

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

на правах рукописи

БАБУНЦ Роман Андреевич

**Резонансная микроволново-оптическая спектроскопия
широкозонных материалов и наноструктур
и развитие приборной базы для этих исследований**

Специальность

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант

д.ф.-м.н., профессор, Баранов Павел Георгиевич

Санкт-Петербург – 2024

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
Метод ЭПР	11
Обзор исследуемых материалов	20
2. Экспериментальное оборудование.....	30
Введение.....	30
2.1 Высокочастотный ЭПР/ОДМР спектрометр.....	31
2.1.1 СВЧ мосты	32
2.1.2 Криомагнитная система.....	35
2.1.3 Система подачи микроволновой мощности на образец.....	36
2.1.4 Формирователь импульсной последовательности для регистрации электронного спинового эха	39
2.1.5 Оригинальное программное обеспечение	42
2.1.6 Режимы регистрации спектров ЭПР/ОДМР.....	46
2.2 Зондово-оптический спектрометр магнитного резонанса	50
2.3 Стенд ОДМР для исследования ансамблей NV-центров в алмазных пластинах	60
Выводы к главе 2	63
3. Высокочастотная ЭПР спектроскопия некрамерсовых ионов	64
3.1 Некрамерсовы ионы железа в кристаллах β -Ga ₂ O ₃	67
Исследуемые образцы.....	67
Спектры ЭПР в непрерывном режиме	68
Воздействие лазерного излучения.....	72
Угловые зависимости спектров ЭПР	75
3.2 Некрамерсовы центры Tb ³⁺ в кристаллах иттрий-алюминиевого граната .	81
Исследуемые образцы.....	81

ЭПР исследования	81
ОДМР исследования	86
3.3 Идентификация и разделение позиций ванадия и азота в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния.....	90
Исследуемые образцы.....	92
Мелкие доноры азота.....	92
Примесь ванадия	98
Выводы к главе 3	103
4 ЭПР/ЭСЭ/ОДМР спектроскопия NV-дефектов в алмазе.....	104
4.1 Высокочастотная ЭПР/ОДМР спектроскопия NV дефектов в алмазе	105
Исследуемые образцы.....	105
4.2 NV-центры в алмазе как диагностический зонд, основанный на регистрации ОДМР при комнатной температуре.....	111
4.2.1 Диагностика локальной концентрации азота в алмазе.....	111
4.2.2 Диагностика локальных напряжений в алмазе	128
4.3 Метод детектирования магнитного резонанса с температурной разверткой	134
Выводы к главе 4.....	138
5. Спиновые центры в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ^{13}C	140
Введение.....	140
Исследуемые образцы.....	143
5.1. Полностью оптическая регистрация сверхтонких электронно-ядерных взаимодействий в спиновых центрах в кристаллах 6H-SiC	144
5.2 Релаксационные процессы в триплетных центрах в кристаллах 6H-SiC	153
Выводы к главе 5	162
6 ЭПР, ДЭЯР и ОДМР спектроскопия наноплателетов CdSe/CdMnS	163

Введение.....	163
Приготовление образцов NPL.....	164
ЭПР в непрерывном и импульсном режимах.....	165
Моделирование спектров ЭПР ионов марганца в NPLs в аксиальном кристаллическом поле	169
Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций	174
ОДМР исследования	178
ДЭЯР исследования	179
Выводы к главе 6	184
Заключение	185
Список сокращений	186
Список литературы	187
Список авторских трудов и изобретений по теме диссертации.....	204

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Основными направлениями современного развития спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) являются использование высоких частот, импульсных методов регистрации магнитного резонанса, а также двойных резонансов. Применение оптических методов при регистрации магнитного резонанса, а именно оптического детектирования ЭПР, обеспечивает гигантское увеличение чувствительности в результате замены регистрации низкоэнергетических микроволновых и радиочастотных квантов на высокоэнергетические оптические кванты. Оптическое детектирование магнитного резонанса (ОДМР) обеспечивает пространственную селективность и позволяет достичь субмикронного пространственного разрешения. Методы ЭПР, двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и ОДМР применяются для исследования систем, перспективных для электроники, квантовых технологий и квантовой сенсорики.

Приоритетным направлением развития современных технологий является миниатюризация элементной базы микро- и оптоэлектроники. Индустрия наносистем и материалов подразумевает создание устройств, работа которых уже не подчиняется законам классической физики, а базируется на квантово-механических принципах. Квантовые эффекты пространственного ограничения в наноструктурах существенно влияют на распределение зарядов, транспортные свойства носителей и возрастание спин-зависимых процессов. Эти факторы играют ключевую роль для миниатюризации устройств микро- и оптоэлектроники и создания приборов нового поколения в области спинтроники.

Цель работы

Изучение систем, перспективных для квантовых технологий и квантовой сенсорики, с использованием специально разработанной новой аппаратуры, обеспечивающей возможность исследования высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах в широком диапазоне температур и магнитных полей, а также аппаратуры для регистрации ОДМР с высоким пространственным разрешением.

Задачи работы.

1. Изучение систем, играющих важную роль, как для фундаментальных исследований, так и перспективных для технических приложений, таких как электроника, квантовые технологии и квантовая сенсорики: некрамерсовы ионов, NV-центров в алмазе, спиновых центров в SiC и нанокристаллов $A_{II}B_{VI}$ с использованием разработанной аппаратуры.

Так как некоторые из этих задач не могут быть реализованы на традиционных ЭПР спектрометрах X-диапазона, необходимо разработать новые методы и реализовать их в аппаратуре.

2. Разработка высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра, работающего в непрерывном и импульсном режимах в широком диапазоне температур и магнитных полей.

3. Разработка спектрометра магнитного резонанса на базе конфокального сканирующего микроскопа, позволяющего исследовать ОДМР с высоким пространственным разрешением.

Методология и методы исследования.

Основными методами, использованными в данной работе, являются ЭПР, электронное спиновое эхо (ЭСЭ), ОДМР, ДЭЯР, фотолюминесценция (ФЛ) в широком диапазоне магнитных полей (до 5 Тл) и температур (1,5 – 300 К).

Научная новизна

В диссертации впервые получены следующие результаты:

1. Разработан и изготовлен приборный комплекс, состоящий из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра, который превосходит промышленно выпускаемые аналоги по целому ряду параметров (наличие оптического доступа к образцу, независимость от криогенной структуры, короткий микроволновый тракт, две рабочие частоты 94 и 130 ГГц, простая и быстрая процедура смены рабочей частоты, режим модуляции рабочей частоты) и зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса с высоким пространственным разрешением.

2. Обнаружены и исследованы методом высокочастотного ЭПР некрамерсовы ионы Fe^{2+} в кристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ n-типа, перспективных для сильноточной и высоковольтной электроники. Процессы перезарядки между состояниями ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} наблюдались при облучении кристалла электронами высокой энергии, которое индуцирует понижение уровня Ферми, и при воздействии лазерного излучения с энергией фотонов ниже ширины запрещенной зоны.

3. Предложен неразрушающий метод диагностики локальной концентрации азота и локальных напряжений в алмазе.

4. В кристаллах 6H-SiC обнаружено изменение схемы оптического выстраивания спиновых состояний электронов и ядер вакансионных центров V1/V3, которое приводит к перевороту фазы сигнала ОДМР при температуре ~ 30 К. Оптическим методом без использования микроволновой мощности определены сверхтонкие взаимодействия с ядрами изотопа ^{13}C . Установлено, что времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в кристаллах, обогащенных изотопом ^{13}C , близки к соответствующим временам таких центров в 6H-SiC с природным содержанием изотопов.

5. Исследование нанопластин $\text{CdSe}/(\text{CdMn})\text{S}$ с использованием высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах показало, что ионы Mn^{2+} находятся как внутри оболочки CdS, так и на ее поверхности.

Оценены расстояния между поверхностными ионами Mn^{2+} и ядрами водорода олеиновой кислоты, пассивирующей поверхность нанопластин.

Научная и практическая значимость

1. Разработан и изготовлен приборный комплекс, состоящий из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра и зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса.

Высокочастотный ЭПР/ОДМР спектрометр позволяет регистрировать магнитный резонанс по микроволновому и оптическому каналам, обеспечивает независимость от гелиевой инфраструктуры и имеет возможность дистанционного управления. Спектрометр ОДМР, базирующийся на конфокальном сканирующем микроскопе, позволяет регистрировать спектры магнитного резонанса и антикроссинга уровней с субмикронным пространственным разрешением.

2. Предложены простые неразрушающие методы диагностики локальных напряжений и определения локальной концентрации азота в алмазе на основе оптического детектирования магнитного резонанса NV-центров при комнатной температуре в нулевом магнитном поле.

Азот всегда присутствует в алмазе, входит в состав NV-центра и влияет на время когерентности. Напряжения в кристалле приводят к расщеплению подуровней $M_S = \pm 1$ и, соответственно, к изменению спектра ОДМР.

Разработана новая методика регистрации магнитного резонанса, которая основывается на температурной зависимости параметров спинового гамильтониана исследуемой парамагнитной системы. Метод может выделить чувствительные к температуре компоненты спектра магнитного резонанса.

Достоверность и апробация работы

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется использованием современных методик исследования и соответствием с теоретическими расчетами. Кроме того, достоверность подтверждается

воспроизводимостью результатов исследований, выполненных на разных установках: в лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе и в центре коллективного пользования Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Результаты были представлены на международных, всероссийских научных конференциях и семинарах. Среди них: Научно-практическая конференция и выставка «ИННОВАЦИИ РАН - 2010» (Казань, 2010 г.); II-я Всероссийская научно-практическая конференция «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития» (Казань, 2018 г.); семинар в Исследовательском центре в университете Дортмунда TRR160 (Дортмунд, 2019 г.); международная конференция «EUROMAR-2019» (Берлин, 2019 г.); международная конференция «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, 2020-2023 гг.); заседание Научного совета ОНИТ (Отделения нанотехнологий и информационных технологий РАН) по теме: «Развитие методов диагностики материалов и элементной базы – 2» (Москва, 2021 г.), низкоразмерный семинар ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2021 г.

Основные положения, представленные к защите

1. Предложены новые методики и решения для регистрации сигналов ЭПР и ОДМР, такие как конфокальный сканирующий спектрометр с субмикронным пространственным разрешением, современные высокостабильные СВЧ мосты, аппаратно-программное увеличение динамического диапазона, на основе которых разработан и изготовлен уникальный лабораторно-исследовательский комплекс. Продемонстрировано его применение на твердотельных системах, перспективных для электроники, включая квантовые технологии.

2. Обнаружено изменение зарядового состояния ионов железа $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ в широкозонном полупроводнике $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ под действием света и при облучении электронами высокой энергии, индуцирующими понижение уровня Ферми.

3. Локальная концентрация азота в алмазе может быть определена из отношения интенсивностей центральных линий NV-центров в спектре ОДМР и спутниковых линий, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием между NV-центром и обменно-связанной парой азота.

4. В кристаллах 6H-SiC при температуре ~ 30 К происходит изменение знака сигнала ОДМР, которое связано с изменением механизма оптического выстраивания уровней центров окраски V1/V3 со спином $S=3/2$.

5. В кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом ^{13}C с ядерным магнитным моментом, установлены большие времена когерентности центров окраски, что показывает их применимость для квантовой информатики и сенсорики.

6. В нанопластинках CdSe/(CdMn)S типа ядро/оболочка ионы Mn^{2+} , находящиеся внутри оболочки CdS и на ее поверхности, различаются сверхтонкими взаимодействиями и временами релаксации, что установлено при исследовании методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР.

Личное участие заключалось в разработке плана проведения исследований, разработке, изготовлении, введении в эксплуатацию и тестировании оригинальной аппаратуры, регистрации подавляющего большинства спектров ЭПР, ЭСЭ, ОДМР и ДЭЯР, представленных в данной работе, разработке программного обеспечения, анализе и обработке результатов измерений, оформлении полученных результатов в виде научных работ, выступлений на семинарах и конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 24 научные статьи в отечественных и зарубежных журналах, зарегистрировано 13 патентов на изобретение.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, списка цитируемой литературы, списка используемых сокращений и приложения.

Метод ЭПР

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса - это мощный аналитический метод, открытый Е.К. Завойским в 1944 году в Казани, для изучения малых расщеплений энергетических уровней под действием внешнего магнитного поля. Суть явления заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами.

Метод ЭПР позволяет определять:

- структуру энергетических уровней магнитных центров,
- структуру дефектов,
- осуществлять химическую идентификацию примесей и их зарядовое состояние,
- изучать тонкие детали строения кристаллической решетки и т. д.

ЭПР наблюдается в системах, содержащих неспаренные электроны:

- переходные и редкоземельные элементы, с незаполненными d и f оболочками; атомы и ионы, имеющие неспаренные s и p электроны;
- доноры и акцепторы в полупроводниковых материалах и в наноструктурах;
- радиационные дефекты, центры окраски;
- возбужденные состояния дефектов, непарамагнитных в основном состоянии;
- и др.

Метод ЭПР и его приложения используются для проведения неразрушающей диагностики конденсированных материалов на молекулярном уровне в следующих областях физики, химии, биологии, медицины, техники:

- анализ и неразрушающая диагностика полупроводниковых материалов и наноструктур на их основе, включая приборные структуры для микро- и оптоэлектроники;
- исследование и контроль материалов, перспективных для применений в фотовольтаике, процессов разделения зарядов в системах для солнечной энергетики, включая гибридные органические-неорганические устройства;
- исследование спиновых свойств и манипуляция спинами в квантовых системах для информационных технологий будущего, включая устройства на основе единичного квантового объекта: единичной молекулы, единичного дефекта, единичной квантовой точки;
- исследование природы фотосинтеза, процессов разделения заряда в биологических фотосистемах;
- исследование процессов в биологических системах, в протеинах, металло-протеинах, содержащих переходные металлы и их кластеры, динамики и направленности переноса вещества через мембраны в протеинах, изучение возможности контролируемой модификации протеинов для генной инженерии; исследование свободных радикалов, играющих определяющую роль в биологических процессах.

Многие десятилетия рабочая частота большинства спектрометров ЭПР была ~9 ГГц, реже 35 ГГц.

Основной тенденцией развития современной спектроскопии ЭПР является повышение чувствительности и информативности. Эти задачи решаются одновременно в нескольких направлениях, основными из которых являются увеличение рабочих частот, а также развитие импульсных и оптических методов регистрации ЭПР. В табл. 1.1 приведены некоторые диапазоны и частоты ЭПР, а также, соответствующие им резонансные магнитные поля для свободного электрона.

Таблица 1.1. Некоторые диапазоны спектроскопии ЭПР.

Диапазон	Частота (ГГц)	Длина волны (мм)	Резонансное магнитное поле для $g=2,0023$ (Тл)
X	9,4	32	0,335
Q	35	8	1,248
W	94	3	3,353
D	130	2	4,637

Высокочастотные спектрометры ЭПР обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными (низкочастотными):

- высокое спектральное разрешение;
- увеличение чувствительности: (9.4 ГГц (3 см) $N_{\text{мин}} \sim 10^{11}$ спинов/Гс; 94 ГГц (3 мм) $N_{\text{мин}} \sim 10^9$ спинов/Гс), что особенно важно для малых образцов, (в 1000 раз меньше типичного объема образца, исследуемого в спектрометрах на частоте 9 ГГц);
- высокое разрешение анизотропных свойств исследуемых систем, что особенно важно принципиально для порошковых объектов;
- достижение высоких больцмановских факторов, играющих определяющую роль во многих физических спин-зависимых процессах;

Минимально регистрируемая концентрация спинов: $N_{\text{мин}} \propto \omega^{-9/2}$, где $\omega = 2\pi\nu$, ν – рабочая частота спектрометра ЭПР. Спектральное разрешение определяется возможностью регистрировать малые изменения g -фактора Δg , которые могут быть записаны в виде: $\Delta B = -\Delta g B / g$, где ΔB – изменение положения линии ЭПР в магнитном поле (сдвиг линии ЭПР) пропорциональное Δg . Рабочая частота ν связана с резонансным магнитным полем B для простейшей системы со спином $S = 1/2$ и изотропным электронным g -фактором соотношением: $h\nu = g\mu_B B$.

Таким образом, увеличение рабочей частоты спектрометра (переход от X к W диапазону) приводит к увеличению разрешающей способности спектрометра в 10 раз, а дальнейшее увеличение частоты до D диапазона – еще в 1.4 раза. При этом чувствительность увеличится в первом случае в $(10)^{9/2} \approx 30000$ раз, а во втором – еще в $(1.4)^{9/2} \approx 4.5$ раза.

На Рис. 1.1 показано, что увеличение рабочей частоты приводит к увеличению спектрального разрешения. Две наложенные друг на друга линии с небольшой разницей g-факторов, зарегистрированные на частоте 9.4 ГГц, полностью разрешаются на частоте 94 ГГц, и появляется возможность детального изучения структуры спектра.

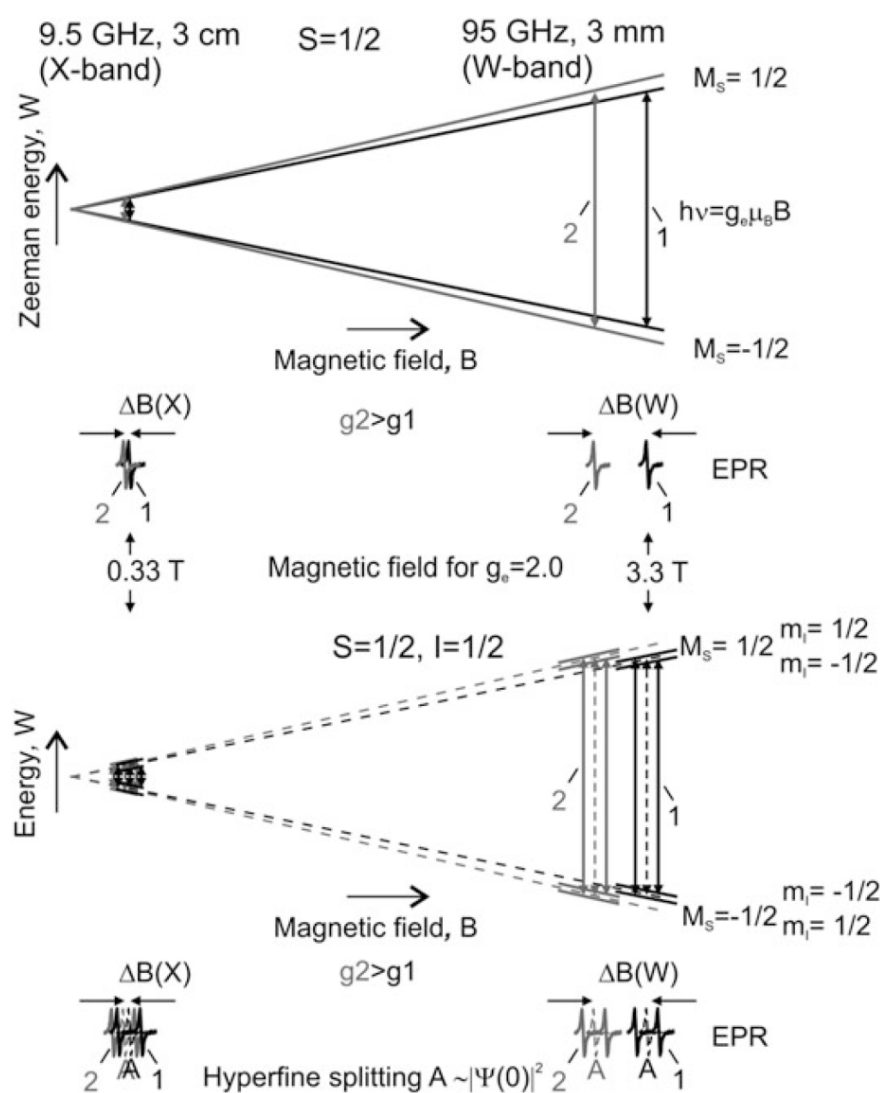


Рис. 1.1. Демонстрация увеличения спектрального разрешения с увеличением рабочей частоты.

На Рис.1.2 представлена фотография двух резонаторов СВЧ: 9,4 ГГц (3 см диапазон) и 94 ГГц (3 мм диапазон) [А1].

Несмотря на исключительную информативность ЭПР при исследовании и диагностике материалов и систем, чувствительность его весьма ограничена. Применение оптического детектирования магнитного резонанса обеспечивает гигантское увеличение чувствительности (на порядки) вследствие замены низкоэнергетических микроволновых и радиочастотных квантов на высокоэнергетические оптические кванты, а также позволяет осуществить субмикронное пространственное разрешение.

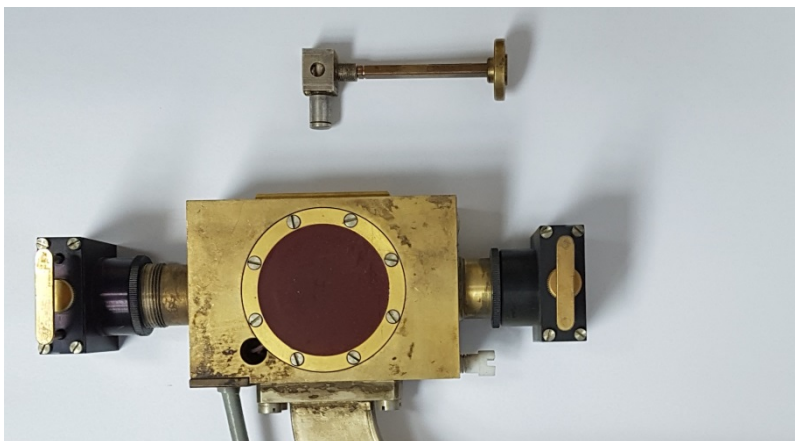


Рис. 1.2. Внешний вид резонатора X-диапазона (внизу) и W-диапазона (сверху).

В ОДМР оптически детектируется индуцированное микроволновым излучением изменение населенностей спиновых подуровней, участвующих в процессах ФЛ. Становится возможным обнаружить очень небольшое количество спинов, вплоть до одиночного спина!

Методу ОДМР свойственны:

- высокая чувствительность (вплоть до регистрации одиночного спина!);
- пространственная селективность;
- возможность изучать возбужденные состояния.

Так же, как и для метода ЭПР, существенного увеличения спектрального разрешения метода ОДМР, можно достичь увеличением рабочей частоты спектрометра.

Метод ОДМР хорошо подходит для исследования систем пониженной размерности.

Несмотря на то, что:

- ЭПР был открыт в России Завойским Е.К. в 1944г. (Рис. 1.3);
- импульсные методы ЭПР в значительной степени были развиты также в России – Салиховым К.М. и Цветковым Ю.Д.;
- высокочастотный ЭПР был разработан Лебедевым Я.С.;
- ряд методик ОДМР, а также оптическое детектирование циклотронного резонанса, были впервые применены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе;

приборы для ЭПР-спектроскопии в настоящее время в России не производятся!

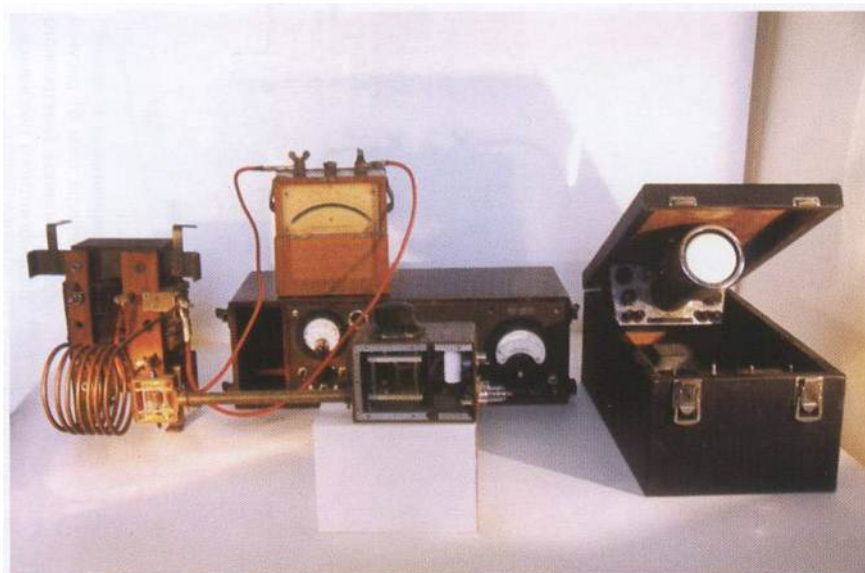


Рис. 1.3. Реконструированная установка для наблюдения сигнала ЭПР (фото из музея Завойского в Казанском Университете).

Для развития технологий по созданию приборов и структур, работающих на одиночных дефектах и молекулах, необходимо понимание

свойств и их взаимодействия с окружением, следовательно, развитие фундаментальных исследований, поскольку надежность приборов, работающих на одиночных дефектах и молекулах неразрывно связана с влиянием окружения (воздействие нагрузок и деформаций, электрических и магнитных полей, оптического возбуждения), а также от локализации одиночного дефекта.

Недостатком существующих на данный момент приборов для проведения исследований магнитного резонанса в области физики и химии наноструктур и биоматериалов является недостаточная чувствительность используемой аппаратуры, недостаточное пространственное разрешение, а также отсутствие комплексности проводимых исследований. Получение взаимодополняющей информации о структуре и поверхностных свойствах изучаемых объектов, о динамике процессов, происходящих в них и о влиянии внешних воздействий, таких как, деформация электрических и магнитных полей, оптическое возбуждение позволяет проводить комплексный анализ исследуемых материалов. Более того, появившиеся в последнее время возможности диагностики свойств одиночных молекул и дефектов позволяют проводить более качественные и информативные исследования, благодаря отсутствию усреднения изучаемых свойств по ансамблю.

