **63**(11), 1906 (2021).
12. H. Zobeiri, S. Xu, Y. Yue, Q. Zhang, Y. Xie, and X. Wang, *Effect of temperature on Raman intensity of nm-thick WS_2 : combined effects of resonance Raman, optical properties, and interface optical interference*, *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry **12**(10), 6064 (2020); DOI: 10.1039/c9nr10186a [rsc.li/nanoscale](https://doi.org/10.1039/c9nr10186a).
13. H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, and X. Cui, *Sci. Rep.* **3**, 1608 (2013); DOI: 10.1038/srep01608.
14. P. G. Baranov, H.-J. von Bardeleben, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications*, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, GmbH, Austria (2017), v. 253.
15. Q. Cheng, J. Pang, D. Sun, J. Wang, S. Zhang, F. Liu, Y. Chen, R. Yang, N. Liang, X. Lu, Y. Ji, J. Wang, C. Zhang, Y. Sang, H. Liu, and W. Zhou, *InfoMat.* **2**(4), 656 (2020); [wileyonlinelibrary.com/journal/inf2](https://doi.org/10.1002/inf2.12093); <https://doi.org/10.1002/inf2.12093>.
16. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
17. P. Byrley, M. Liu, and R. Yan, *Front. Chem.* **7**, 442 (2019); doi: 10.3389/fchem.2019.00442.
18. I. Tanabe, M. Gomez, W. C. Coley, D. Le, El. M. Echeverria, G. Stecklein, V. Kandyba, S. K. Balijepalli, V. Klee, A. E. Nguyen, E. Preciado, I.-H. Lu, S. Bobek, D. Barroso, D. Martinez-Ta, A. Barinov, T. S. Rahman, P. A. Dowben, P. A. Crowell, and L. Bartels, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 252103 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4954278>.