В то время как методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) и конфокальной спектромикроскопии достигли пространственного и спектрального разрешения для диагностики одиночных молекул и дефектов, методы электронного парамагнитного резонанса в смысле создания необходимой экспериментальной базы для проведения исследований на одиночных молекулах и дефектах значительно отстают. Тем не менее, чувствительности ЭПР к единичному спину дефекта можно достичь при замене микроволнового кванта малой энергии оптическим квантом большой энергии, который можно регистрировать в режиме счета фотонов. Такое детектирование может быть реализовано при оптическом выделении

методами конфокальной оптики малого объема исследуемого объекта, в котором находится счетное количество парамагнитных дефектов, и последующей подаче микроволновой частоты и магнитного поля на образец. В случае невозможности спектрального разделения дефектов, их создают в низкой концентрации, при которой расстояние между отдельными дефектами больше разрешающей возможности геометрической оптики.

Такой подход позволяет локально диагностировать малую область исследуемого материала и получать информацию о распределении магнитных полей и температур, о процессах взаимодействия дефектов с окружением, о релаксационных характеристиках исследуемых дефектов. Возможность получения трехмерных изображений структуры объекта с помощью методов атомно-силовой микроскопии, распределения люминесцентных центров в них с помощью методов конфокальной спектроскопии, и получения магнитных и температурных карт исследуемых материалов открывают множество разнообразных перспектив для дальнейшего использования разрабатываемых зондово-оптических спектрометров для диагностики наноструктур и биоматериалов.

Спектрометры позволяют одновременное проведение исследований методами атомно-силовой микроскопии и конфокальной спектроскопии, а также методом оптически-детектируемого магнитного резонанса.

Представляются важными разработки, направленные на интеграцию исследовательских и диагностических методов, которые позволят не только беспрецедентно повысить чувствительность вплоть до регистрации одиночных дефектов, но и заметно повысить пространственное разрешение, например, для регистрации малых магнитных полей с наноразмерным разрешением или же локальной диагностики температур. Такие исследования связаны также с необходимостью решения одной из наиболее важных проблем зондовой микроскопии – определения химической природы и структуры примеси, находящейся под зондом микроскопа и обеспечения

возможности манипулирования оптическими и магнитными свойствами исследуемого объекта. Для решения этой задачи предлагается совмещение зондовых, оптических методов и методов магнитного резонанса в одном приборе.

Эти рассуждения подтолкнули нас к разработке высокочастотного ЭПР/ОДМР комплекса.

При этом частоту высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра было решено ограничить 2 мм диапазоном (D-диапазон), т.к. дальнейшее увеличение частоты связано с переходом на квазиоптический СВЧ тракт и сильным удорожанием криомагнитной системы.

Для построения зондово-оптического спектрометра, для одновременного исследования наноструктур методами атомно-силовой микроскопии, конфокальной спектромикроскопии и методом оптически-детектируемого магнитного резонанса, было решено использовать инвертированную конфигурацию конфокального микроскопа, чтобы обеспечить одновременные исследования как методами АСМ, так и оптическими методами.

Интегрированный в микроскоп высокочастотный перестраиваемый блок и электромагнит, позволяют проводить радиоспектроскопические исследования спин-зависимых излучательных процессов в исследуемых структурах.

В 2024 году методу ЭПР исполнилось 80 лет. За последние десятилетия метод сильно развился, появилось множество техник, в отдельных спектрометрах рабочая частота достигает 500 ГГц и более.

Настоящая работа посвящена исследованию ряда перспективных для технических приложений систем, таких как электроника, квантовые технологии и квантовая сенсорика с использованием созданного приборного комплекса и его применению – преимущественно в направлениях, где невозможно было бы использовать традиционный низкочастотный ЭПР:

- исследование некрамеровских ионов;

- исследование NV⁻-центров алмазе;
- исследование оптически активных центров в карбиде кремния;
- исследование двумерных квантовых систем.

Ввиду такого широкого круга объектов литературный обзор по каждой части вынесен в соответствующую главу. Здесь же будут приведены лишь некоторые обоснования выбора предмета исследований.

Обзор исследуемых материалов

Одним из преимуществ высокочастотного ЭПР является возможность изучать системы с большим начальным расщеплением, например, парамагнитные центры с целочисленным спином - некрамерсовы центры.

Ионы переходных металлов могут быть намеренно или непреднамеренно введены в кристалл в процессе выращивания из-за их присутствия в исходных материалах. Эти примеси в значительной степени определяют электрические и оптические свойства кристалла. Переходные металлы могут образовывать глубокие уровни в широкозонных полупроводниках, ограничивая их электропроводность. В настоящее время эти примеси используются для получения полуизолирующих материалов.

Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет идентифицировать парамагнитные примеси, установить их зарядовое состояние и электронную структуру [1-3].

Оксид галлия в β -фазе представляет собой полупроводник со сверхширокой запрещенной зоной с шириной 4,7 эВ. Он привлекает большее внимание благодаря своим перспективам в области силовой электроники, солнечно-слепых УФ фотоприемников и других критически важных приложений (подробный обзор в [4-6]). В настоящее время коммерчески доступны как объемные монокристаллы [7], так и эпитаксиальные слои с контролируемыми электронными свойствами.

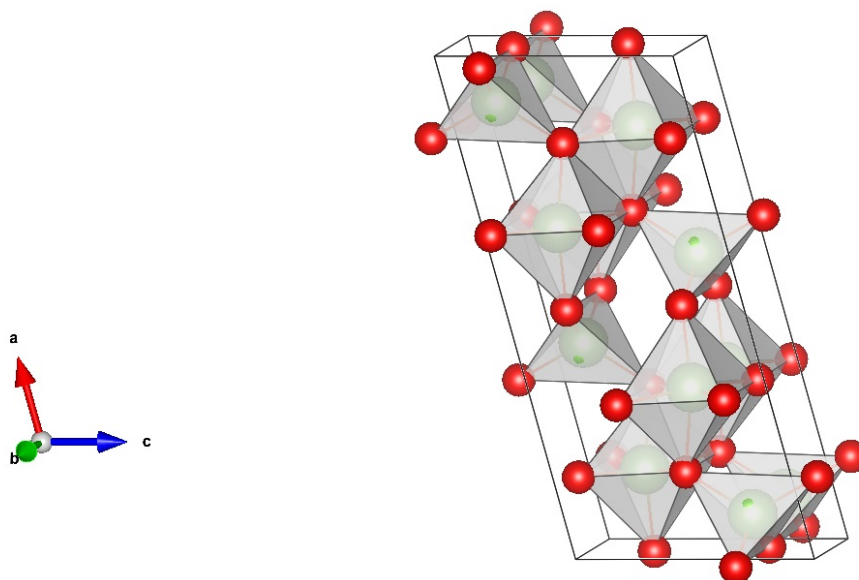


Рис. 1.4. Моноклинная кристаллическая структура β -Ga₂O₃. Ионы галлия - зеленые, ионы кислорода - красные. Имеются два неэквивалентных положения иона галлия.

β -Ga₂O₃ имеет моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой симметрии $C2/m$, которая описывается векторами решетки a , b , c и углом между a и c , равным 104° [8] (Рис 1.4). Численные значения этих кристаллографических параметров можно найти в [9]. Элементарная ячейка кристалла содержит четыре молекулы Ga₂O₃. Два различных катиона координируются с ионами кислорода в тетраэдрической или в октаэдрической конфигурациях. Кристаллическая структура состоит из двойных цепочек октаэдров GaO₆, расположенных параллельно оси решетки b , которые соединены тетраэдрами GaO₄. При замене галлия переходным элементом должны появиться две пары магнитоэквивалентных систем парамагнитных центров [10], каждая из которых дает свой характерный спектр ЭПР. Оба спектра будут иметь эффективную симметрию $2/m-C_{2h}$ и одну общую магнитную ось, параллельную оси b кристалла [010]. Две другие оси ("псевдооси") каждого спектра должны лежать в плоскости (010), но ориентация этих осей относительно направлений [100] и [001] не может быть

предсказана априори. Отсутствие трех физически разделенных ортогональных осей делает выбор системы координат неоднозначным. Единственной различимой осью является ось $[010]$, которая берется в качестве оси z системы. Выбор псевдоосей x и y в плоскости (010) определяется только соображениями удобства [10].

Кристаллы граната играют исключительную роль, как в фундаментальной науке, так и в различных технических приложениях. Кристаллы граната, легированные ионами редкоземельных элементов, широко используются в качестве оптических и сцинтилляционных материалов, преобразующих излучение высокой энергии в видимый или инфракрасный свет [11, 12]. Спины, связанные с точечными дефектами, все чаще рассматриваются как важный ресурс для квантовой информации и технологий спинтроники. В частности, растет интерес к выявлению новых классов дефектов, которыми можно управлять оптически. Кристаллы, легированные редкоземельными элементами, считаются отличным объектом для квантового хранения оптической информации. Недавно были продемонстрированы когерентные свойства редкоземельных односпиновых кубитов в YAG [13-15]. Сочетание высокой яркости излучения Ce^{3+} и возможности создания фотонных цепей делает спины церия интересным вариантом для интегрированной квантовой фотоники. YAG, легированный церием, также является ключевым компонентом в белых светоизлучающих диодах (СИД) на основе GaN. Люминофор поглощает часть синего света, излучаемого (In, Ga) N-светодиодом, и преобразует его в желтое излучение, которое вместе с частично прошедшим синим светом дает белый свет.

В настоящее время в качестве современной материальной базы, обеспечивающей стабильные спиновые и оптические свойства, для квантовых технологий, основанных на спинах и фотонах, рассматриваются алмаз, карбид кремния, атомарно тонкие полупроводники и искусственно созданные наноструктуры в виде нуль-, одно- и двумерных квантовых систем. Квантовые излучатели в твердых телах, свойства которых

напоминают свойства атомов, дают возможность реализовать квантовые интерфейсы свет-материя, соединяющие квантовые состояния фотонов с внутренними состояниями квантовых излучателей, таких как спин, на масштабируемом и компактном оборудовании.

Спиновые центры в SiC имеют оптически адресуемые состояния, что делает их перспективными для квантовых технологий, включая разработку квантовой памяти на магнитных ядрах ^{29}Si и ^{13}C с использованием кристаллов SiC и их наноструктур с измененным изотопным составом. Их применение в качестве сенсоров для измерения магнитных, электрических и температурных полей с высокой чувствительностью позволит исследовать вещества в экстремально малых объемах с субмикронным пространственным разрешением.

Алмаз и карбид кремния рассматриваются в качестве современной материальной платформы для квантовых технологий, основанных на спинах и фотонах. Сочетание сверхчувствительных оптических методов с высоким пространственным разрешением и когерентного управления спиновыми состояниями с помощью магнитного резонанса является ключевым компонентом в разработке квантовых устройств на основе этих материалов [16] [A9, A13].

Наночастицы алмаза и карбида кремния, интегрированные с атомно-силовым и конфокальным сканирующими микроскопами, являются квантовыми сенсорами для регистрации магнитных, электрических и температурных полей с субмикронным пространственным разрешением. Спиновые центры с $S = 3/2$ делают возможным создание уникальных сенсоров, позволяющих измерять магнитные и температурные поля без использования микроволнового излучения на основе физического явления антипересечения спиновых уровней в магнитном поле.

Оба материала обладают высокой химической и радиационной стойкостью, теплопроводностью и высоким контрастом ОДМР. ФЛ NV-центров в алмазе лежит в удобном видимом диапазоне, в то время как

спектральный диапазон для спиновых центров в SiC в области прозрачности оптоволокна, прозрачности воды и биологических объектов. На данный момент NV-центры в алмазе считаются наиболее перспективными для квантовых вычислений и сенсорики. Но при их применении следует учесть, что в решетке алмаза имеется четыре эквивалентных направления центра. Кроме того, интерес представляет только NV^- , в то время как NV^0 -центр дает вклад в ФЛ, но не в сигнал ОДМР. Уникальные свойства NV-центров позволяют применять их в магнитометрии, термометрии, для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов и одиночных фотонов.

Спектроскопии магнитного резонанса активных спиновых центров в алмазе и карбиде кремния посвящены главы 4 и 5.

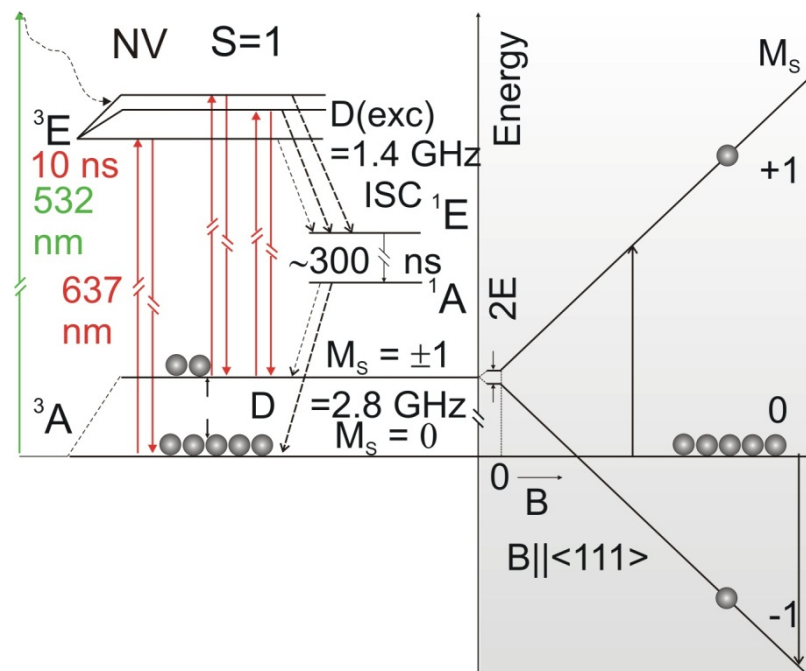


Рис. 1.5. Схематическое представление цикла оптического возбуждения и излучения NV-центра.

На рис. 1.5 представлена схема, описывающая цикл оптического возбуждения и излучения NV-центра, где 3A и 3E являются триплетным

основным и возбужденным состояниями, 1A и 1E являются метастабильными состояниями, ISC (inter-system crossing) представляет собой межсистемные переходы в метастабильное состояние [A23]. Разрешенные оптические переходы между основным и возбужденным состояниями показаны сплошными линиями, безызлучательные переходы показаны пунктирными линиями. Толщина стрелок условно обозначает скорости перехода между различными состояниями. В зависимости от скорости переходов система релаксирует либо посредством флуоресцентного излучения, либо безызлучательно через ISC в метастабильное состояние. Вследствие разных скоростей переходов в течение короткого времени (менее 1 мкс) после включения возбуждения (532 нм) увеличивается населенность спиновых уровней $M_S = 0$ и опустошаются уровни $M_S = \pm 1$, что показано на рисунке. Это приводит к отключению безызлучательного канала и увеличению интенсивности ФЛ более чем на 10%. При приложении резонансного микроволнового излучения происходит выравнивание населенностей спиновых уровней в основном состоянии, что приводит снова к включению безызлучательного канала и уменьшению интенсивности ФЛ, то есть к оптическому детектированию магнитного резонанса. В работе [A11] показано, что интенсивности сигналов ОДМР существенно увеличиваются при помещении алмаза с NV-центрами в жидкость, например, в воду, что обусловлено диэлектрическими свойствами жидкости. Эти исследования открывают возможности по использованию метаматериалов для повышения эффективности сбора ФЛ NV-центров в алмазе.

В отличие от алмаза, наличие оси c в карбиде кремния, упрощает использование спиновых центров в SiC качестве сенсоров. Полиморфизм SiC, а также множество центров в каждом политипе дают большой простор для исследований и возможных применений.

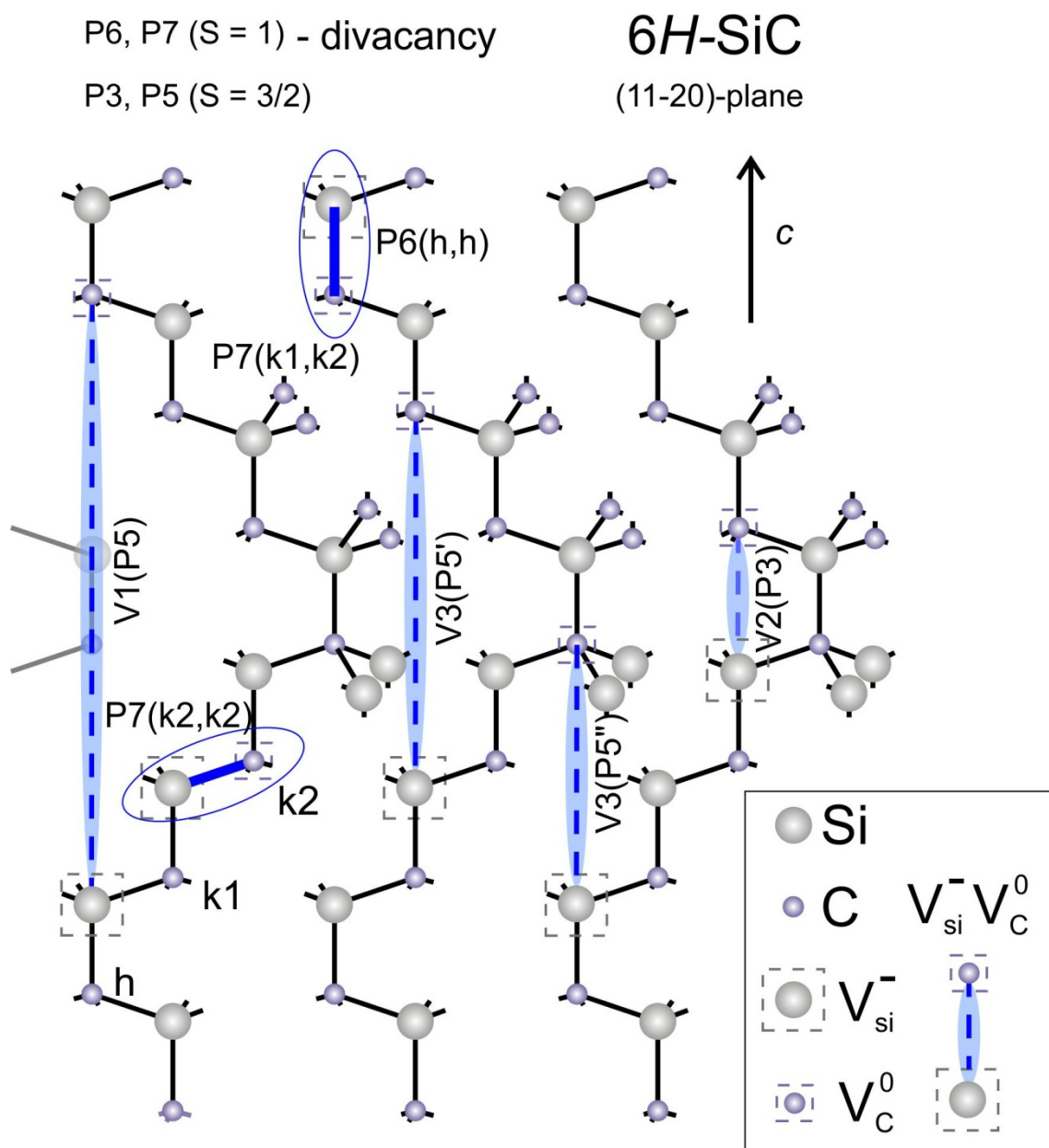


Рис. 1.6. Схематическое представление кристаллической решетки 6H-SiC. Обозначены атомы кремния и углерода, расположенные в окружении вакансии кремния, входящей в дивакансию $V_{\text{Si}}^- V_{\text{C}}^0$. Условно показано попадание одного изотопа с ядерным магнитным моментом в окружение дивакансии.

В карбиде кремния (SiC) имеются два семейства спиновых центров окраски (рисунок 1.6) со спином $S=1$ и $S=3/2$ с уникальными магнитно-оптическими свойствами, которые позволяют рассматривать их в качестве материальной платформы для спинтроники, сенсорики, квантовой обработки

информации, разработки гибридных квантовых систем [17-21]. SiC широко используется в электронных устройствах, с возможностью применения их в экстремальных условиях окружающей среды.

Структура нейтральной дивакансии, имеющей основное триплетное состояние, представляющей собой ковалентно-связанную пару ближайших кремниевых и углеродных вакансий в 6H-SiC была установлена в работе [17] и для политипа 4H-SiC подтверждена в работе [22,23]. Возможны три конфигурации дивакансий $V_{Si}-V_C$, ориентированных вдоль оси c , так называемое семейство P6 центров [23]: (k1k1), (k2k2), (hh) с симметрией C_{3v} . Символами k1, k2 и h обозначаются две квазикубические и гексагональная позиции углерода и кремния в гексагональном политипе 6H-SiC (см. Рис. 1.6.).

Оптическое возбуждение приводит к выстраиванию спиновых состояний упомянутых центров окраски в SiC, при этом изменение этих состояний в результате воздействия резонансного микроволнового излучения или вследствие антипересечения спиновых уровней в магнитном поле вызывает сильные изменения интенсивности фотолюминесценции. Этот эффект позволяет осуществить оптическое детектирование магнитного резонанса и оптическую регистрацию сигналов антипересечения спиновых уровней (level anticrossing - LAC), причем в последнем случае не требуется наличие микроволновой мощности [A22]. Когда два энергетических уровня спиновой системы пересекаются в зависимости от магнитного поля, физические свойства квантовой системы изменяются в области пересечения, при этом антипересечение уровней реализуется, если два состояния, которые в первом приближении должны пересекаться, связаны дополнительным возмущением. Сигналы ОДМР и антипересечения уровней регистрировались при различных температурах, вплоть до комнатной температуры, с помощью синхронного детектирования при приложении постоянного магнитного поля и осциллирующего на низкой частоте переменного магнитного поля, направленных вдоль оси c кристалла.

Спектроскопия антипересечения энергетических уровней спиновых центров с $S=3/2$ в SiC является перспективным инструментом для создания сенсоров магнитного поля и температуры с возможностью пространственного разрешения в субмикронном диапазоне, а также для сенсоров магнитного поля, работающих в условиях высоких температур и радиации, включая космическое пространство [24]. До сих пор в виду малого природного содержания изотопа ^{13}C (1.1 %) в сигналах антипересечения уровней не удавалось зарегистрировать сверхтонкое взаимодействие с ядрами ^{13}C , которое на порядок больше практически изотропного СТ взаимодействия с кремнием ^{29}Si , и при этом обладает сильной анизотропией. То есть, реализуется уникальная система из электронного спина $S=3/2$ и ядерного спина $I=1/2$, связанных сильным анизотропным сверхтонким взаимодействием. При этом величины сверхтонкого взаимодействия и взаимодействия тонкой структуры одного порядка.

Спиновые центры атомных размеров в карбиде кремния являются перспективными квантовыми объектами для многочисленных применений в качестве сенсоров магнитного поля, температуры, а также в качестве кубитов (кудитов) для квантовых вычислений [3, 17-21, 25, A13]. В SiC имеются два семейства спиновых центров окраски со спинами $S = 1$ [3, 17, 20, 26] и $S = 3/2$ [3, 18, 25, A13], обладающие уникальными свойствами оптического выстраивания населенностей спиновых уровней, приводящего к нарушению больцмановского распределения и к гигантской зависимости люминесценции центров окраски от вида распределения населенностей уровней. Эти эффекты позволяют с помощью оптического, микроволнового и радиочастотного излучения манипулировать электронными и ядерными спинами в условиях окружающей среды.

Двумерные (2D) материалы обладают рядом уникальных свойств, делающих их привлекательными для использования в многочисленных устройствах микроэлектроники. Интерес к двумерным материалам значительно вырос в связи с активными исследованиями двумерного графена

[27]. Наличие конечной ширины запрещенной зоны, фоточувствительность и выдающиеся электронные и оптические свойства делают их многообещающими кандидатами для создания устройств оптоэлектроники и нанoeлектроники.

Особый интерес представляют полупроводниковые нанокристаллы - первые квантовые точки, в которых в начале 1980-х годов был обнаружен и систематически исследован эффект размерного квантования, обусловленный ограничением движения электронов во всех трех пространственных направлениях [28].

Нанопластинки, или наноплателеты (NPLs) на основе полупроводников $A_{II}B_{VI}$ представляют собой новый класс плоских на атомарном уровне коллоидных нанокристаллов, толщиной в несколько монослоев [29-34].

Спиновые свойства и магнитооптические эффекты в полупроводниках сильно изменяются при легировании магнитными примесями [35]. Марганец считается чрезвычайно информативной магнитной примесью для электронного парамагнитного резонанса, так как любое его зарядовое состояние обладает парамагнитными свойствами. Для ионов Mn^{2+} , характеризующихся наполовину заполненной электронной оболочкой $3d^5$, орбитальный угловой момент обращается в нуль, т. е. реализуется S-состояние $^6S_{5/2}$.

2. Экспериментальное оборудование

Введение

Как уже отмечалось, увеличение рабочей частоты позволяет повысить чувствительность и разрешающую способность ЭПР спектрометров. Оптическая регистрация магнитного резонанса значительно повышает чувствительность и обеспечивает пространственное разрешение метода ЭПР. С использованием конфокального микроскопа пространственное разрешение достигает величин порядка микрометра и менее. Можно сказать, что объединение высокочастотного ЭПР и ОДМР дает синергетический эффект.

Настоящая глава посвящена описанию приборного комплекса, состоящего из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра и зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса. Эти спектрометры были разработаны и изготовлены в ходе выполнения настоящей работы в лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ.

Разработка комплекса основана на ряде предложенных методов для регистрации спектров ЭПР/ОДМР в конденсированных средах.

Среди них - использование:

- магнито-оптического криостата замкнутого цикла;
- унифицированных, легко заменяемых высокочастотных СВЧ мостов;
- безрезонаторной системы подачи мощности на образец;
- цилиндрического волновода для упрощения конструкции гониометра;
- автоматического переключения чувствительности усилителя синхронного детектора во время регистрации спектров;
- подстройки фазы сигнала, как во время, так и после регистрации спектров;
- регистрации ЭПР/ОДМР с модуляцией рабочей частоты.

Предложено применение сканирующего конфокального микроскопа в качестве основы зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса.

Многие оригинальные методы и технические решения запатентованы автором диссертации - патенты РФ: [B6 - B13].

2.1 Высокочастотный ЭПР/ОДМР спектрометр



Рис. 2.1. Внешний вид высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра.

На рис. 2.1 показан внешний вид высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра. Упрощенная блок-схема спектрометра приведена на Рис. 2.2. Магнитооптический криостат замкнутого цикла размещен на оптическом столе. Сверхпроводящий магнит в конфигурации катушек Гельмгольца создает магнитное поле до 7 Тл. СВЧ-мост (94 или 130 ГГц), включающий высокостабильный генератор и супергетеродинный приемник, размещается непосредственно на криостате. Мосты выполнены по единой схеме, в одном форм-факторе, с единой системой питания, управляющих сигналов и команд управления, что позволяет оперативно менять рабочую частоту спектрометра заменой моста. Линейка может быть дополнена мостами с другими частотами, например, 35 и 70 ГГц. Система регистрации сигнала ЭПР/ОДМР включает синхронный детектор для работы в непрерывном режиме и цифровой осциллограф для регистрации сигналов импульсного ЭПР. На столе располагается также оптические элементы для возбуждения

фотолюминесценции и регистрации интенсивности или поляризации света [A1-A3, A21].

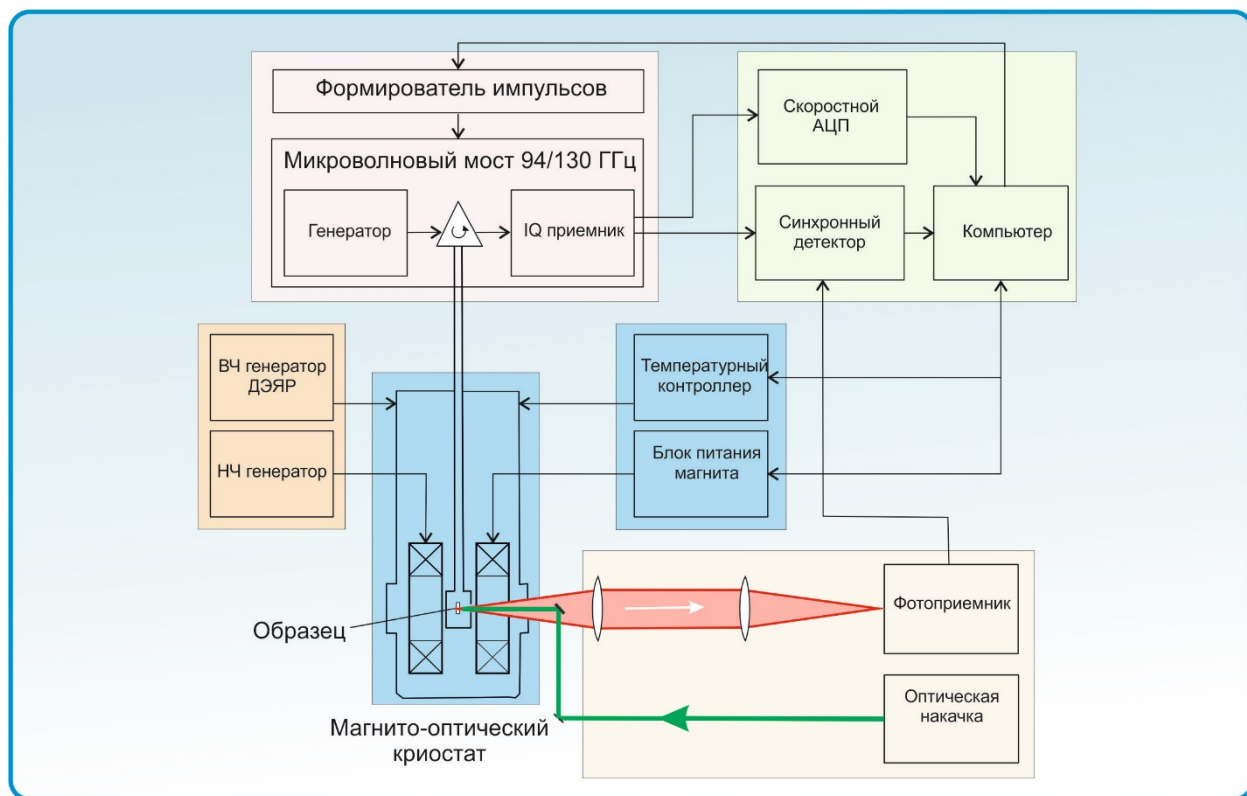


Рис. 2.2. Упрощенная блок-схема спектрометра.

Рассмотрим подробнее основные узлы и системы спектрометра.

2.1.1 СВЧ мосты

СВЧ мосты были разработаны и изготовлены совместно с Санкт-Петербургской компанией «ДОК». В качестве рабочих частот были выбраны частоты 94 и 130 ГГц.

Генераторы СВЧ мостов выполнены по единой схеме с использованием высокостабильных твердотельных генераторов с частотой около 7 ГГц, умножителей частоты и усилителей мощности. Они имеют стабильную фиксированную частоту, малые фазовые шумы и высокую выходную

мощность. Для возможности перестройки частоты в качестве задающего применяется дополнительный генератор, управляемый напряжением. В мостах имеется супергетеродинный квадратурный (IQ) детектор. Унифицированные, компактные и быстро заменяемые мосты ДОК нечувствительны к магнитному полю, что позволяет размещать их в непосредственной близости от криостата, и вследствие этого стало возможным применение короткого волноводного тракта с малыми потерями СВЧ мощности.

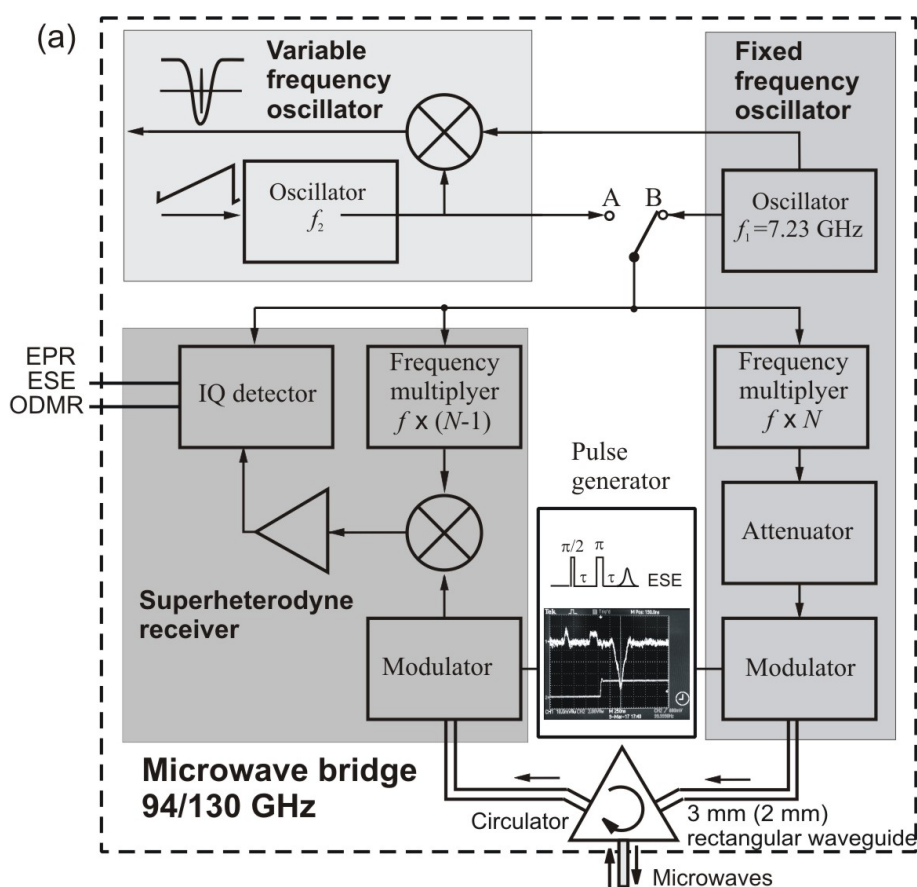


Рис. 2.3. Упрощенная блок-схема СВЧ моста. Показаны: генератор фиксированной частоты (fixed frequency oscillator), генератор, управляемый напряжением (variable frequency oscillator), умножитель частоты (frequency multiplier), аттенюатор (attenuator), модулятор (modulator) и IQ-детектор (IQ-detector).

На рис 2.3 представлена упрощенная схема СВЧ моста. Сигнал от генератора частотой около 7 ГГц через умножитель частоты поступает на аттенюатор, далее через коммутатор и циркулятор - на СВЧ-вставку с образцом. Отраженный сигнал через циркулятор и переключатель поступает на смеситель, а затем на IQ-детектор и систему регистрации.

Для настройки резонатора на частоту фиксированного генератора используется дополнительный генератор, управляемый напряжением, на который подается пилообразное напряжение. Специальная схема формирует сигнал биений (метку) при совпадении частот переменного и постоянного генератора. Резонатор настраивается таким образом, чтобы «провал» совпадал с сигналом метки (рис 2.4). Затем переменный генератор отключается, и спектры регистрируются с использованием высокостабильного генератора фиксированной частоты. Этот метод настройки резонатора разработан и запатентован специально для работы с генератором фиксированной частоты [B11].

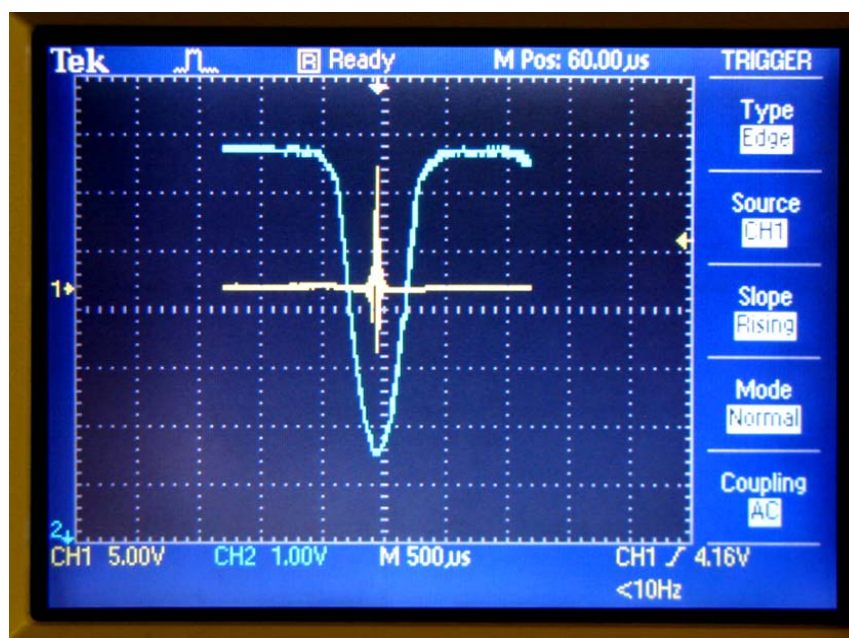


Рис. 2.4. Экран осциллографа в режиме настройки резонатора. На 1-й канал осциллографа (желтый цвет) подается сигнал метки, вырабатываемый при совпадении частот постоянного и переменного генераторов, на 2-й канал

(синий цвет) подается сигнал с IQ-детектора, на котором видна кривая резонатора после его настройки на частоту фиксированного генератора.

Возможна также работа с использованием генератора, управляемого напряжением. При этом спектры ЭПР могут регистрироваться с модуляцией рабочей частоты спектрометра.

В некоторых экспериментах по оптической регистрации магнитного резонанса также применялся мощный СВЧ-генератор 35 ГГц - магнетрон.

2.1.2 Криомагнитная система

Магнитооптический криостат замкнутого цикла Oxford SpectromagPT позволяет разворачивать магнитное поле до 7 Тл, широкий температурный диапазон измерений: от 1.5 до 300 К, а также независимость от криогенной структуры. Базовой температурой криостата является минимально достижимая температура 1.5 К, а более высокая температура получается нагревом заполненный теплообменным гелием шахты с образцом при помощи электрического нагревателя. Криостат имеет четыре окна и обеспечивает оптический доступ к образцу для возбуждения и регистрации люминесценции или магнитного циркулярного дихроизма (MCD) в поглощении, что позволяет проводить эксперименты в геометрии Фарадея и Фойгта.

Сверхпроводящий магнит позволяет работать в диапазоне магнитных полей от -7 до 7 Тл с возможностью изменения направления поля и плавного перехода через нулевое поле, что, в частности, позволяет учесть гистерезис магнита. Достоинством криомагнитной системы замкнутого цикла является возможность многократной записи спектров в широком диапазоне магнитных полей, не беспокоясь о расходе жидкого гелия.

2.1.3 Система подачи микроволновой мощности на образец

Для подачи СВЧ мощности на образец разработаны и изготовлены две микроволновые вставки. В обоих случаях для передачи СВЧ-мощности применен круглый волновод диаметром 5 мм, изготовленный из тонкостенной трубки из нержавеющей немагнитной стали. Рабочая часть вставки помещается в шахту криостата диаметром 30 мм, заполненную теплообменным газообразным гелием.

Для некоторых экспериментов по ОДМР, микроволновая энергия может подаваться на образец через окно криостата с помощью рупорной антенны. В этих экспериментах применяется мощный СВЧ генератор 200 мВт.

Микроволновая безрезонаторная вставка

На Рис. 2.5,а представлена безрезонаторная вставка с гониометром для рабочих частот 94 и 130 ГГц. В этой вставке образец размещается на конце цилиндрического волновода Рис. 2.5,б.

К преимуществам безрезонаторной вставки можно отнести:

- малые потери СВЧ мощности;
- возможность применения одной вставки для двух частот: 94 и 130 ГГц (вставку не требуется отогревать и извлекать из криостата, для смены рабочего диапазона достаточно заменить СВЧ мост);
- возможность исследования образцов большого объема, размеры ограничены диаметром круглого волновода ($\approx 4,8$ мм);
- простота процедуры смены образца;
- волновод вращается с образцом, что упрощает конструкцию вставки.

Длина обеих вставок от вакуумного фланца KF40 до образца составляет ≈ 1 м. Общая длина волноводной системы $\approx 1,35$ м. В начале волноводной системы со стороны подключения к микроволновому мосту расположены угловая секция и переходник с прямоугольного волновода на круглый.

Для безрезонаторной вставки разработан поворотный механизм с шаговым двигателем. Это дает возможность записывать угловые зависимости в автоматическом режиме с точностью $\approx 0,1^\circ$.

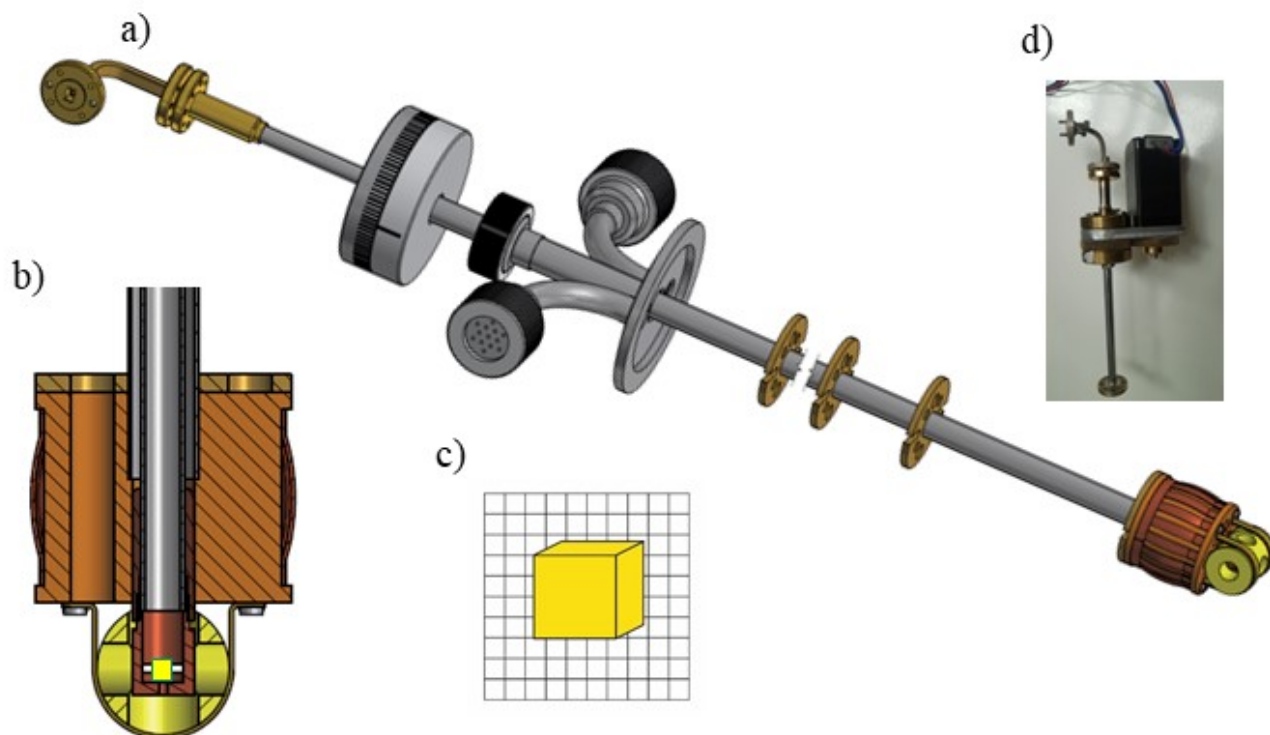


Рис. 2.5. (а) Внешний вид безрезонаторной вставки, (б) разрез рабочей части (с теплообменником и модуляционной катушкой), (с) максимальные размеры образца на миллиметровой сетке, (d) узел с шаговым двигателем для вращения образца.

На Рис. 2.6,а представлена микроволновая вставка с цилиндрическим резонатором на 94 ГГц (цилиндрический резонатор H_{011}). Образец помещается в кварцевую трубку с внутренним диаметром 0,6 мм.

К достоинствам вставки с СВЧ резонатором можно отнести:

- высокую чувствительность измерений ЭПР;
- возможность настройки резонатора на частоту высокостабильного фиксированного генератора.

Микроволновая вставка с СВЧ-резонатором

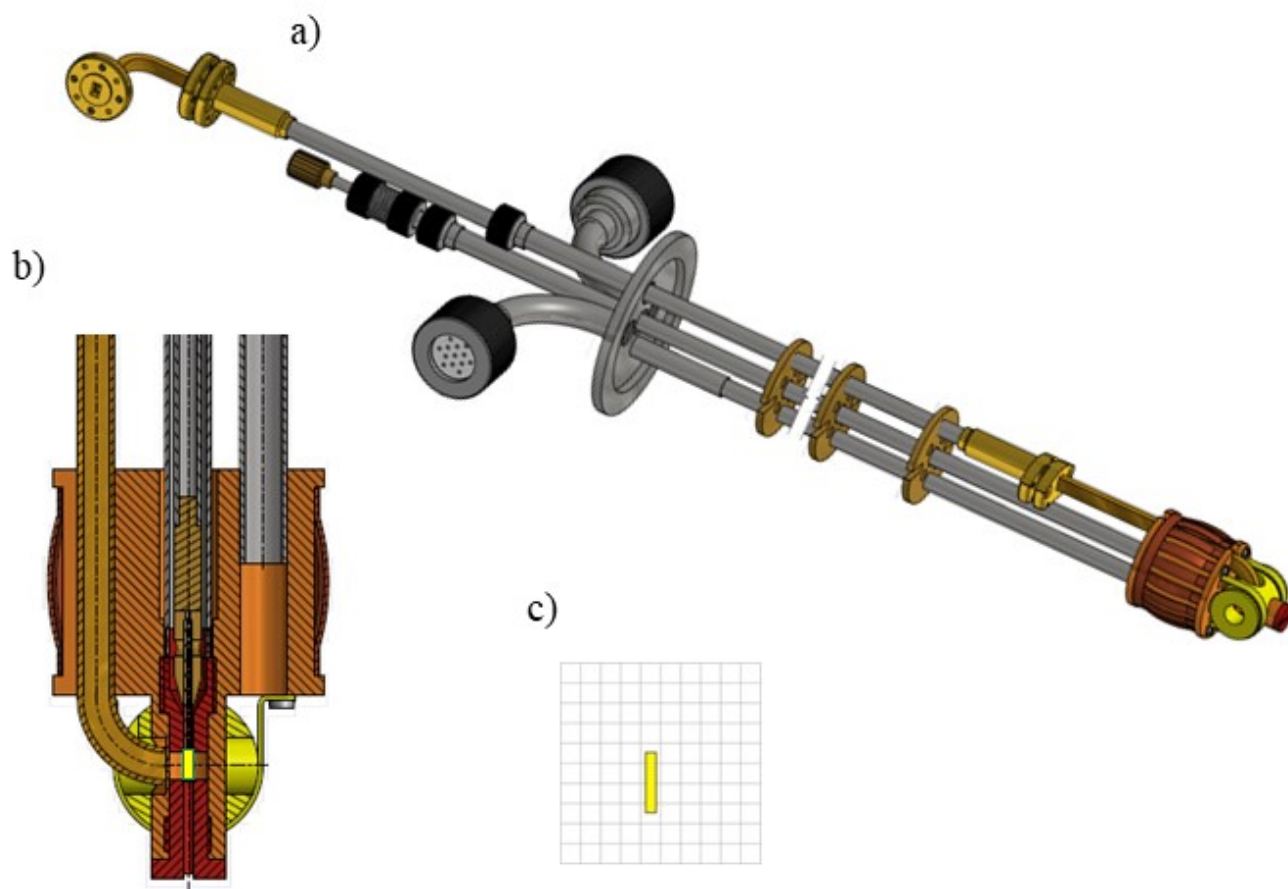


Рис. 2.6. (а) Внешний вид вставки с СВЧ резонатором, (b) разрез рабочей части (с теплообменником и модуляционной катушкой), (с) максимальные размеры образца на миллиметровой сетке.

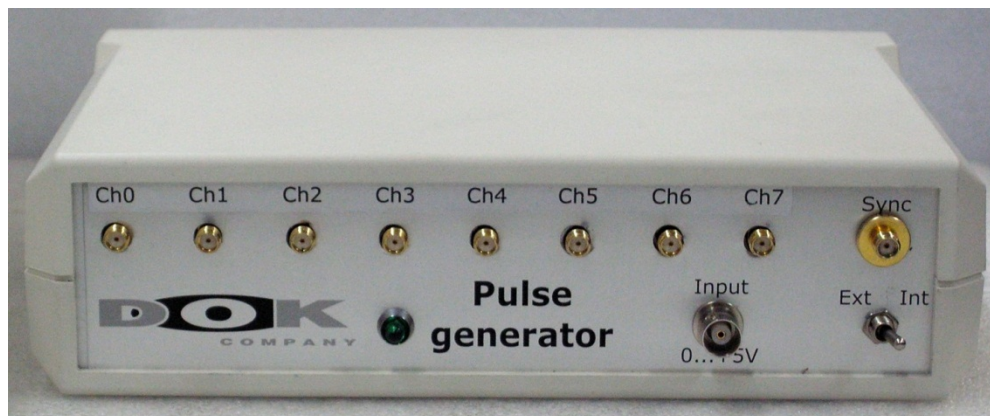
Типичные размеры образца для вставки без резонатора составляют примерно 3*3*5 мм, а для резонатора $\approx 0,5*0,5*2$ мм. При этом образцы могут быть объемными кристаллами, порошками или в виде раствора.

Обе вставки оснащены катушками низкочастотной модуляции магнитного поля (до 10 кГц), которые используются для работы в непрерывном режиме.

2.1.4 Формирователь импульсной последовательности для регистрации электронного спинового эха

Основным режимом работы является непрерывный режим, когда СВЧ мощность подается на образец все время. Кроме этого, спектрометр может работать также и в импульсном режиме. Для управления СВЧ-мостом и синхронизации всех узлов спектрометра, совместно с Санкт-Петербургской компанией ООО «ДОК» разработан восьмиканальный формирователь импульсной последовательности. В каждом из этих каналов может быть запрограммировано до восьми импульсов.

a)



b)

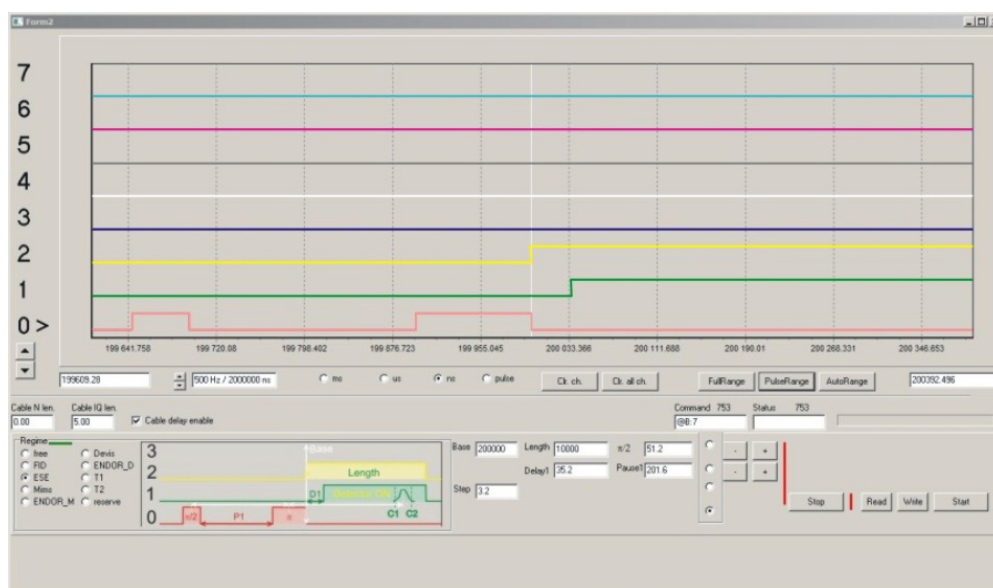


Рис. 2.7. (а) Формирователь импульсной последовательности (b) Интерфейс окна настроек импульсного режима.

Длительность каждого импульса может варьироваться от 10 нс до 100 мс с шагом 3,2 нс. Можно запрограммировать работу микроволнового генератора, приемника и дополнительного оборудования, например, лазера.

На Рис 2.7 приведены внешний вид формирователя импульсов и интерфейс программы для настройки последовательности импульсов. В табл. 2.1 представлены основные характеристики формирователя.

Программой предусмотрен ряд predetermined схем основных импульсных последовательностей: для регистрации спада свободной индукции, регистрации эха Хана, сигналов ДЭЯР с использованием последовательностей Мимса и Дэвиса (рис 2.8). Для режима ДЭЯР имеется два варианта регистрации: линейный и стохастический. При медленном изменении частоты часть мощности может разогреть катушки резонатора и изменить их параметры, а, следовательно, и амплитуду сигнала стимулированного эха. Для исключения этого эффекта частота изменяется в стохастическом режиме. При этом выделенное тепло распределяется на весь диапазон спектра ДЭЯР.

Таблица 2.1. Основные характеристики формирователя импульсов.

Шаг (разрешение), нс	3,2
Длительность импульса, с	от 10^{-8} до 10^{-1}
Количество каналов	8
Количество импульсов в последовательности	от 0 до 8
Частота повторения, Гц	0,1; 0,5; 1; 5; ... 10000

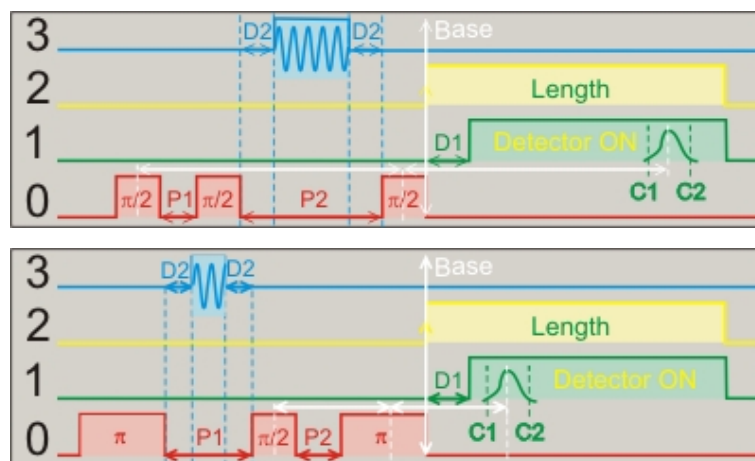


Рис. 2.8. (а) последовательность Мимса (б) последовательность Дэвиса.

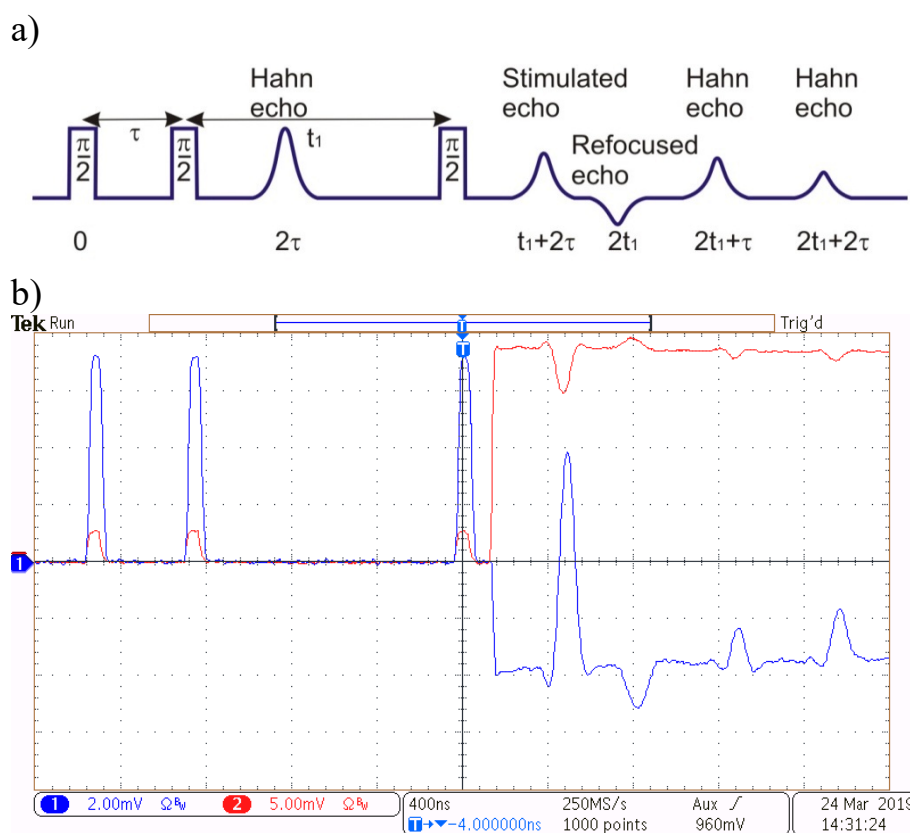


Рис. 2.9. (а) стандартная последовательность импульсов Мимса и сигналы электронного спинового эха; (б) снимок экрана осциллографа при подаче на образец последовательности Мимса.

На рис. 2.9,а схематически показана последовательность импульсов Мимса и последующие сигналы ЭСЭ: три эхо-сигнала Хана, стимулированное эхо и рефокусированное эхо [36, 37]. Для регистрации

сигналов ДЭЯР между вторым и третьим задающими импульсами на образец подается радиочастота. На рис. 2.9,b, приведен снимок экрана осциллографа в момент регистрации спинового эха с использованием трехимпульсной последовательности и сигналы электронного спинового эха. Видно соответствие всех регистрируемых сигналов электронного спинового эха теоретическим (рис. 2.9,a), кроме первого, когда приемник закрыт. Несмотря на это, небольшая часть мощности проходит на приемник и становятся видны задающие импульсы.

На настоящий момент ведется доработка спектрометра для регистрации сигналов ДЭЯР.

2.1.5 Оригинальное программное обеспечение

Для контроля за работой криомагнитной системы, управления работой спектрометра и регистрации спектров в разных режимах, автором была разработана оригинальная программа [B5]. На рис.2.10 показан интерфейс программы.

Поскольку криостат замкнутого цикла работает непрерывно в течение нескольких недель, а иногда и месяцев, программа управления также должна работать непрерывно, сопровождая весь рабочий цикл. Она отслеживает все основные параметры криостата (значения температур в нескольких важных контрольных точках, давление компрессора и системы VTІ (второго гелиевого контура), магнитное поле и ряд других параметров) и каждый час записывает данные в специальные файлы с расширением *.LOG.

Имеются две переключаемые графические панели: основная, используемая при регистрации спектров, и другая - для отображения вспомогательной информации о криостате.

На экране можно видеть одновременно до 100 спектров, упорядочивать их, масштабировать, нормировать и т.д., что очень удобно при регистрации ориентационной зависимости.

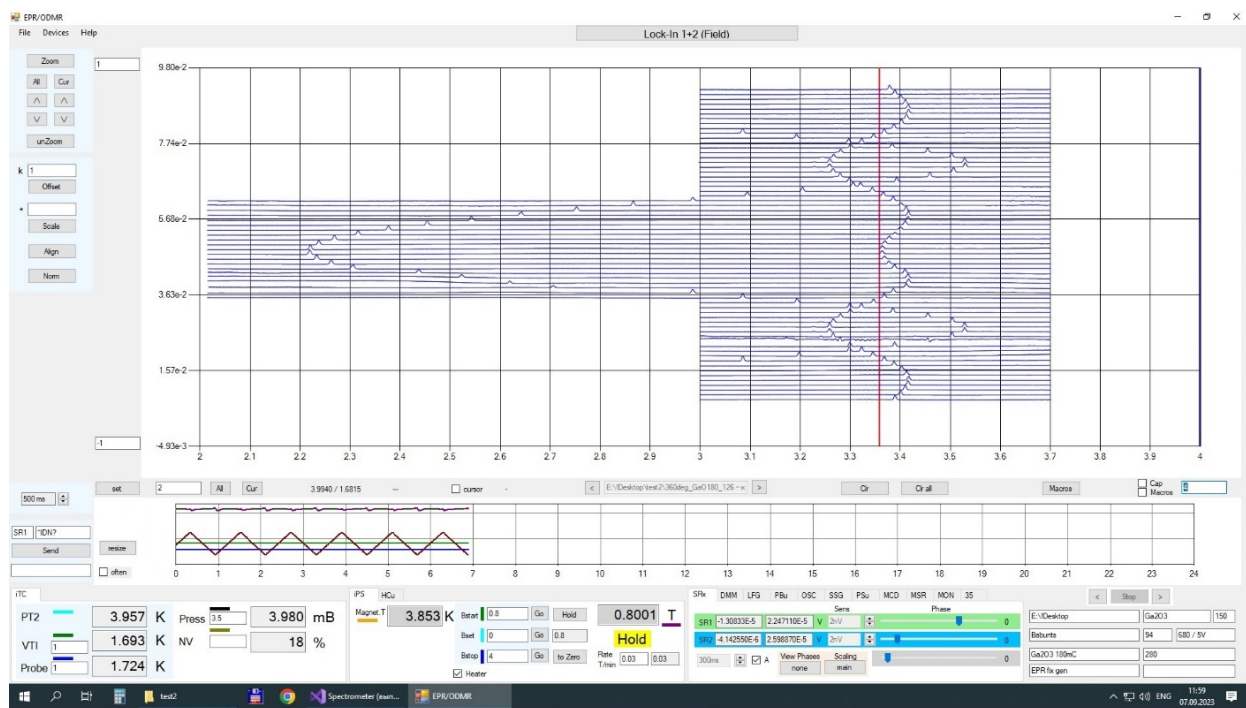


Рис. 2.10. Интерфейс рабочей программы во время записи ориентационной зависимости спектров ЭПР Cr^{3+} в кристалле $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Для контроля работы температурного контроллера и блока питания сверхпроводящего магнита в нижней части интерфейса выделены отдельные панели. Несколько переключаемых вкладок связаны с контрольно-измерительным оборудованием, таким как синхронные детекторы, низкочастотный генератор, формирователь импульсной последовательности, осциллограф, радиочастотный генератор, блок питания, монохроматор, шаговый двигатель безрезонаторной вставки, дополнительный контроллер для общего мониторинга за работой спектрометра. Панель справа служит для задания имен файлов и папок, а также ввода параметров устройств, не подключенных к компьютеру и комментариев.

К основным достоинствам программы можно отнести:

- удобный интерфейс;
- использование единой программы для всех частот и режимов;
- возможность отображать одновременно до 100 спектров;
- автоматическое сохранение рабочих файлов;
- простой и удобный ASCII формат файлов;
- круглосуточный мониторинг всех основных параметров спектрометра;
- программное автоматическое изменение чувствительности синхронных усилителей для расширения динамического диапазона.

При регистрации спектров в непрерывном режиме, как правило, применяется модуляционная методика с синхронным детектированием. Автоматическое переключение чувствительности синхронного детектора обеспечивает широкий динамический диапазон спектра ($D = 20\lg(U_{\max}/U_{\min}) > 120\text{dB}$) и увеличивает эффективное разрешение аналого-цифрового преобразователя до 40 бит [B2].

На рис. 2.11 приведен спектр ЭПР образца YAG:Gd,Ce, на котором при увеличении масштаба в 100 раз хорошо видны сигналы запрещенных переходов Gd^{3+} и достаточно слабые сигналы от неконтролируемой примеси Tb^{3+} . При этом основной сигнал Gd^{3+} записан без амплитудного ограничения. Отношение сигнал/шум представленного спектра составляет 10000.

Кроме того, программа позволяет изменять фазу регистрируемого сигнала, как во время регистрации спектра, так и по окончании записи.

Программа также позволяет:

- при помощи макросов (задающих алгоритм последовательности действий, включающих циклы) задавать набор команд для автоматической регистрации ориентационной и температурной зависимостей, что также становится возможным, с учетом применения безрезонаторной системы и возможности программной подстройки фаз и др.;

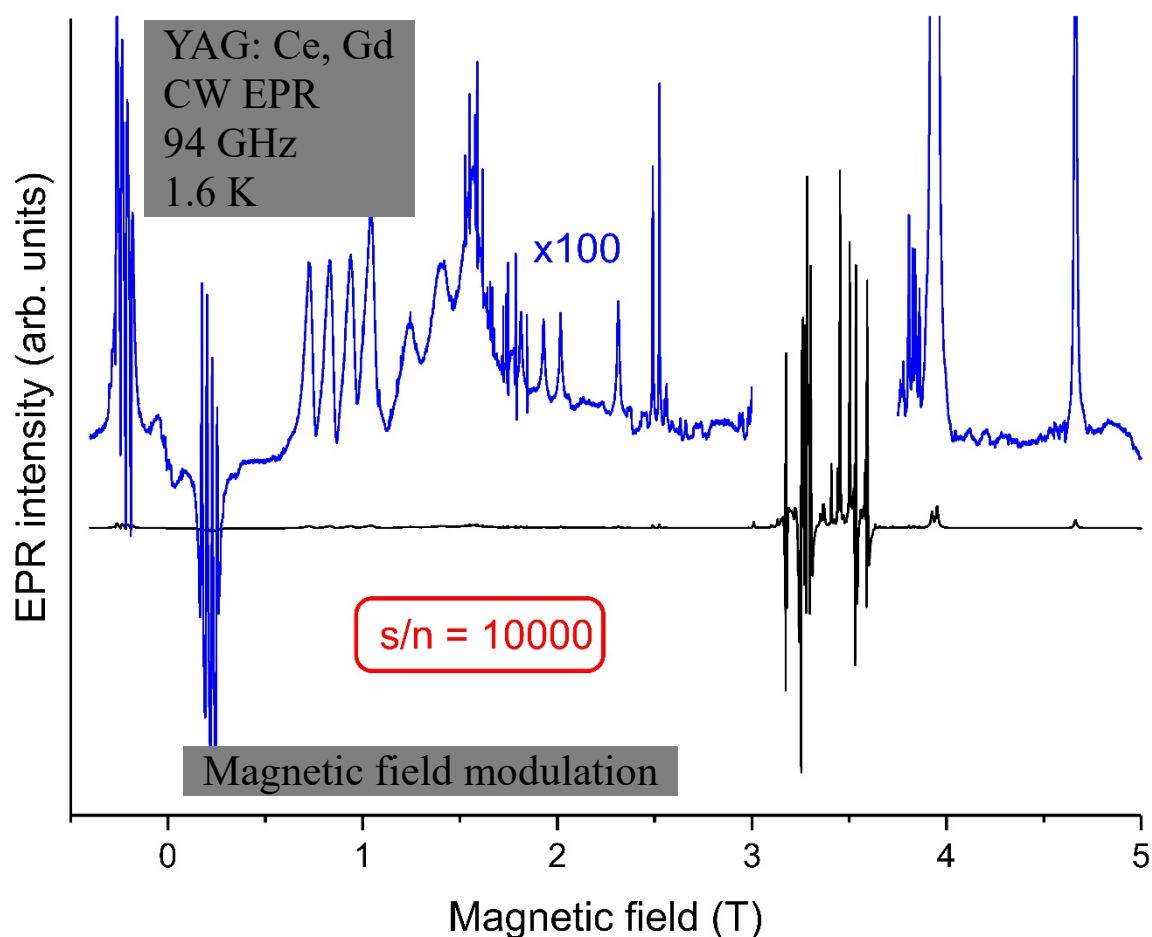


Рис. 2.11. Демонстрация большого динамического диапазона спектра ЭПР и показателя сигнал/шум на примере YAG:Gd,Ce.

- автоматически сохранять текущие параметры.

Устройство программы позволяет управлять спектрометром дистанционно. А настраиваемая отправка сообщений информирует оператора о возникновении нештатных ситуаций.

Для просмотра и предварительной обработки спектров была разработана специальная программа [B4]. Программа позволяет просматривать спектры и настраивать фазы сигналов.

2.1.6 Режимы регистрации спектров ЭПР/ОДМР

В спектрометре имеются следующие основные режимы: регистрация ЭПР в непрерывном и импульсном режимах, фотоиндуцированный ЭПР, ОДМР, регистрация антипересечения уровней. Регистрация двойного электронно-ядерного резонанса - в процессе разработки. Некоторые примеры зарегистрированных спектров приведены на рис. 2.12.

Кроме того, имеется возможность:

- модуляции поля при помощи модуляционных катушек, размещенных на микроволновой вставке;
- модуляции рабочей частоты, что увеличивает чувствительность при исследовании систем, для которых энергетические уровни слабо зависят от магнитного поля [В6];
- регистрации ОДМР на «низкой» частоте, например, на частоте 2,8 ГГц для NV-центров в алмазе;
- регистрации ОДМР без магнитного поля или в малых магнитных полях, например, для NV-центров в алмазе или центров в карбиде кремния;
- регистрации сигналов антипересечения уровней;
- регистрации сигналов при изменении температуры и многое другое.

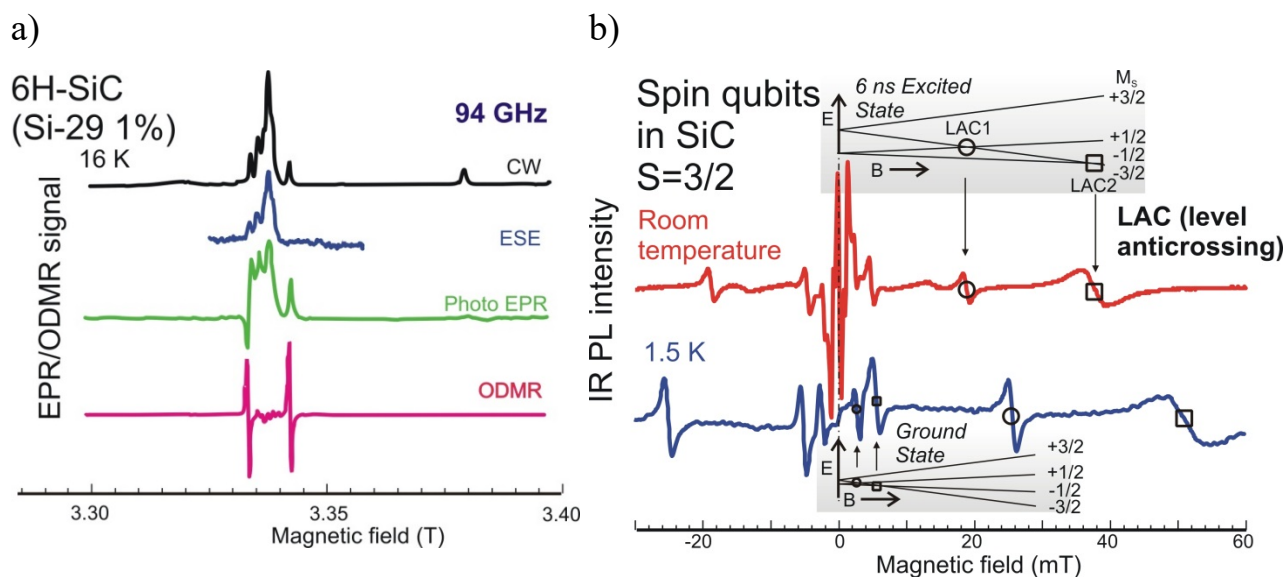


Рис. 2.12. Спектры магнитного резонанса в 6H-SiC: (a) ЭПР в непрерывном режиме (CW), в импульсном режиме (ESE), фотоиндуцированный ЭПР (photoinduced EPR), ОДМР (ODMR); (b) регистрация антипересечения уровней (LAC).

Основные характеристики спектрометра приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Основные характеристики высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра.

Режимы работы	Непрерывный или импульсный ЭПР, фотоиндуцированный ЭПР, ОДМР и регистрация антипересечения уровней, ДЭЯР (в разработке)
Микроволновая вставка (для шахты 30 мм)	Безрезонаторная или резонаторная
Основные особенности	Оптический канал, ориентационные зависимости в автоматическом режиме, модуляция магнитного поля или частоты

	СВЧ	
Криостат	Магнитооптический криостат замкнутого цикла	
Магнитное поле, Тл	от -7 до +7	
Скорость изменения поля, Тл/мин	0,136 – 0,002	
Температура образца, К	1,7 – 300	
Микроволновый мост	W	D
Генератор фиксированной частоты, ГГц	94	130
Генератор, управляемый напряжением, ГГц	94±0,25	130±0,25
Максимальная мощность в импульсном режиме, мВт	100	50
Максимальная мощность в непрерывном режиме, мВт	1	5
Максимальное ослабление аттенюатора, дБ	40	40
Длительность импульса, нс	10 – 100 000 000	
Шаг (разрешение), нс	3,2	
Частота повторения импульсов, Гц	0,1 – 10 000	
Количество каналов	8	

Общий вид высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР приведен на Рис 2.13.

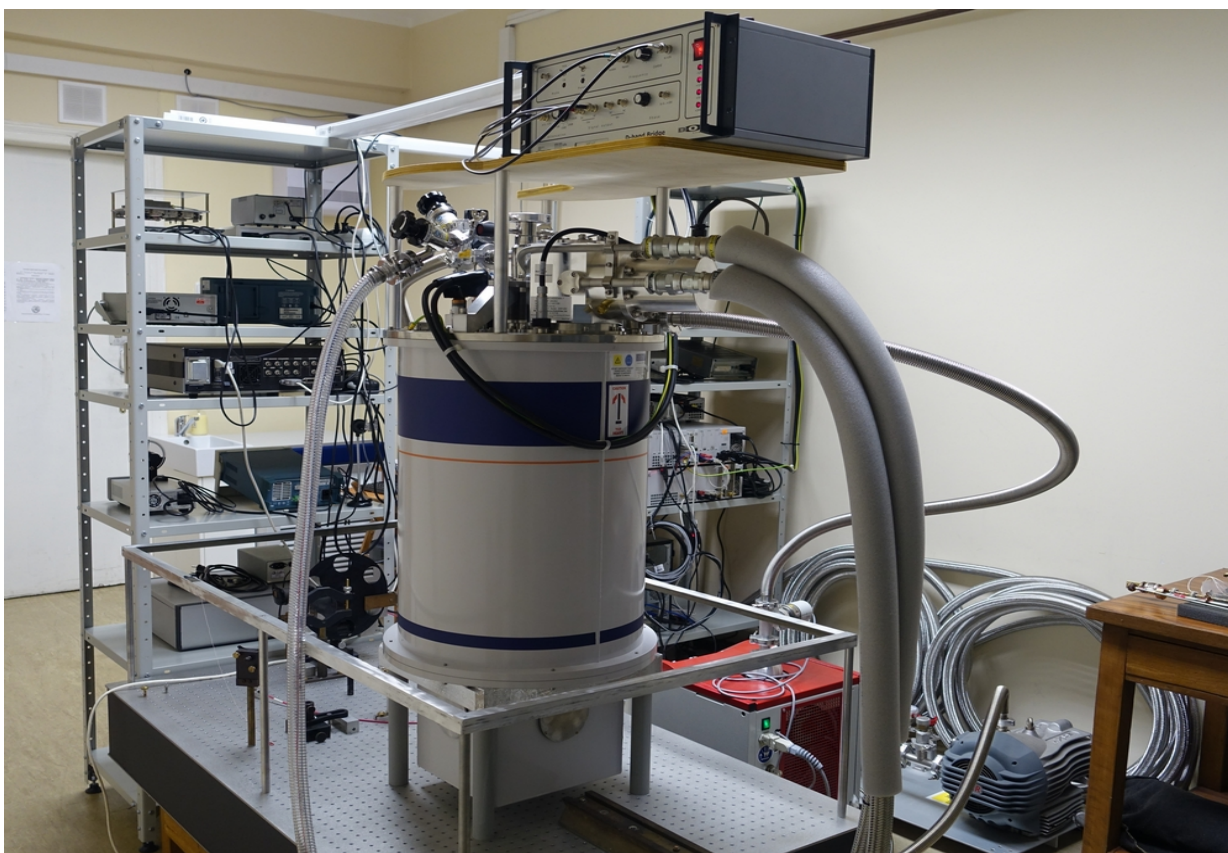


Рис. 2.13. Общий вид высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР.

2.2 Зондово-оптический спектрометр магнитного резонанса

Введение

В настоящее время большой интерес представляют центры окраски в алмазе и центров окраски в карбиде кремния. Исследования этих центров можно проводить при комнатной температуре в нулевом магнитном поле или в малых магнитных полях и даже без приложения микроволновой мощности. При этом, для получения хорошего показателя сигнал/шум в спектре ОДМР нужна высокая плотность оптической накачки, а для ряда применений требуется высокое пространственное разрешение

Для исследования таких систем был разработан зондово-оптический спектрометр магнитного резонанса, построенный на базе Зондовой НаноЛаборатории «Интегра Спектра» фирмы НТ-МДТ. Основными узлами спектрометра являются:

- инвертированный оптический микроскоп;
- сканирующее основание с ручным и пьезо-позиционированием;
- измерительный АСМ модуль;
- Рамановский спектрометр;
- сменные детекторы (ПЗС-камера, модуль ЛФД);
- сменные лазеры (532 и 473 нм);
- система управления и регистрации, включающая контролеры, компьютер и программное обеспечение.

Для регистрации сигнала ОДМР, используются следующие элементы:

- СВЧ тракт (до 4 ГГц), состоящий из генератора, аттенюатора, согласованной нагрузки, излучающей антенны;
- Фотоприемник (ФЭУ Hamamatsu R6356-06);
- Синхронный детектор;

- Модуль магнитного поля, включающий в себя электромагнит и блок питания (диапазон магнитных полей: от 0 до 100 Гс).

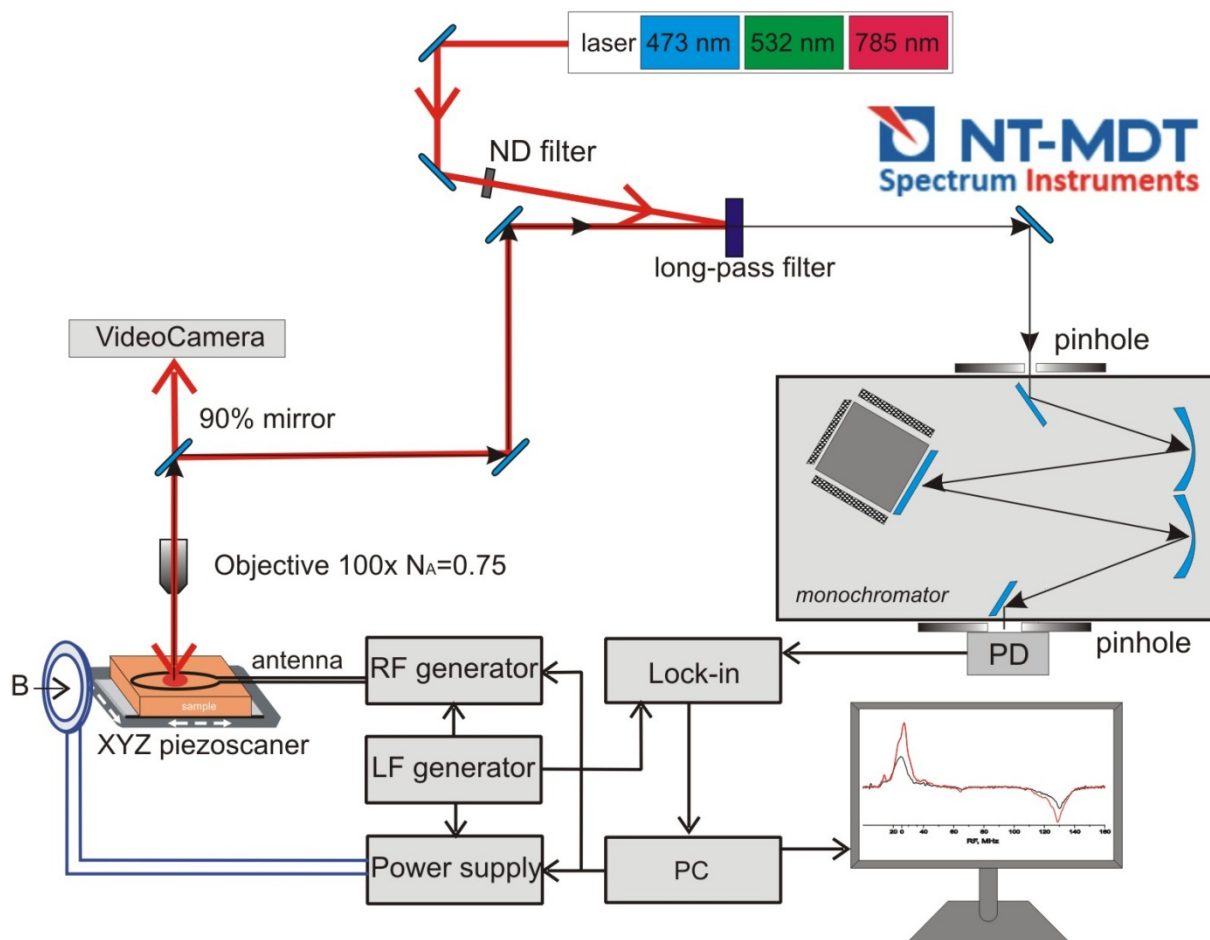


Рис.2.13. Упрощенная блок-схема ОДМР спектрометра на базе АСМ микроскопа от НТ-МДТ. СВЧ-мощность на излучающую антенну подается с генератора, развертка магнитного поля осуществляется электромагнитом и управляемым блоком питания, низкочастотный генератор модулирует СВЧ мощность или магнитное поле для последующего синхронного детектирования сигнала с фотоприемника.

Конфокальный модуль позволяет регистрировать оптические спектры с предельно высоким пространственным разрешением ≈ 250 нм на длине волны возбуждения 532 нм.

Оптическая система накачки включает в себя лазер длиной волны 532 нм мощностью 10 мВт или длиной волны 473 нм и мощностью 50 мВт,

систему фокусировки на образец, нейтральный фильтр для плавной регулировки мощности накачки с возможностью ослабления мощности на 3 порядка. Оптическая система канала люминесценции состоит из фильтра, отсекающего лазерное излучение, монохроматора, зеркал и затворов.

Система позиционирования и сканирования позволяет производить сканирование области 125x125x50 мкм. Сканирование осуществляется с помощью пьезоподвижек (Рис. 2.14). Разрешение сканирования ограничивается пятном фокусировки лазерного излучения и определяется используемым объективом, вплоть до 0,3 мкм для иммерсионного объектива.

В спектрометре установлены 4 дифракционные решетки: 150, 600, 1800 и 2400 штрихов/мм, что позволяет изменять разрешение регистрируемого сигнала на приборе с зарядовой связью (ПЗС).

Для регистрации спектров ОДМР в непрерывном режиме используется ФЭУ, выход которого подключается к синхронному детектору. Используется модуляция СВЧ мощности или магнитного поля.

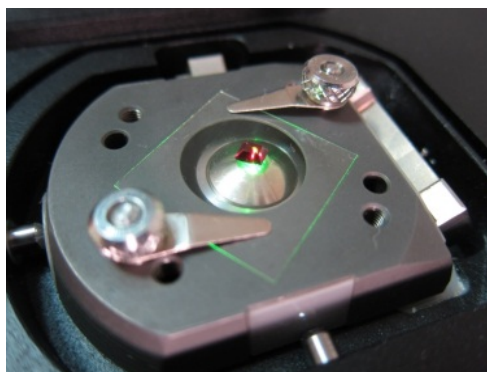


Рис. 2.14. Монокристалл алмаза на столе микроскопа (без СВЧ антенны).

Микроволновая мощность на образец подается с радиочастотного генератора SG384 от Staford Research Systems или управляемого твердотельного СВЧ генератора производства компании ООО «ДОК». Генератор ООО «ДОК» позволяет управлять частотой. Специально разработанный контроллер подает напряжение на управляемый генератор,

изменяя его частоту. Регистрировать спектры можно, сканируя магнитное поле при фиксированной частоте или изменяя частоту при фиксированном магнитном поле.

СВЧ-мощность подается на образец с помощью излучающей антенны. Конструкция антенны выбирается в зависимости от эксперимента: тонкая проволока с согласованной нагрузкой (образец располагается в непосредственной близости от антенны - проволоки), двухвитковая антенна диаметром 6,2 мм или планарная антенна (рис.2.15) [38]

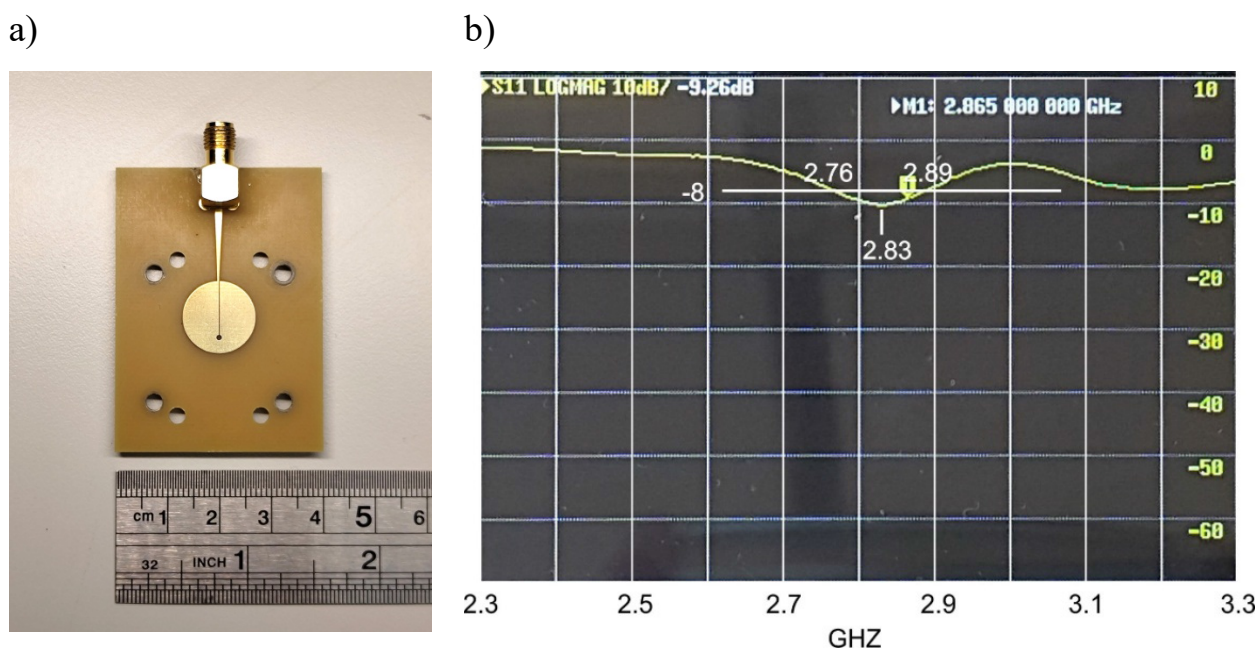


Рис. 2.15. (а) Планарная СВЧ антенна на частоту 2,8 ГГц для регистрации ОДМР NV-центров в алмазе. (b) Характеристики S11 антенны (обратные потери). Уровень согласования установлен -8 dB. Минимум значения S11, равный 2,83 ГГц (частота резонанса NV-центров в нулевом поле), соответствует резонансной частоте антенны - максимуму согласования.

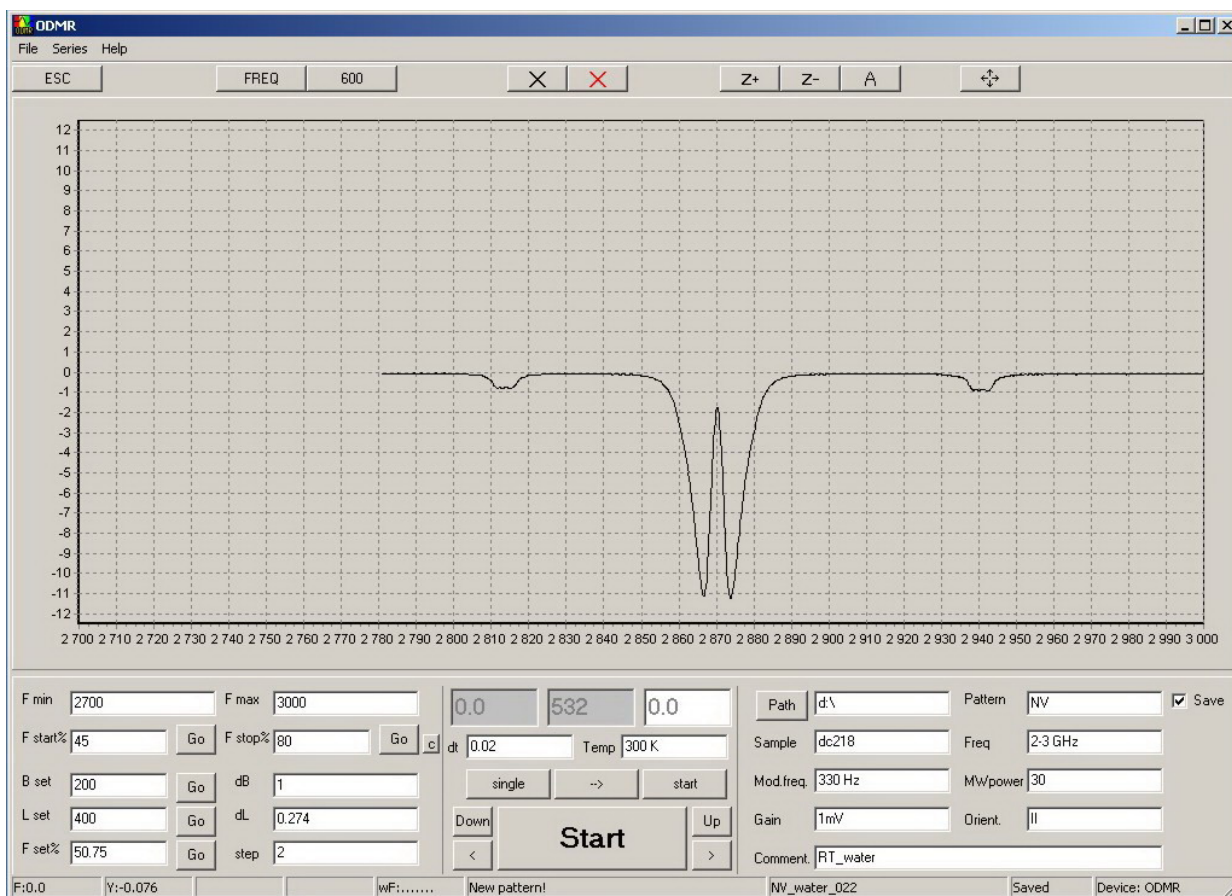
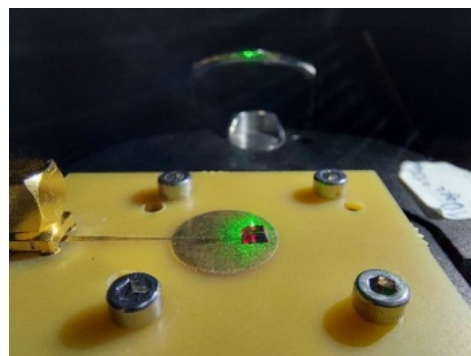
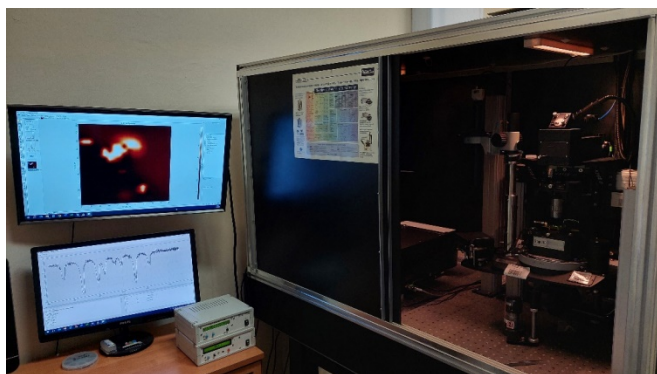


Рис. 2.16. Вариант интерфейса программы ОДМР, работающей совместно с конфокальным микроскопом.

Зондово-оптический спектрометр позволяет регистрировать спектры комбинационного рассеяния света (КРС), люминесценции и ОДМР с разверткой магнитного поля, СВЧ-частоты, температуры. Вид интерфейса управляющей программы, разработанной автором, представлен на рис. 2.16.

Было изготовлено два спектрометра – для работы в видимом диапазоне (оптимизированный для исследований NV-центров в алмазе) и для работы в ближнем ИК диапазоне (для исследований центров окраски в карбиде кремния). На рис 2.17 представлены фотографии двух ОДМР спектрометров на базе АСМ микроскопа от НТ-МДТ. Сверху: спектрометр с лазерами 532 и 473 нм, с АСМ модулем, внизу, аналогичный спектрометр с лазером 785 нм, настроенный для работы в ближнем ИК диапазоне.

a)



b)

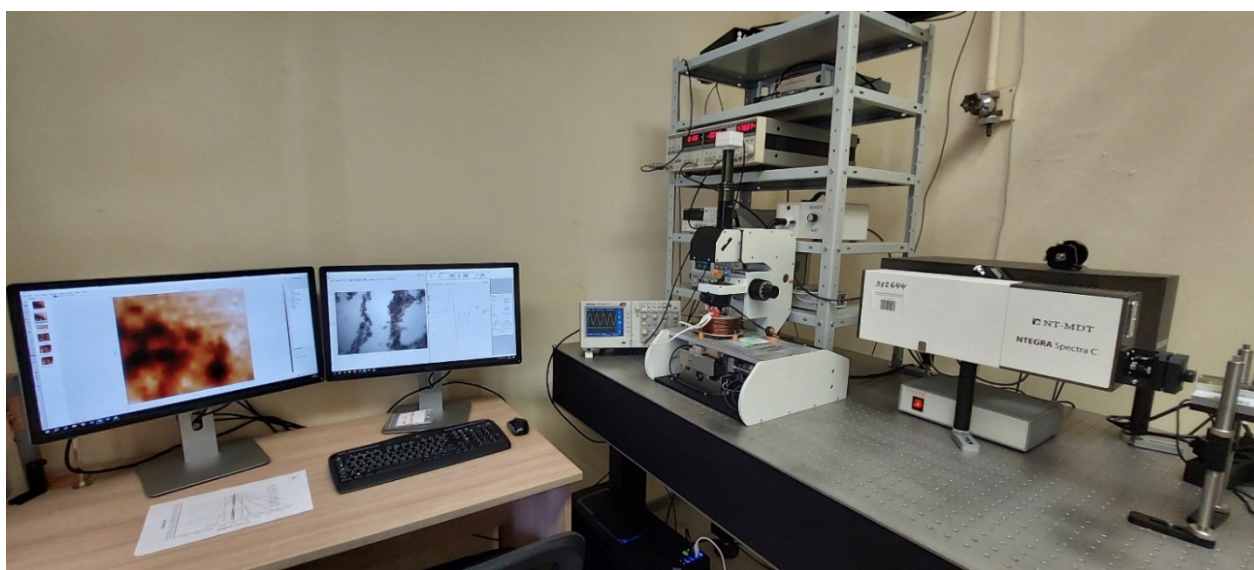


Рис. 2.17. Общий вид сканирующих спектрометров ОДМР на базе конфокального микроскопа: (а) с лазерами 473 и 532 нм и АСМ модулем (b) с лазером 785 нм.

На Рис. 2.18 показаны карты сигнала ОДМР NV^- -центров в алмазе, полученные при сканировании по поверхности и глубине [39]. Заметно различие между картами ОДМР и ФЛ образца. Дефекты могут быть по-разному распределены в объеме и на поверхности. Образец монокристалла алмаза был облучен протонами с энергией 2.5 МэВ и плотностью облучения 10^{17} см^{-2} . В результате NV -дефекты оказались сосредоточены в поверхностном слое (по технологическим данным около 5 мкм). На рис. 2.19

показаны аналогичные карты ФЛ и ОДМР, зарегистрированные в природном, пластически деформированном алмазе. На рис. 2.20 представлены изображения детонационных наноалмазов и спектры ФЛ при комнатной и температуре и при 2 К.

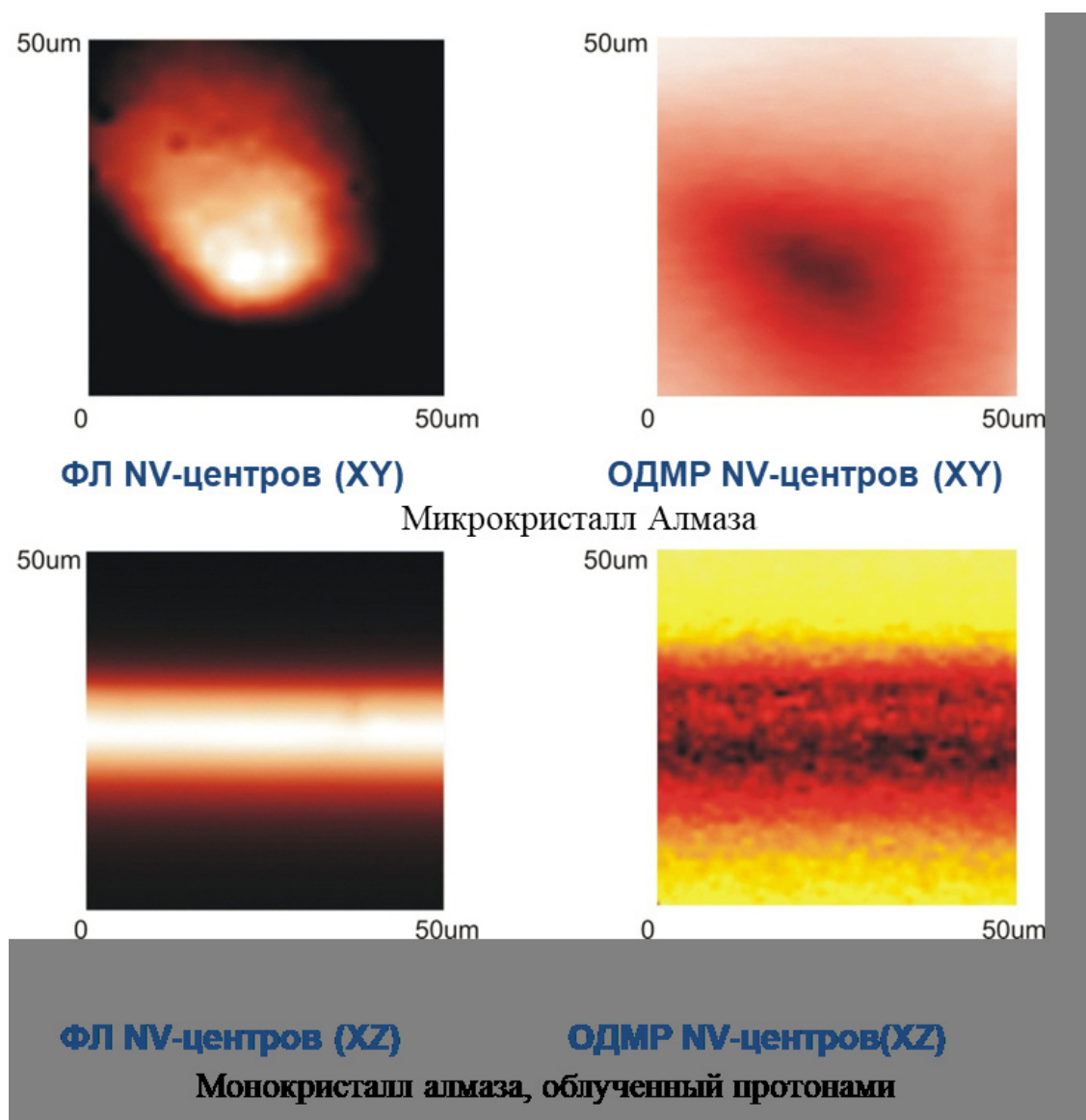


Рис. 2.18. (а) Карта фотолюминесценции и ОДМР от поверхности образца. (б) Карта люминесценции и ОДМР от глубины образца.

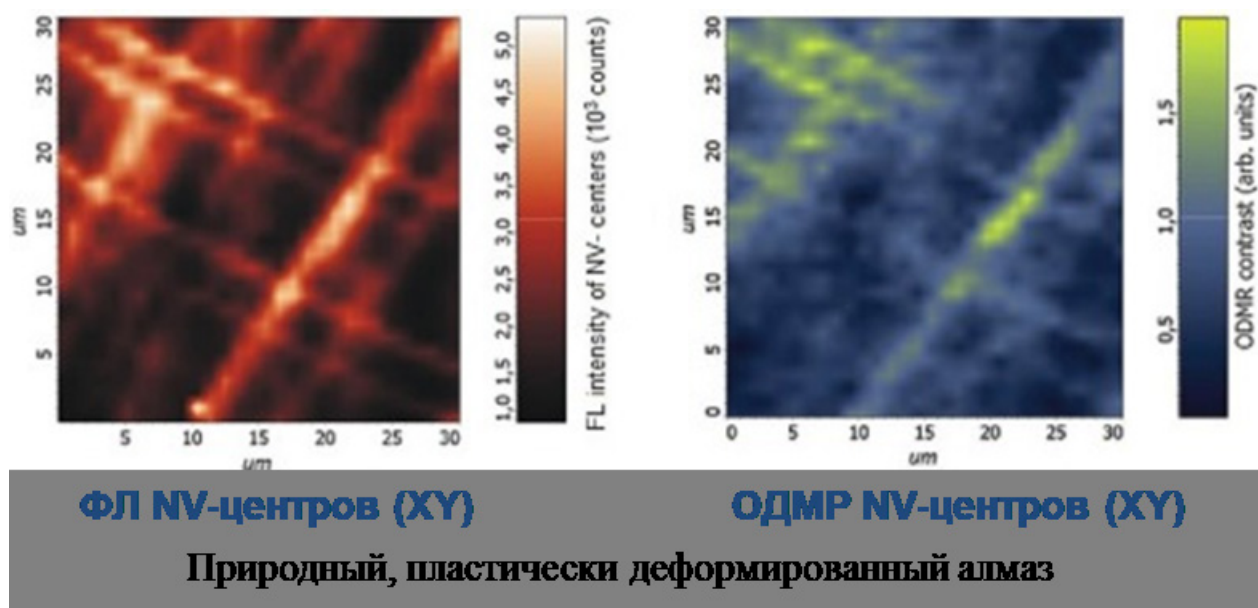


Рис. 2.19. Карта ФЛ (слева) и ОДМР NV-дефектов в образце природного пластически деформированного алмаза.

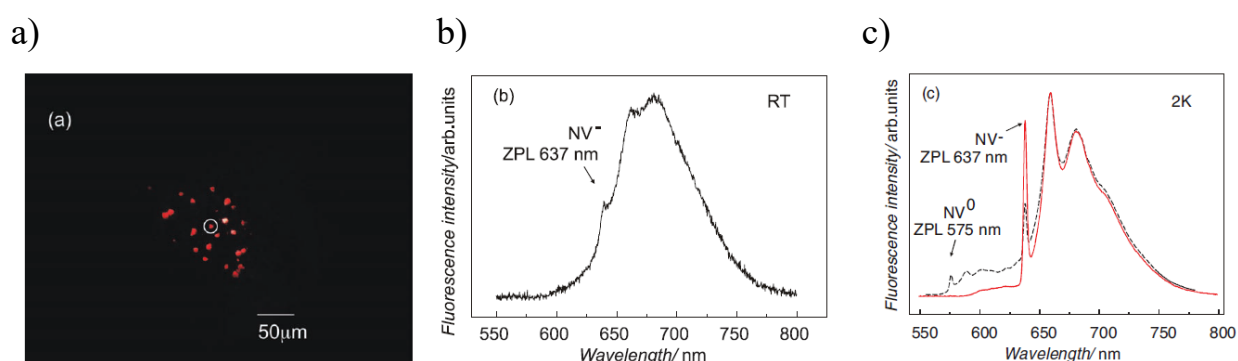


Рис. 2.20. Характеризация кластеров, полученных при спекании порошка детонационных наноалмазов. (а) Изображение получено с помощью оптического микроскопа при подсветке лазером длиной волны 532 нм и зарегистрировано с использованием светофильтра с граничной длиной волны 600 нм, (b) ФЛ одиночного кластера, содержащего NV-центры, при комнатной температуре. (с) ФЛ при температуре 2 К одиночного спеченного кластера детонационных наноалмазов (красная линия), содержащего NV и коммерческого алмаза, полученного методом НРНТ и облученного электронами (концентрация NV-центров 10 ppm) - черная линия.

Лазерный луч можно точно сфокусировать на иглу кантилевера, что позволяет одновременно исследовать микро- или нанокристаллы с помощью АСМ, спектроскопии КРС, фотолюминесценции и ОДМР с высоким пространственным разрешением.

Карты и спектры, показанные на рис.2.18 - 2.21 представлены для демонстрации возможностей спектрометра.

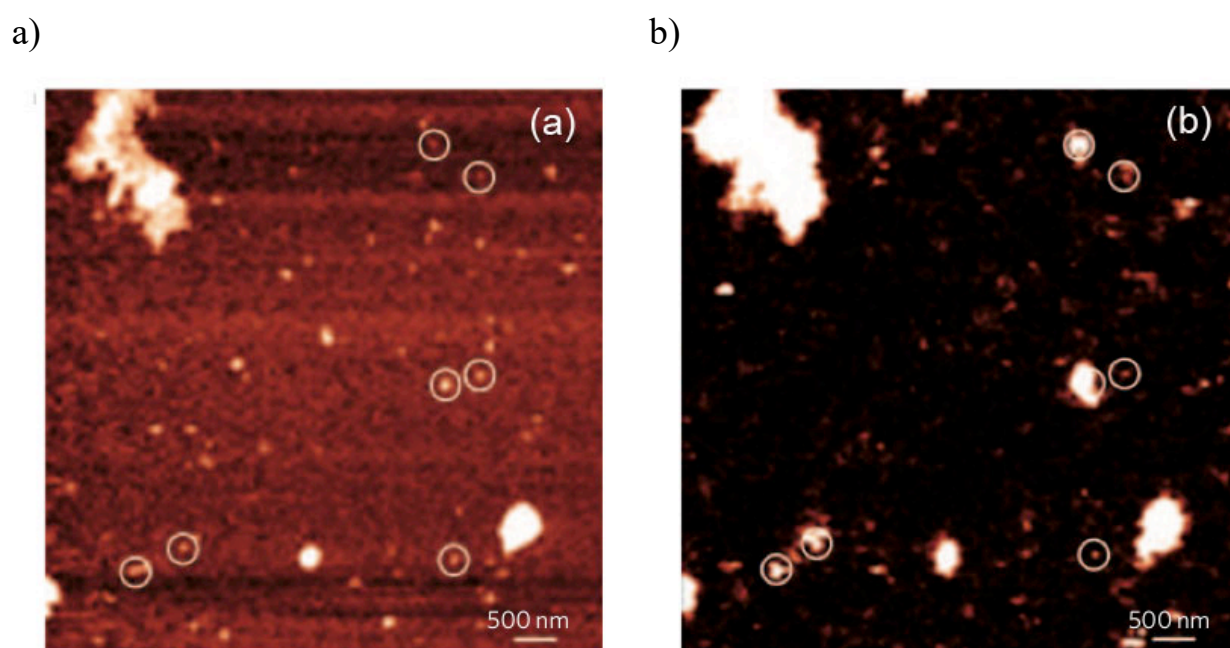


Рис. 2.21. (a) рельеф поверхности стекла с нанесенными наночастицами алмаза, полученный на АСМ и (b) карта ФЛ алмазных нанокристаллов той же области.

Основные характеристики зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Основные характеристики зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса.

Режимы работы	ФЛ, КРС, АСМ, непрерывный и импульсный ОДМР, регистрация антипересечения уровней
Источник оптического возбуждения (лазер), нм	473; 532; 780
Диапазон пространственного сканирования, мкм	125x125x50
Диапазон частот (в зависимости от применяемого генератора), ГГц	2,1-3,1 или 0,00095 - 4,050
Магнитное поле, Гс	0 - 100
Температура образца, К	300

2.3 Стенд ОДМР для исследования ансамблей NV-центров в алмазных пластинах

Еще один спектрометр - стенд ОДМР для контроля за созданием NV-центров в алмазных пластинах и исследования их свойств был разработан и изготовлен в рамках президентской программы «Российская Арктика» для индустриального заказчика АО «АГД Даймондс» при участии «Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова». Спектрометр работает в непрерывном режиме с возможностью регистрации карт ФЛ и ОДМР с микронным разрешением, а также в импульсном режиме (регистрация осцилляций Раби, биений Рамзи, измерения времен релаксаций). Стенд полностью автоматизирован, предусмотрено дистанционное управление и контроль, возможны измерения в магнитном поле. В отличие от зондово-оптических спектрометров, стенд позволяет исследовать образцы существенно больших размеров, вплоть до 25х25 мм [А4].

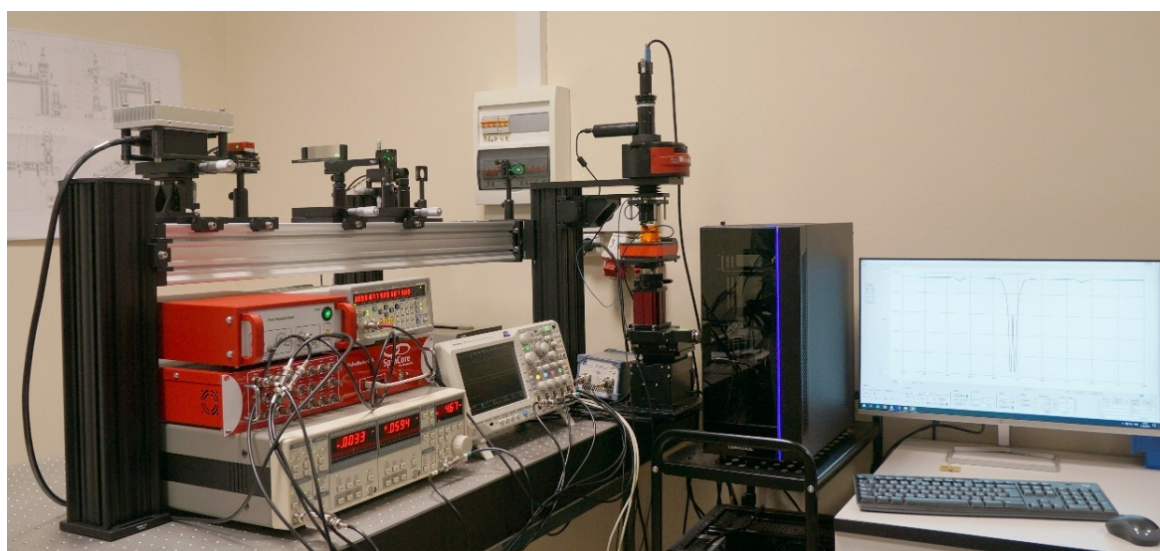


Рис. 2.22. Внешний вид стенда ОДМР для контроля за созданием и исследования свойств NV-центров в алмазных пластинах

На рис. 2.22 представлен общий вид стенда, а на рис 2.23 показаны спектры ОДМР NV-центров в магнитном поле и пример осцилляций Раби. На рис. 2.24 представлены карты распределения интенсивности ФЛ и ОДМР NV-центров в зональной пластине алмаза.

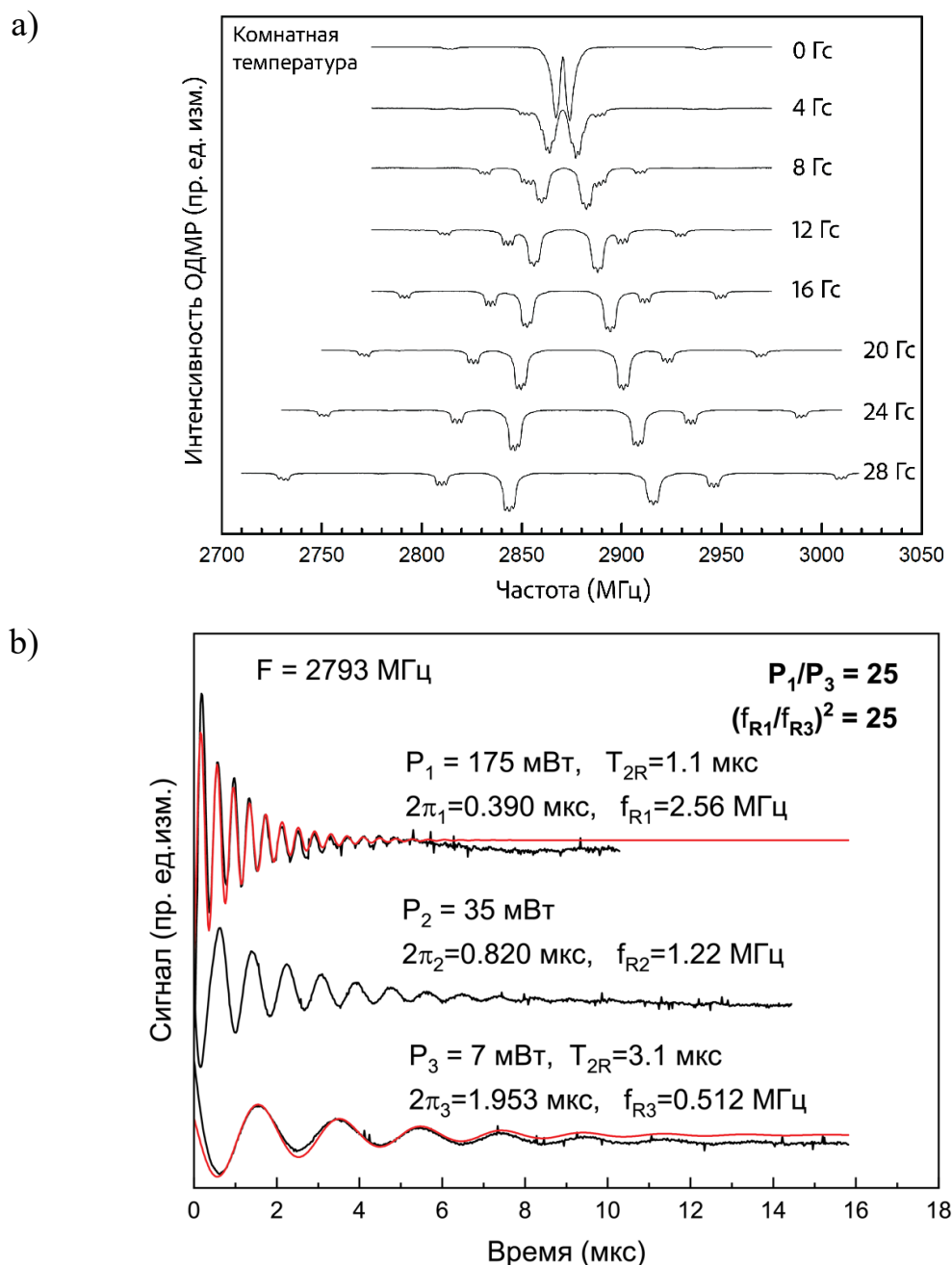


Рис. 2.23. (a) Спектры ОДМР NV-центров в кристалле алмаза в фиксированных магнитных полях и (b) осцилляции Раби, зарегистрированные при разных мощностях СВЧ импульса. Красными линиями представлены результаты моделирования.

Стенд позволяет определять локальные напряжения и деформации, когерентные свойства NV-центров, локальные концентрации доноров азота с субмиллиметровым пространственным разрешением путем использования NV-центров в качестве квантовых сенсоров атомарных размеров.

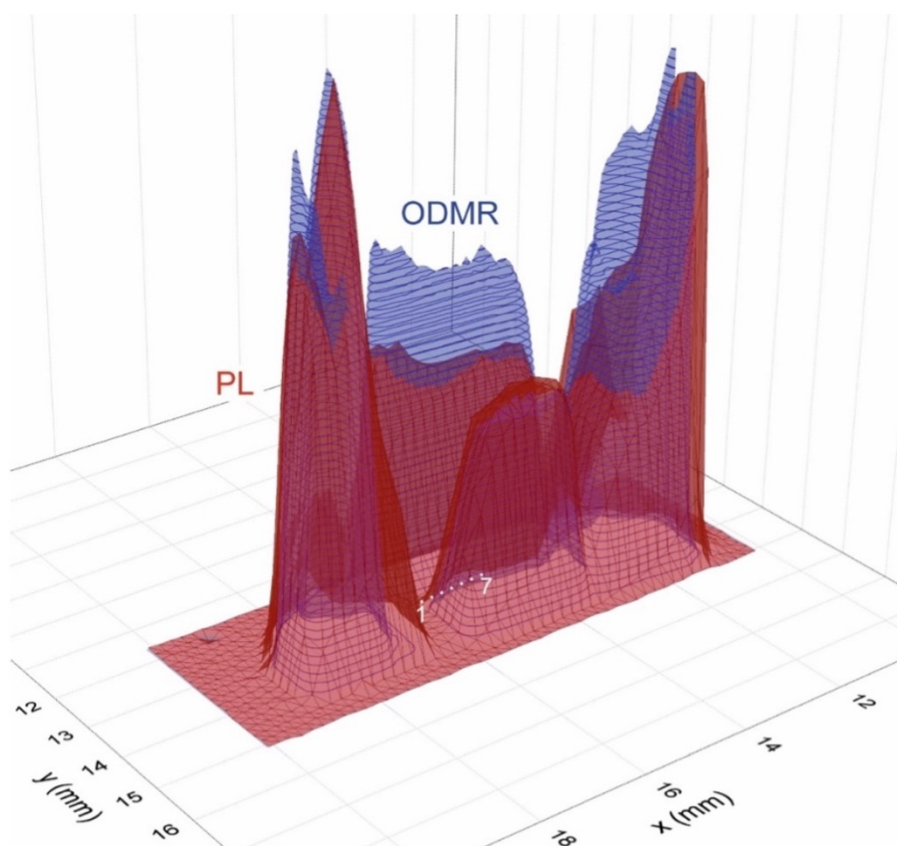
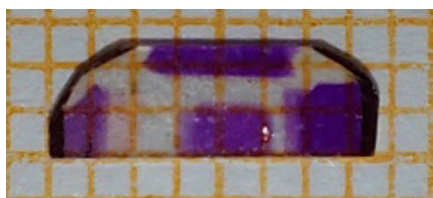


Рис. 2.24. Карты распределения интенсивности ФЛ и ОДМР NV-центров в зональной пластине алмаза (сверху)

Выводы к главе 2

Разработан и изготовлен приборный комплекс, состоящий из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра, работающего на частотах 94 и 130 ГГц в непрерывном и импульсном режимах в широком диапазоне температур и магнитных полей и конфокального ОДМР спектрометра с возможностью регистрации спектров ФЛ, КРС и ОДМР.

Совмещение в одном приборе высокого пространственного разрешения сканирующей конфокальной микроскопии с методами магнитной резонансной спектроскопии позволяет получать информацию о спиново-оптических свойствах исследуемых объектов в локальном объеме вещества субмикронных размеров.

3. Высоочастотная ЭПР спектроскопия некрамерсовых ионов

Для парамагнитных центров с целочисленным спином, так называемых некрамерсовых центров, вырождение энергетических уровней в нулевом магнитном поле может быть полностью снято за счет взаимодействия с кристаллическим полем. Такое расщепление уровней достигает десятков и даже сотен гигагерц. Для изучения некрамерсовых центров методом ЭПР требуется высокая рабочая частота спектрометра, превосходящая нуль-полевое расщепление уровней, поэтому исследование многих некрамерсовых центров с помощью стандартных ЭПР-спектрометров X- и Q-диапазонов оказывается невозможным.

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), легированные примесями редкоземельных металлов, служат отличной основой для твердотельных систем квантовой обработки информации [13-15].

Элементарная ячейка граната состоит из 160 атомов. Иттрий находится в додекаэдрическом узле решетки в окружении кислородных ионов, а атомы алюминия - в октаэдрическом или тетраэдрическом узлах. Легирование ИАГ сильно меняет свойства кристаллов.

Гранаты, легированные церием, перспективны в качестве эффективных сцинтилляторов, которые находят применение в ядерной физике, медицинской томографии и прочих приложениях [13-15].

Внутрицентровые переходы $5d-4f$ ионов Ce^{3+} в гранатах являются источником широкополосного (500-650 нм) излучения с квантовым выходом порядка единицы. Гранаты, легированные церием, обладают хорошими световодными свойствами, что позволяет создать однокристалльную фотонную сеть. Эта система идеально подходит для преобразования люминесценции синих светодиодов [11, 12].

Сильное сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами алюминия открывает возможность использования электронных спинов церия в качестве

интерфейса между оптическим излучением и долговременной памятью на системе ядерных спинов. Проводилось исследование двойного электронно-ядерного резонанса, детектируемого по электронному спиновому эху (ЭСЭ) в керамиках YAG:Ce [40].

Оксид галлия в β -фазе представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 4,7 эВ. Он привлекает все большее внимание благодаря перспективам применения от силовой электроники до солнечно-слепых УФ-детекторов, а также других критически важных приложений (подробный обзор см. в [4-6]. В настоящее время коммерчески доступны как объемные монокристаллы β -Ga₂O₃ [7], так и эпитаксиальные слои с контролируемыми электронными свойствами.

Ионы переходных металлов могут быть намеренно или непреднамеренно введены в кристалл в процессе выращивания из-за их присутствия в исходных материалах, и эти примеси в значительной степени определяют электрические и оптические свойства кристалла. Переходные металлы имеют тенденцию образовывать глубокие уровни в широкозонных полупроводниках, ограничивая их электропроводность, и эти примеси (особенно, железо) в настоящее время используются для получения полуизолирующих материалов.

Одним из необходимых требований к устройствам на основе карбида кремния, работающих на микроволновых частотах, является использование кристаллов с высоким удельным сопротивлением, т. е. с полуизолирующими свойствами. Однако создание высокоомных подложек SiC, которые используются при выращивании кристаллов SiC с заданными свойствами сублимационным сэндвич методом, затруднено из-за присутствия остаточных примесей. В результате большая часть выращенных кристаллов SiC является проводящей из-за загрязнений либо донорами азота, либо акцепторами бора.

Легирование SiC ванадием является одним из основных методов получения полуизолирующих подложек, необходимых для СВЧ-устройств большой мощности [41-48]. Установлено, что ванадий замещает кремний в решетке SiC в одном из трех зарядовых состояний: $V^{3+}(3d^2)$, $V^{4+}(3d^1)$ и $V^{5+}(3d^0)$. Поскольку нейтральное состояние представляет собой V^{4+} , ванадий является амфотерной примесью в SiC, выступая в качестве донора $V^{4+/5+}$ или акцептора $V^{3+/4+}$, в зависимости от положения уровня Ферми. В работе [43] были обнаружены спектры ЭПР ванадия в SiC, а также идентифицировано его зарядовое состояние и получена информация о положении уровня Ферми. Были идентифицированы узкие бесфононные линии в спектрах поглощения и фотолюминесценции и показано, что энергетические уровни ванадия лежат глубоко в запрещенной зоне кристалла [44-46], что и обуславливает его полуизолирующие свойства.

3.1 Некрамерсовы ионы железа в кристаллах β -Ga₂O₃

Железо и хром являются наиболее распространенными примесями переходных элементов, спектры ЭПР которых были подробно исследованы. Примеси железа, а также хрома, обычно замещают Ga³⁺ в решетке β -Ga₂O₃ в виде ионов Fe³⁺ и Cr³⁺. На сегодняшний день спектры ЭПР ионов Cr³⁺ и Fe³⁺ в β -Ga₂O₃ хорошо изучены [9, 10, 49-56]. Однако недавние публикации предполагают возможность нахождения этих ионов и в других зарядовых состояниях, таких как Fe²⁺, Fe⁴⁺ и Cr²⁺ [50, 51, 54]. Ионы с четными значениями заряда в спектрах ЭПР до сих пор непосредственно не наблюдались. Но их образование было косвенно определено из изменения сигнала Fe³⁺ при облучении кристалла светом в запрещенной зоне [50, 54]. Кроме того, в [51] наблюдалась изменения оптических спектров и спектров ЭПР при компенсации образцов *n*-типа с помощью акцептороподобных дефектов, которые вызывают понижение энергии уровня Ферми. Положение уровня Ферми является одним из ключевых параметров, определяющих заряд переходного элемента и его спиновые состояния.

Ионы Fe с четным зарядом, Fe²⁺ и Fe⁴⁺, имеют целое значение спина ($S = 2$) и являются некрамерсовыми ионами. Ожидается, что в кристалле с низкой симметрией, таком как β -Ga₂O₃, эти целочисленные состояния будут расщепляться сильным кристаллическим полем, что делает маловероятным их наблюдение в спектрах ЭПР стандартными спектрометрами X-диапазона [54].

Исследуемые образцы

Исследовались непреднамеренно легированные объемные подложки β -Ga₂O₃, приобретенные у компании Novel Crystal Technology Inc. [7]. Среди примесных элементов, определенных методом ВИМС в этих подложках,

были обнаружены хром и железо с довольно близкими концентрациями в диапазоне 0,27 - 0,31 ppm и 0,24 - 0,81 ppm, соответственно.

Исследуемые образцы обладали проводимостью *n*-типа с концентрацией свободных носителей около $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Чтобы уменьшить концентрацию носителей заряда и сдвинуть уровень Ферми вниз, образцы были облучены электронами высокой энергии. В предыдущих исследованиях было установлено, что такое облучение приводит к образованию точечных дефектов, преимущественно вакансий галлия, которые действуют как акцептороподобные примеси в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и компенсируют мелкие доноры, изначально присутствующие в образцах *n*-типа [51]. Облучение электронами с энергией 2,5 МэВ проводилось на электростатическом ускорителе SIRIUS Pelletron NEC, в Лаборатории твердых излучений (LSI) Политехнической школы в Палезо (Франция). Глубина проникновения электронов с энергией 2,5 МэВ в Ga_2O_3 составляет порядка 1 см. Она значительно превышает толщину образцов в 650 мкм, что обеспечивает равномерное распределение индуцированных дефектов.

Спектры ЭПР в непрерывном режиме

На рис. 3.1.1 показаны спектры ЭПР в непрерывном режиме, измеренные на частоте 94 ГГц для трех образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: #1 (необлученного), #2 (облученного с дозой $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) и #3 (облученного с дозой $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при температуре 2 К в магнитном поле, ориентированном вдоль направления [010]. Размер образцов составлял $2 \times 2 \times 0.65 \text{ мм}^3$. Наблюдаются сильно насыщенные спектры ЭПР, состоящие из нескольких линий. Как видно на рис. 3.1.1, облучение электронами с высокой энергией вызывает значительные изменения спектров ЭПР образцов оксида галлия.

В необлученном кристалле (образец #1), в дополнение к линиям ЭПР ионов Cr^{3+} и мелких доноров, которые обычно наблюдаются в непреднамеренно легированных образцах *n*-типа [57], зарегистрирована

линия в области низких полей 0,16 Тл с сильной анизотропией. На рис. 3.1.1 эта анизотропия подчеркнута дополнительными сигналами ЭПР, записанными при $\theta = 75^\circ$, после поворота вокруг оси [102].

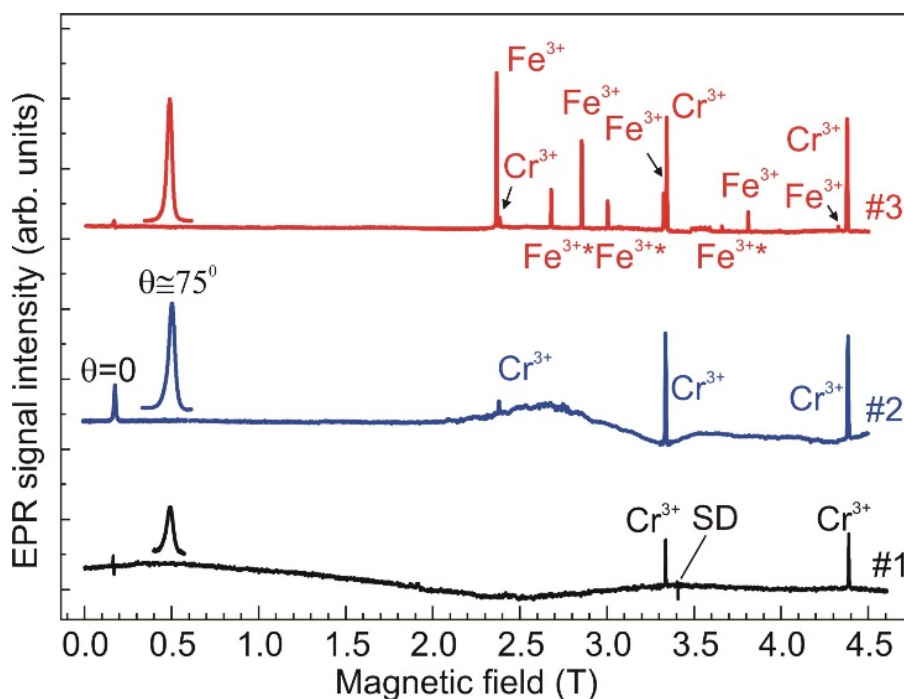


Рис.3.1.1. Спектры ЭПР образцов β -Ga₂O₃ #1, #2 и #3, измеренные на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме в магнитном поле, ориентированном вдоль оси кристалла [010] ($\theta = 0^\circ$). Низкопольные сигналы ЭПР показаны также для ориентации кристалла $\theta = 75^\circ$ (вращение вокруг оси [102]); сигналы железа Fe³⁺ в тетраэдрических положениях отмечены звездочкой (Fe^{3+*}).

В образце #2, при промежуточной дозе облучения электронами с высокой энергией, линия мелких доноров исчезает. Это хорошо согласуется с предыдущим наблюдением - при таких дозах электроны проводимости полностью удаляются из зоны проводимости [51].

В образце #3, подвергнутом наибольшей дозе облучения, в области высоких полей появляется серия сильных линий ЭПР, которые были

приписаны ионам Fe^{3+} со спином $5/2$. Наблюдаются сигналы ЭПР ионов Fe^{3+} как в октаэдрических положениях, так и в тетраэдрических положениях, причем последние на рис. 3.1.1 отмечены звездочкой (Fe^{3+*}). Спектр ЭПР также содержит ряд более слабых линий других примесных ионов и дефектов решетки [58-62].

Низкопольная линия, наблюдаемая во всех образцах, относится к ионам с целым спином $S = 2$, т.е. к так называемым некрамерсовым ионам с гигантским расщеплением тонкой структуры. Параметр расщепления тонкой структуры D для этих центров составляет около 100 ГГц.

На рис. 3.1.2,а и 3.1.2,б показаны ориентационные зависимости линии центров с $S = 2$, измеренные при вращении образца в магнитном поле вокруг двух разных осей. Рис. 3.1.2,а соответствует вращению вокруг оси [102]. В перпендикулярной ориентации сигнал перемещается в поле 1,12 Тл. Аналогичные ориентационные зависимости для сигналов с $S = 2$ были также зарегистрированы в образцах #1 и #2.

Совершенно иная ситуация возникает при вращении образца вокруг оси [010] (рис. 3.1.2,б): линия центра с $S = 2$ при этом изменяет свое положение в гораздо более широких пределах: от 0,57 Тл до 3,98 Тл. Самое высокопольное положение линии, не достижимо в экспериментальной установке.

Ионы железа в их зарядовом состоянии $2+$ (Fe^{2+}) с $S = 2$ относятся к некрамерсовым центрам. Ионы Fe^{4+} также обладали бы спином $S = 2$. Однако ион Fe^{4+} является центром, подобным акцептору: он стремится захватить электрон и восстановить свое состояние заряда $3+$, которое является “нейтральным” по отношению к основной решетке (Fe^{3+} заменяет Ga^{3+}). Соответствующий энергетический уровень Fe^{4+} расположен вблизи максимума валентной зоны [54].

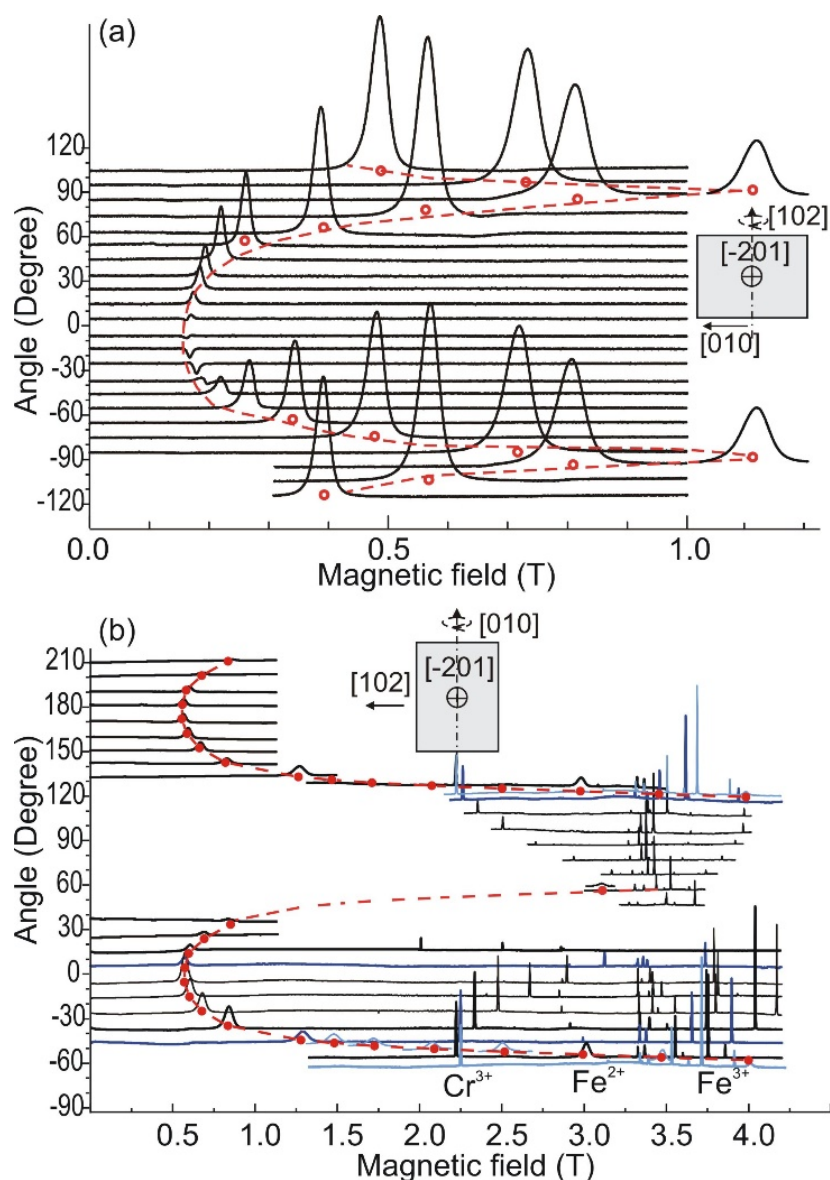


Рис. 3.1.2. Ориентационные зависимости линии ЭПР центра с $S = 2$ в образце $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ #2, измеренные на частоте 94 ГГц при 2 К. На вставках показана геометрия вращения кристалла: (а) вращение кристалла вокруг оси $[102]$; (б) вращение кристалла вокруг оси $[010]$. На вставках показаны ориентации образцов с указанием кристаллографических осей и осей вращения. Пунктирные красные линии визуализируют ориентационную зависимость положения линии Fe^{2+} .

В необлученных, непреднамеренно легированных образцах n -типа уровень Ферми расположен очень близко к нижней части зоны проводимости

[51], следовательно, все более глубокие энергетические уровни заняты электронами, включая уровни возможных ионов Fe^{4+} и Cr^{4+} , которые захватывают один или несколько электронов, таким образом, переходящих к ионам Cr^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} .

Отсутствие линий Fe^{3+} в спектре необлученного непреднамеренно легированного образца *n*-типа #1 указывает на то, что все ионы железа в этом образце присутствуют в виде ионов Fe^{2+} . Интенсивность линии с $S = 2$ сопоставима с интенсивностью мелких доноров, концентрация которых находится в диапазоне 10^{17} см^{-3} , т.е. совпадает с расчетной концентрацией примесей железа. Линии Fe^{3+} также не наблюдаются в образце #2. Было показано, что облучение электронами с высокой энергией с дозой $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ достаточно для удаления всех свободных электронов из зоны проводимости и смещения уровня Ферми глубже в запрещенную зону [51]. По-видимому, при такой дозе облучения уровень Ферми все еще остается относительно высоким в запрещенной зоне, так что электроны не удаляются из ионов Fe^{2+} . Требуется гораздо более сильное облучение, приводящее к дальнейшему смещению уровня Ферми вниз, чтобы увидеть появление линий Fe^{3+} в спектре ЭПР. Тем не менее, линия Fe^{2+} не исчезает полностью из спектра ЭПР, что означает, что только часть ионов Fe^{2+} теряет электрон и переходит в состояние Fe^{3+} . Таким образом, ионы Fe^{2+} ведут себя как очень глубокие доноры в полупроводнике Ga_2O_3 , что согласуется с выводами, сделанными в [50].

Воздействие лазерного излучения

Измерения ЭПР при облучении образца лазерным излучением с длиной волны 405 нм подтверждают принадлежность некрамерсовой линии с $S = 2$ к ионам Fe^{2+} . Соответствующая энергия фотонов $h\nu = 2,75 \text{ эВ}$ значительно меньше ширины запрещенной зоны ($\sim 4,7 \text{ эВ}$), поэтому эти фотоны могут возбуждать электроны только из примесных состояний. На рис. 3.1.3

показано влияние света на спектр ЭПР образца #2, в котором никакого сигнала Fe^{3+} в темноте не наблюдается, но при облучении лазером появляются очень интенсивные линии ионов Fe^{3+} .

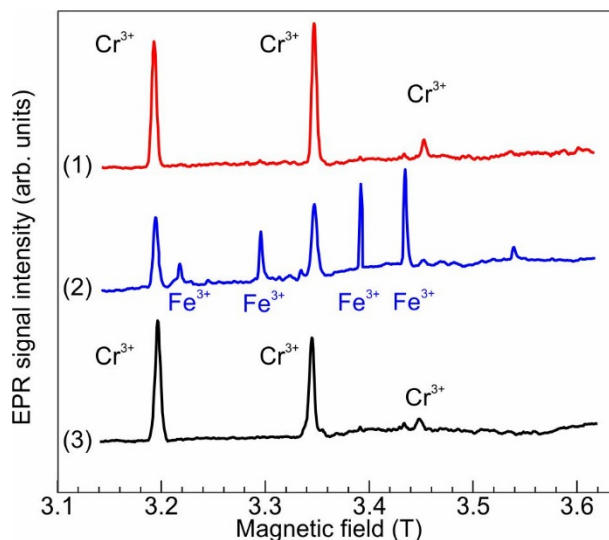


Рис. 3.1.3. Влияние лазерного излучения с длиной волны 405 нм на спектры ЭПР ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Образец #2; $\theta = 75^\circ$ (вращение вокруг оси [102]). Спектры измерялись: в темноте (1); после кратковременного освещения (2); после 10 - секундного освещения с последующим быстрым нагревом до 35 К и быстрым охлаждением до 5 К (3).

Кинетика этого эффекта, представленная на рис. 3.1.4, ясно показывает, что включение света вызывает падение сигнала Fe^{2+} и одновременный подъем очень интенсивной линии Fe^{3+} . После выключения света сигнал Fe^{2+} имеет тенденцию восстанавливать свою первоначальную интенсивность, в то время как сигнал Fe^{3+} возвращается к своей первоначальной нулевой интенсивности. Процесс восстановления происходит очень медленно, и даже через пятнадцать минут сигнал Fe^{3+} все еще наблюдался. Кратковременный нагрев образца примерно до 35 К приводит к исчезновению линий ЭПР ионов Fe^{3+} .

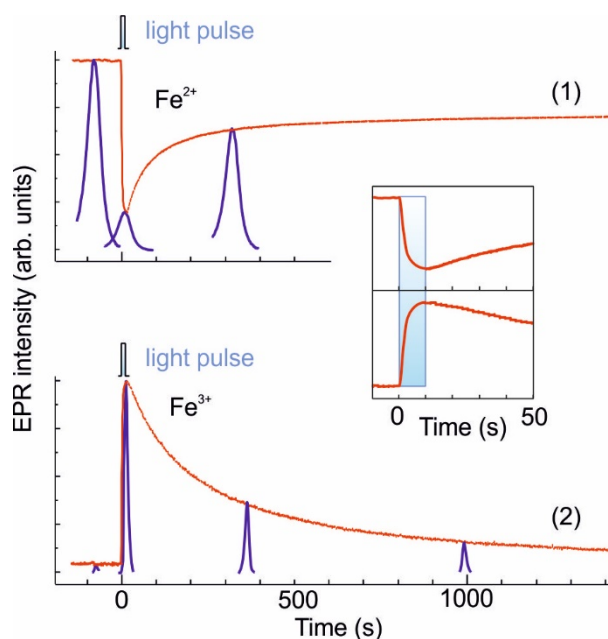


Рис. 3.1.4. Эволюция линий Fe^{2+} (1) и Fe^{3+} (2) в спектре непрерывного ЭПР образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ #2 при 5 К после 10-секундного светового импульса (лазер с длиной волны 405 нм). На вставке представлен начальный участок кинетики в увеличенном масштабе времени, синяя зона указывает продолжительность лазерного облучения.

Простой и вполне естественный сценарий заключается в том, что свет переносит один электрон из иона Fe^{2+} в зону проводимости, оставляя ион в его основном зарядовом состоянии Fe^{3+} . Таким образом, на одном и том же этапе поглощение света приводит как к уменьшению концентрации Fe^{2+} , так и к соответствующему увеличению концентрации Fe^{3+} , что видно на рис. 3.1.4 по резкому падению сигнала Fe^{2+} и одновременному резкому подъему очень интенсивной линии Fe^{3+} при включении лазерного излучения. Электроны, возбуждаемые в зоне проводимости, захватываются другими неглубокими ловушками, что затрудняет обратную перезарядку ионов железа. Нагрев до 35 К помогает высвободить электроны из этих ловушек и эффективно ускоряет процесс релаксации. Влияние облучения светом особенно хорошо видно в образце #2, где линии Fe^{3+} вообще не наблюдаются до облучения лазером. Эти эффекты также наблюдаются в образце #3, где

линии Fe^{3+} , которые уже присутствуют в спектре, усиливаются при световом облучении параллельно со снижением интенсивности линии Fe^{2+} .

На рис. 3.1.3 видно, что облучение светом также влияет на линии Cr^{3+} , амплитуда которых уменьшается. Это исключает отнесение линии с $S = 2$ к ионам Cr^{2+} . В этом случае уменьшение интенсивности линии с $S = 2$ при облучении светом должно сопровождаться соответствующим увеличением сигнала ЭПР Cr^{3+} , как описано выше для случая Fe^{3+} . По-видимому, происходит противоположная ситуация: ионы Cr^{3+} захватывают электроны, возбужденные в зоне проводимости ионами Fe^{2+} , и изменяют их зарядовое состояние на $2+$, тем самым уменьшая сигнал ЭПР Cr^{3+} .

Угловые зависимости спектров ЭПР

Спектры ЭПР ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в основной решетке $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ были подробно изучены в многочисленных работах [49, 50, 9, 10, 52, 54, 55, 56]. Экспериментальные спектры были смоделированы с использованием эффективного спинового гамильтониана

$$H = H_{Zeeman} + H_{FSS},$$

где член H_{Zeeman} характеризует зеемановское взаимодействие и H_{FSS} – сверхтонкое расщепление:

$$H_{Zeeman} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$$

$$H_{FSS} = \sum B_k^q O_k^q$$

Коэффициенты B_k^q относятся к параметрам сверхтонкого расщепления, связанным с расширенным оператором Стивенса O_k^q . Спинный гамильтониан моноклинной симметрии, подходящий для переходных ионов в кристалле $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, когда моноклинная ось C_2 параллельна кристаллографической оси $\mathbf{b}$, может быть разделен на две составляющие:

(а) орторомбическая компонента

$$B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 ;$$

(b) и моноклинная компонента

$$B_2^1 O_2^1 + B_4^1 O_4^1 + B_4^3 O_4^3 .$$

Моноклинная составляющая и члены более высокого порядка в орторомбической компоненте дают лишь незначительный вклад в спиновый гамильтониан и, в первом приближении, ими можно пренебречь. Остальные параметры B_2^0 и B_2^2 могут быть преобразованы в обычные значения D и E : $D = 3B_2^0$ и $E = B_2^2$.

Для описания наблюдаемых спектров ЭПР можно использовать сокращенный спиновый гамильтониан в стандартной форме согласно [52]:

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E [S_x^2 - S_y^2], \quad (3.1.1)$$

где $S = 3/2$ для центра Cr^{3+} ($3d^3$ конфигурация) и $S = 5/2$ для Fe^{3+} ($3d^5$). Первый член характеризует зеемановское взаимодействие с анизотропным g -фактором, выражаемым g -тензором, μ_B - магнетон Бора. Второе и третье слагаемые описывают взаимодействие тонкой структуры, приводящее к расщеплению энергетических уровней в нулевом магнитном поле. Параметр D учитывает вклад z -осевой части кристаллического поля, а параметр E - вклад неаксиальной части. В настоящем исследовании спектры ЭПР были измерены на частоте 94 ГГц, при низкой температуре, когда населенности спиновых подуровней существенно различаются. Этот дисбаланс в населенностях спиновых подуровней проявляется в спектрах ЭПР различными интенсивностями высокопольной и низкопольной составляющих спектров Fe^{3+} и Cr^{3+} (см. рис. 3.1.1 и 3.1.3). Из этих наблюдений можно определить порядок спиновых подуровней и определить знак параметров сверхтонкого расщепления.

Этот эффект едва заметен при измерениях ЭПР на частоте 9,4 ГГц, когда из-за гораздо меньшего расщепления населенности спиновых подуровней населенности уровней различаются незначительно. Это объясняет неопределенность в отношении знаков параметров D и E , о которых сообщается в литературе.

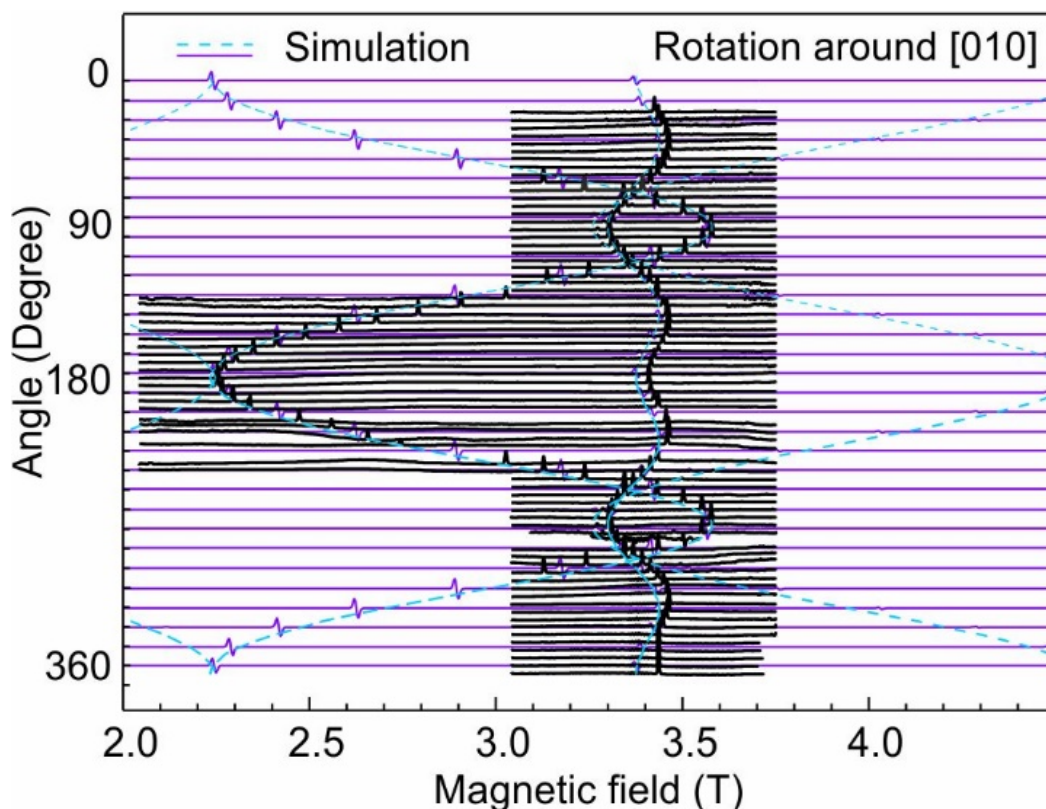


Рис. 3.1.5. Ориентационная зависимость положений линий Cr^{3+} в спектрах в непрерывном режиме ЭПР в образце $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ #2 при 2 К. Смоделированный спектр ионов Cr^{3+} при низкой температуре был наложен на экспериментальные данные. Пунктирными линиями показаны рассчитанные ориентационные зависимости.

Моделирование наблюдаемых спектров ЭПР с использованием программного пакета EasySpin [63] показало, что сокращенный спиновый гамильтониан (3.1.1) достаточно хорошо описывает ориентационные

зависимости спектров ЭПР ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Смоделированные спектры для этих ионов показаны на рис. 3.1.5 и 3.1.6.

Были определены следующие значения параметров спинового гамильтониана ионов Cr^{3+} : $D = -16,025$ ГГц, $E = 3,86$ ГГц, и $g = [1,9620 \ 1,9640 \ 1,9790]$. Параметры спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в октаэдрических положениях: $D = 6,32$ ГГц, $E = -2,55$ ГГц, и $g = [2,004 \ 2,002 \ 2,007]$, а для более слабого спектра ионов Fe^{3+} в тетраэдрических положениях с $D = 4,28$ ГГц, $E = -1,74$ ГГц и $g = [2,004 \ 2,002 \ 2,007]$.

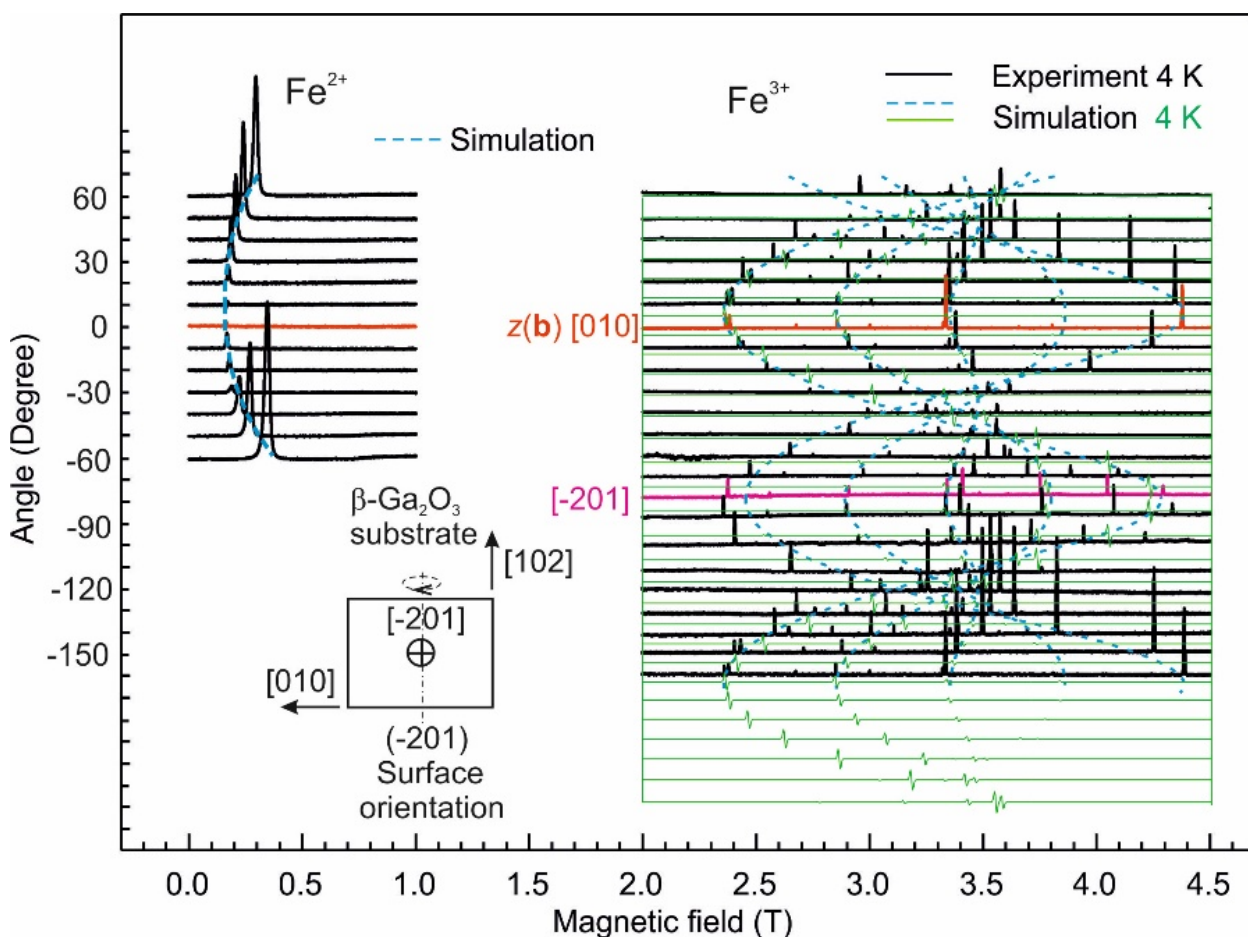


Рис. 3.1.6. Ориентационные зависимости сигналов ЭПР образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ #3 при 4 К. Пунктирные синие линии показывают расчетные угловые зависимости линий ЭПР; зеленые линии - угловые зависимости интенсивности компонентов тонкой структуры при низкой температуре. На вставке показана геометрия вращения кристалла.

Параметры спинового гамильтониана D и E , относящиеся к ионам Fe^{3+} имеют противоположные знаки по сравнению с параметрами ионов Cr^{3+} .

Для описания спектра ЭПР некрамерсовых ионов Fe^{2+} ($3d^6$) со спином $S = 2$ используется тот же тип спинового гамильтониана (параметры взяты из справочника А. Абрагама и Б. Блани [64]).

Как видно на рис. 3.1.6, оси симметрии сигналов Fe^{2+} ($S = 2$) и Fe^{3+} ($S = 5/2$) практически совпадают с главной физической осью кристалла $[010]$, которая была принята за ось z .

На рис. 3.1.7 показана диаграмма энергетических уровней иона Fe^{2+} для ориентации $\mathbf{B} \parallel [010]$ с обозначением уровня в соответствии с [64]. В эксперименте наблюдалась единственная линия, соответствующая переходу $|0\rangle \leftrightarrow |1^a\rangle$. Переход на более высокий уровень $|1^s\rangle$, к сожалению, остается недоступным.

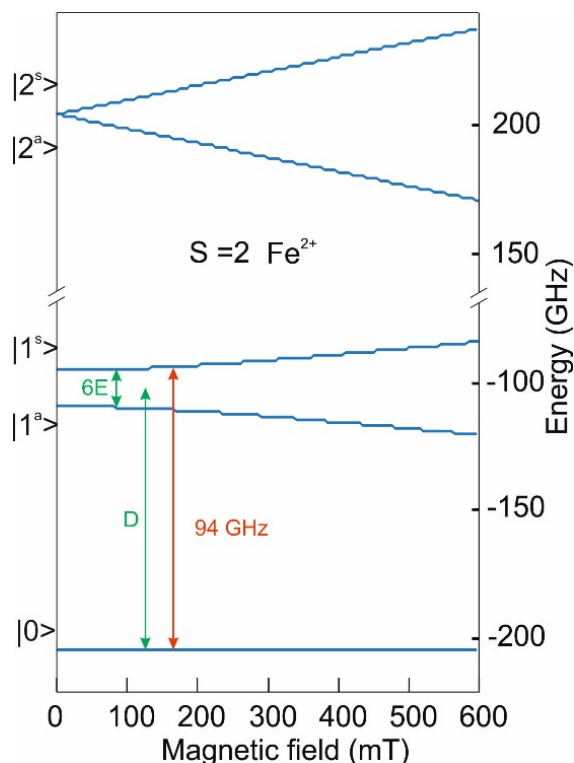


Рис. 3.1.7. Диаграмма энергетических уровней для некрамерсова центра с $S = 2$ в магнитном поле, параллельном оси кристалла b (ось z).

Энергетические положения уровней определяются комбинациями параметров сверхтонкого расщепления D и E . Наблюдение единственного перехода к самому низкому уровню $|1^a\rangle$ не позволяет отдельно определять параметры сверхтонкого взаимодействия по спектру ЭПР в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$. Значения D и E получались из расчета угловой зависимости линии ЭПР. На рис. 3.1.6 показано отличное соответствие эксперимента и расчета с $D = 102.29$ ГГц и $E = -2.35$ ГГц для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$. Однако достичь удовлетворительного количественного соответствия во всем диапазоне углов для обеих ориентаций, показанных на рис. 3.1.2 не удалось, даже несмотря на то, что аппроксимация хорошо отражает основные особенности экспериментальных кривых. Вероятно, для расчета недостаточно сокращенной версии спинового гамильтониана. Однако в этом случае работа по моделированию становится чрезвычайно трудоемкой.

3.2 Некрамеровы центры Tb^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната

Исследуемые образцы

Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, легированные Ce, Gd и Tb были выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации [65] в атмосфере Ar/H₂ с использованием контейнеров из молибдена и затравочных кристаллов, ориентированных вдоль кристаллографической оси [001]. Содержание Ce и Gd во всех кристаллах составляло около 0,1 % относительно Y. Тербий попал в кристалл как неконтролируемая примесь вместе с гадолинием. Оценки показывают, что концентрация тербия была менее 0,01%. Образец в виде прямоугольного параллелепипеда размером около 1 x 2 x 4 мм³ был вырезан из участка без фасеточных форм роста и светорассеивающих включений.

ЭПР исследования

На рис. 3.2.1,а показаны спектры ЭПР, зарегистрированные в монокристалле YAG, легированном Ce, Gd, Tb, в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц, при температуре 1,5 К с различной ориентацией магнитного поля относительно осей кристалла. Вращение производилось вокруг оси кристалла, отклоненной от направления $\langle 100 \rangle$ в пределах 10 градусов, для получения сигналов ЭПР всех магнитно-неэквивалентных положений редкоземельных ионов. Наблюдаются сигналы ЭПР ионов церия Ce^{3+} и гадолиния Gd^{3+} , а также новые спектры ЭПР в виде квартета анизотропных линий, относящиеся к ионам тербия Tb^{3+} .

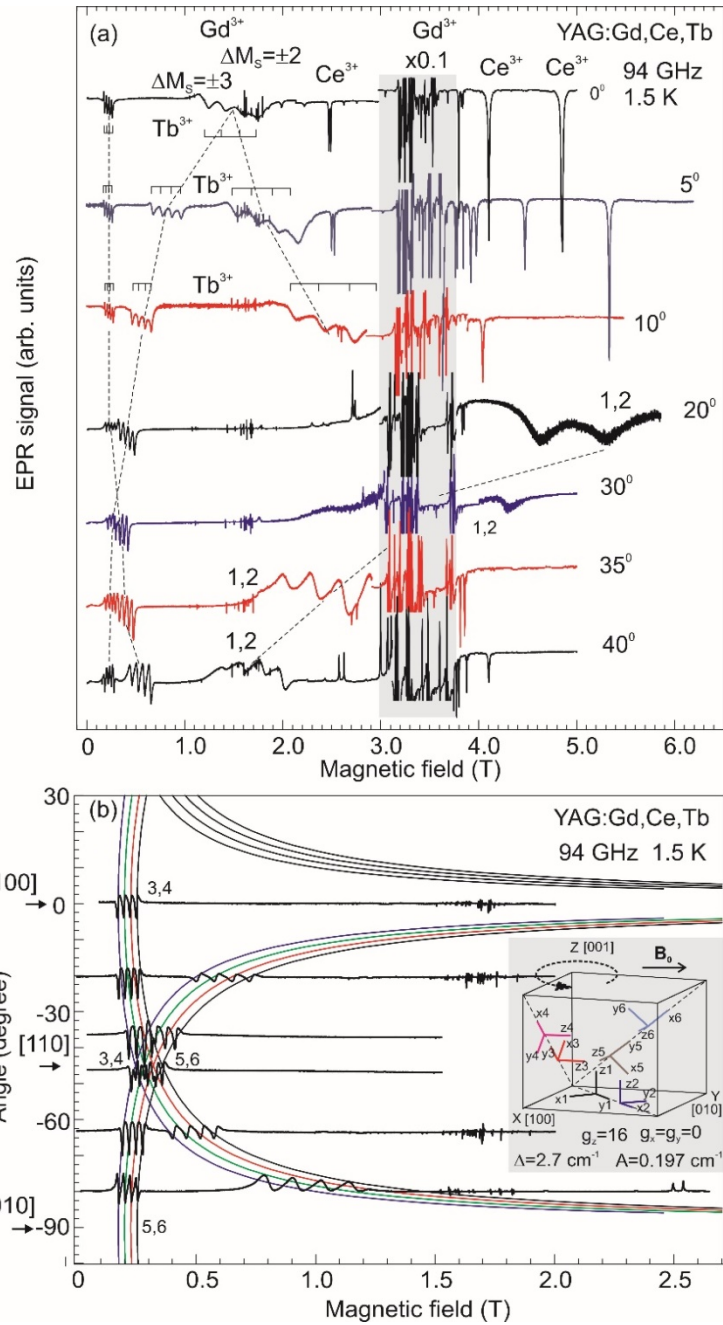


Рис. 3.2.1. (а) Спектры ЭПР на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме, зарегистрированные в монокристалле YAG:Ce,Gd,Tb при температуре 1,5 К и различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Отмечены линии ЭПР ионов Ce^{3+} , Gd^{3+} и тербия. Сигналы ЭПР разрешенных переходов ионов Gd^{3+} (выделены серым цветом) зарегистрированы с десятикратным уменьшением усиления. (б) Спектры ЭПР в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц в кристалле YAG:Ce,Gd,Tb, измеренные при температуре 1,5 К с вращением образца в плоскости (001). Угол 0°

соответствует $B \parallel [100]$. Сплошными линиями показаны рассчитанные угловые зависимости сверхтонких кваттетов Tb^{3+} .

Сигналы ЭПР для разрешенных переходов ионов гадолиния Gd^{3+} (обозначены серым цветом) показаны с десятикратным уменьшением усиления. Видны также запрещенные переходы Gd^{3+} . Отмечены сверхтонкие кваттеты Tb^{3+} .

Ce^{3+} имеет только один $4f$ электрон и представляет собой простейший пример редкоземельного элемента. Основное состояние расщепляется в результате спин-орбитальной связи и кристаллического поля. Конфигурация $4f^1$ в основном состоянии дает два уровня $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, которые разделены примерно на 2000 см^{-1} . $^2F_{5/2}$ является самым низким уровнем. Церий имеет только четные изотопы с нулевым ядерным магнитным моментом ($I = 0$). Параметры для Ce^{3+} с эффективным спином $S^* = 1/2$ и анизотропным g фактором (2,74; 1,87; 0,91) были получены из экспериментальной ориентационной зависимости [66, 67].

В спектре ЭПР, показанном на рис. 3.2.1,а, присутствуют также интенсивные сигналы ЭПР ионов гадолиния. Трехвалентный ион гадолиния Gd^{3+} имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией $4f^7$. Основной мультиплет $^8S_{7/2}$ характеризуется отсутствием орбитального момента ($L = 0$) и значение спинового импульса $S = 7/2$. Подобно Ce^{3+} и Tb^{3+} , ионы Gd^{3+} замещают ионы Y^{3+} в YAG и занимают додекаэдрические позиции (позиции c). В кристаллах граната имеется шесть магнитно-неэквивалентных позиций Gd^{3+} ; поэтому при произвольной ориентации кристалла должна наблюдаться суперпозиция шести спектров. Для изолированных ионов Gd^{3+} в кристаллах YAG спектр ЭПР состоит из семи линий тонкой структуры для каждого из шести магнитно-неэквивалентных центров. Параметры спектров ЭПР Gd^{3+} из работы [68]

хорошо описывают наблюдаемые спектры. Ряд сигналов ЭПР, соответствующих запрещенным переходам $\Delta M_S = 2, 3$, регистрируется в области малых полей.

Электронная конфигурация иона Tb^{3+} равна $4f^8$, а основное состояние свободного иона согласно правилу Хунда равно 7F_6 ($L = 3, S = 3, J = 6$). В кристаллическом поле полной осевой симметрии основное состояние расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots \pm 1$, и синглет с $M_J = 0$.

Поскольку составляющая g -тензора, перпендикулярная оси кристалла, $g_{\perp}$ равна нулю или очень близка к нулю, то переходы типа $\Delta M_S = \pm 1$, возникающие, когда микроволновое магнитное поле перпендикулярно оси квантования, имеют нулевую вероятность. Однако они разрешены из-за примеси возбужденных состояний к волновым функциям основного состояния. Переходы между компонентами волновых функций, для которых $\Delta M_S = 0$, могут быть вызваны микроволновым магнитным полем, параллельным оси кристалла. Эта примесь волновых функций, делающая возможными электронные переходы и расщепляющая дублет основного состояния, вводится в гамильтониан с помощью слагаемых $\Delta_x S_x + \Delta_y S_y$, которые можно связать с диагональными элементами потенциала кристаллического поля, когда диагональные элементы известны.

Спектр иона Tb^{3+} можно интерпретировать с помощью следующего спинового гамильтониана

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B \cos \theta S_z + \Delta_x S_x + \Delta_y S_y + A S_z I_z \quad (3.2.1)$$

Гранаты кристаллизуются в кубической форме, имеют пространственную группу $Ia\bar{3}d$ с симметрией O_h^{10} и описываются формулой $C_3A_2D_3O_{12}$, где указаны три различных катионных позиции: c – додекаэдрическая позиция, a и d – октаэдрические и тетраэдрические узлы соответственно. В монокристаллах ИАГ редкоземельные ионы занимают, как

правило, додекаэдрические позиции кристаллической решетки (позиции c), замещающие ионы Y^{3+} . В этом положении ионы Y^{3+} координируются восемью ионами кислорода O^{2-} с локальной симметрией D_2 и образуют шесть магнитно-неэквивалентных центров R_3^{3+} . Экранирование 4f - электронов в редкоземельных ионах приводит к слабому взаимодействию кристаллического поля по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием. Следовательно, J является хорошим квантовым числом, и взаимодействие кристаллического поля можно рассматривать как возмущение, которое расщепляет различные состояния $J_z (M_J)$.

На рис. 3.2.1,b представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в монокристалле $YAG:Ce,Gd,Tb$ на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме с модуляцией магнитного поля, при различных ориентациях в плоскости (001) при температуре 1,5 К. Угол 0° соответствует направлению $B \parallel [100]$. Сплошные линии представляют собой расчетные угловые зависимости сверхтонких кватетов Tb^{3+} . На вставке схематично изображены главные магнитные оси шести магнитно-неэквивалентных позиций редкоземельных ионов в кристалле YAG . В случае Tb^{3+} центры 1 и 2, 3 и 4, 4 и 5 магнитно эквивалентны. При расчете использовались параметры: $g_{\parallel} = 15.8$, $\Delta = 2.705 \text{ см}^{-1}$, $A = 0.197 \text{ см}^{-1}$.

Редкоземельные элементы с ненулевым ядерным спином имеют сверхтонкое расщепление всех электронных уровней. Некрамерсовы ионы тербия Tb^{3+} представляют исключительный интерес, так как имеют стопроцентное содержание изотопа ^{159}Tb с ядерным спином и большим ядерным магнитным моментом, а также систему штарковских уровней с нижним дублетом, расщепление в котором существенно зависит от напряжений в кристалле. Tb^{3+} имеет ядерный спин $I = 3/2$, и каждый электронный уровень расщеплен на 4 сверхтонких состояния. В нулевом магнитном поле сверхтонкие уровни Tb^{3+} двукратно вырождены, что дает всего 2 уровня - $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$.

ОДМР исследования

На рис. 3.3.2,а показана зависимость интенсивности фотолюминесценции Ce^{3+} на длине волны 580 нм от магнитного поля, измеренная при температуре 2 К на частоте 94 ГГц при $B \parallel [100]$. ФЛ возбуждалась σ^+ - поляризованным светом полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм. В спектре ФЛ кристаллов YAG:Ce, Gd, Tb (вставка на рис. 3.2.2,а) наблюдаются широкие полосы, характерные для излучения Ce^{3+} , обусловленного переходами 5d-4f. Эти переходы производят излучение с квантовой эффективностью, близкой к единице. В спектре ФЛ присутствуют также сравнительно узкие слабые линии, которые, по-видимому, принадлежат внутрицентровым 4f-4f-переходам $^5\text{D}_3, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5$) ионов Tb^{3+} . Спектр излучения Tb^{3+} показан ниже для сравнения. Помимо сигналов ОДМР Ce^{3+} и ОДМР, соответствующих запрещенным ЭПР-переходам Gd^{3+} , обнаружены резонансные сигналы, соответствующие ЭПР Tb^{3+} . На рис. 3.2.2,б сигнал ОДМР Tb^{3+} в увеличенном масштабе сравнивается со спектром ЭПР Tb^{3+} . Сигналы ОДМР и ЭПР Ce^{3+} в увеличенном масштабе приведены на рис. 3.2.2,с.

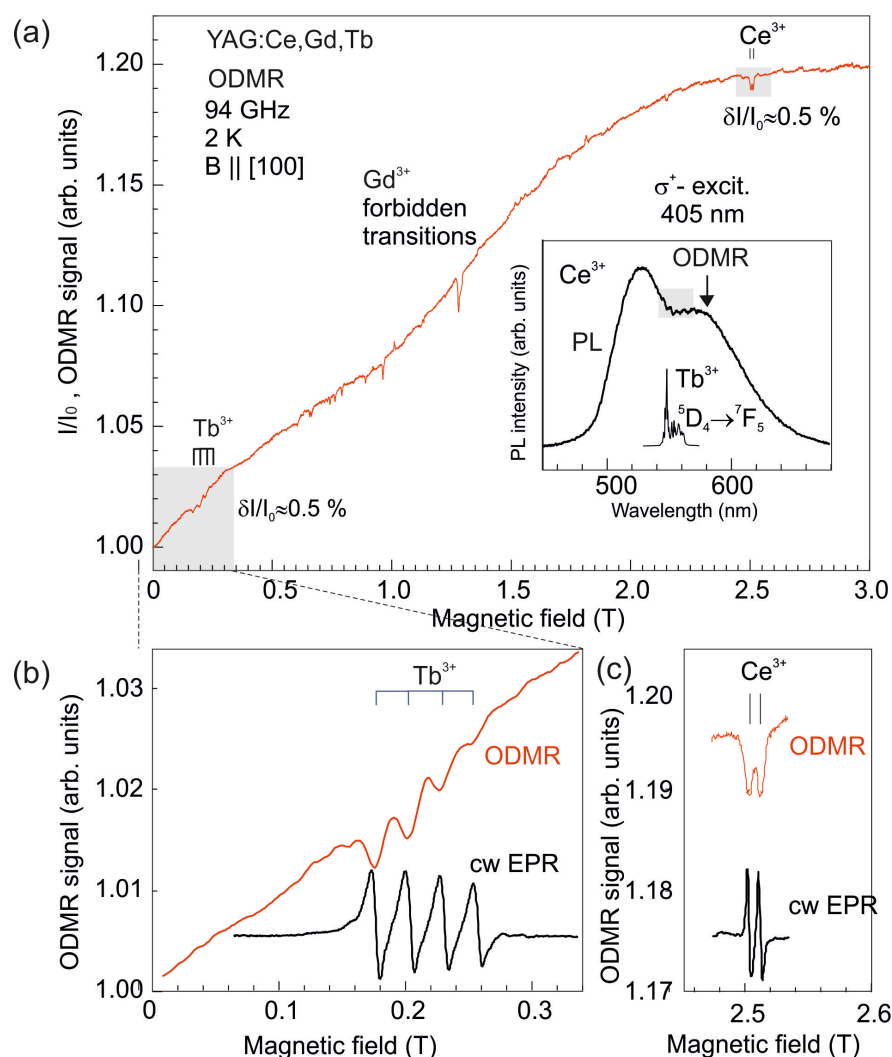


Рис. 3.2.2. (a) Интенсивность ФЛ Ce^{3+} на длине волны 580 нм в зависимости от магнитного поля, измеренная при температуре 2 К на частоте 94 ГГц. ФЛ возбуждалась циркулярно-поляризованным светом полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм. Сигналы ОДМР согласуются с ЭПР Tb^{3+} . Видны также сигналы ОДМР Ce^{3+} и запрещенные переходы Gd^{3+} . На вставке показаны спектры ФЛ Ce^{3+} и Tb^{3+} ; (b) Сигнал ОДМР Tb^{3+} в увеличенном масштабе и спектр ЭПР Tb^{3+} при $B \parallel [100]$; (c) Сигналы ОДМР и ЭПР Ce^{3+} в увеличенном масштабе при $B \parallel [100]$.

ОДМР Ce^{3+} и Gd^{3+} в YAG:Ce,Gd изучался ранее в работе [70], где было показано, что интенсивность ФЛ, возбуждаемой циркулярно поляризованным светом в полосе поглощения Ce^{3+} , может быть использована для селективного контроля населенности спиновых подуровней основного состояния Ce^{3+} . Обнаружение ОДМР Gd^{3+} по интенсивности ФЛ объяснено эффектами кросс-релаксации. Наблюдение ОДМР Tb^{3+} по ФЛ Ce^{3+} показывает, что населенность спиновых подуровней основного состояния Ce^{3+} зависит от спиновой поляризации Tb^{3+} , хотя кросс-релаксация не может работать для системы $\text{Tb} - \text{Ce}$ из-за большого расщепления электронных уровней Tb в нулевом поле.

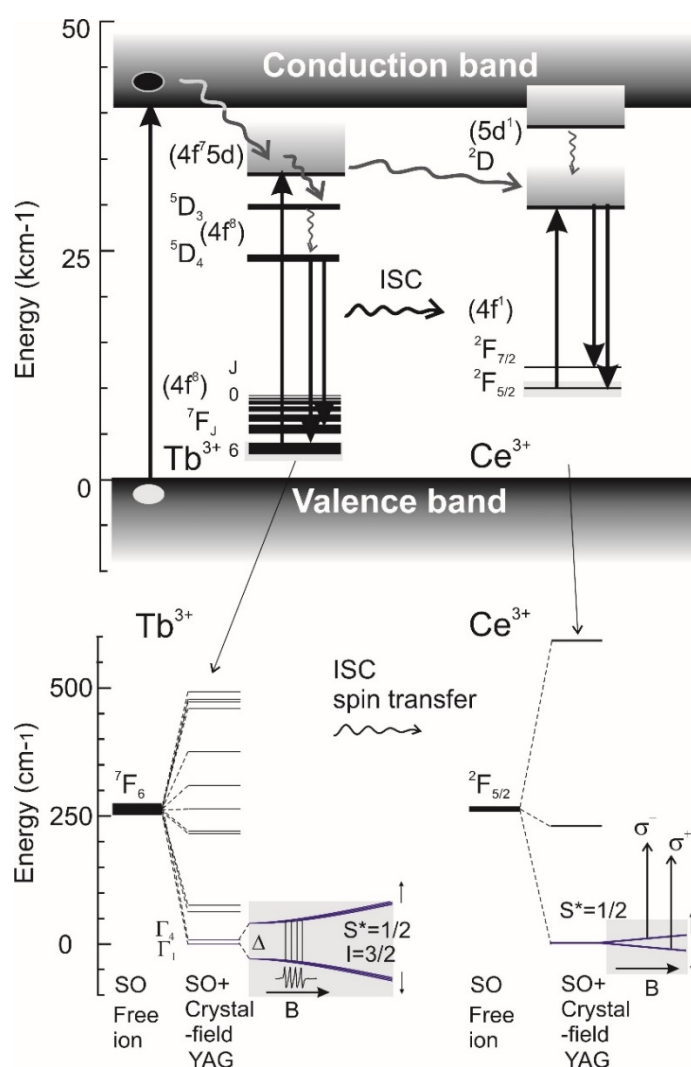


Рис. 3.2.3. Диаграмма энергетических уровней и пути переноса Tb^{3+} и Ce^{3+} в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

ОДМР в гадолиниевом гранате, легированном церием, изучали ранее методом ОДМР по магнитному циркулярному дихроизму в поглощения церия [71]. В этой работе наблюдаемые сигналы ОДМР были отнесены к ионам Tb^{3+} и Ce^{3+} путем корреляции с оптическими полосами этих центров.

Диаграмма энергетических уровней и схема переноса энергии от Tb^{3+} к Ce^{3+} в гранате $Y_3Al_5O_{12}$ изображены на рис. 3.2.3. В гранатах $Y_3Al_5O_{12}$, совместно легированных ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} , процессы излучательного и безызлучательного резонансного переноса энергии $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ происходят одновременно. При изучении флуоресцентных свойств Ce^{3+} и Tb^{3+} в этих гранатах наблюдался перенос энергии от Tb^{3+} к Ce^{3+} при коротковолновом возбуждении [72]. В спектре ФЛ Ce^{3+} в $YAG:Ce,Tb$ была зарегистрирована полоса, соответствующая переходу $4f \rightarrow 5d$ ионов Tb^{3+} . При радиационном переносе энергии фотоны, испускаемые донором, например, Tb^{3+} , поглощаются соактиватором-акцептором, Ce^{3+} .

Передача энергии от донора к акцептору играет важную роль в твердотельных лазерах и биологических системах. Наиболее очевидным примером является процесс фотосинтеза, при котором световая энергия, поглощенная пигментами, передается церию [73]. Явления и механизмы переноса энергии Tb^{3+} к Ce^{3+} широко исследованы во многих соединениях [72].

Тот факт, что спектры ЭПР Tb^{3+} регистрировались по интенсивности ФЛ ионов Ce^{3+} , по-видимому, является прямым доказательством эффекта межкомбинационного спинового переноса (ISC) в кристаллах YAG , содержащих ионы Tb^{3+} и Ce^{3+} .

3.3 Идентификация и разделение позиций ванадия и азота в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния

Карбид кремния (SiC) является перспективным широкозонным полупроводником для применения в высокочастотных, высокотемпературных и силовых электронных устройствах. Для этой цели SiC n- и p-типа выращивают с включением донорных (таких как N) или акцепторных (таких как B, Al и Ga) примесей. Для дальнейшего развития полупроводниковых приборов на основе SiC необходимо хорошее понимание электронной структуры донорных и акцепторных центров и их положения в кристаллической решетке. Осложняющим фактором при исследовании примесей и дефектов в SiC является множественность политипов карбида кремния.

В карбиде кремния каждый атом Si/C окружен четырьмя атомами C/Si с тетраэдрическими связями sp^3 . Кристаллическая структура состоит из плотно упакованных слоев, содержащих атомы Si и C, вдоль оси c . Изменяя эту последовательность, можно сформировать разные политипы: один кубический политип (3C-SiC), большое количество гексагональных политипов (nH-SiC, где $n = 2, 4, 6$ и т. д.), и ромбоэдрические политипы (mR-SiC, где $m = 15, 21, 27$ и т. д.). Всего было обнаружено 170 различных политипов SiC. Эти политипы являются непрямозонными полупроводниками с различной шириной запрещенной зоны, и их можно рассматривать как естественные короткопериодные сверхрешетки. Наиболее распространенными политипами являются 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и 15R-SiC.

В структуре политипа 6H-SiC различают три неэквивалентные кристаллографические позиции: одна гексагональная (h) и две квазикубические (k_1, k_2). Кристалл SiC состоит из тетраэдров с четырьмя связями на каждый атом, две из которых лежат в плоскости $(11\bar{2}0)$, и в

направлении оси c образуется лестничная структура. Различие между гексагональной h -позицией и двумя квазикубическими позициями обусловлено разными положениями атомов во второй координационной сфере, тогда как разница между двумя квазикубическими позициями $k1$ и $k2$ проявляется только при рассмотрении третьей координационной сферы.

Если концентрация ванадия выше, чем концентрация некомпенсированного бора, электроны с донорного уровня ванадия заполняют все акцепторные уровни бора. Избыточные электроны остаются на уровнях ванадия, закрепляющих уровень Ферми в середине запрещенной зоны. Подобные процессы идут и в случае компенсации доноров азота: если концентрация ванадия выше, чем концентрация некомпенсированного азота, тогда электроны с донорных уровней азота заполняют акцепторные уровни ванадия.

В недавней работе [74] были изучены оптические характеристики ванадия в карбиде кремния. Эти центры имеют узкие линии оптического излучения в окне прозрачности около 1300 нм. Время жизни в возбужденном состоянии - порядка 50 нс, а наличие сверхтонкого взаимодействия приводит к дополнительному расщеплению уровней.

В настоящей работе высокочастотный ЭПР в непрерывном режиме и режиме электронного спинового эха применен для того, чтобы точно определить параметры Зеемановских и сверхтонких взаимодействий, а также анизотропию примесных центров ванадия, находящихся в различных позициях кристаллической решетки SiC. Высокочастотный ЭПР дает возможность регистрировать спектры центров с большими расщеплениями тонкой структуры, превышающими величину микроволнового кванта в X диапазоне, который обычно используется в большинстве спектрометров ЭПР. Также высокочастотный ЭПР позволяет исследовать эффекты, связанные с высокими значениями фактора Больцмана при низкой (вплоть до 1.5 K), температуре и определять знак константы тонкой структуры.

Исследуемые образцы

Исследовались несколько серий образцов карбида кремния политипа 6H-SiC, выращенных сублимационным сэндвич-методом [75, 76], который заключается в том, что на подложке кристалла карбида кремния наращивается новый кристалл с заданными свойствами. Так как это происходит в атмосфере азота, его примесь оказывается неизбежной.

Были исследованы:

#1 - Кристаллы с низкой концентрацией азота, $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, где N_d – концентрация доноров и N_a – концентрация акцепторов, которые выращивались в вакууме при температурах 1700 – 1750 С.

#2 - Структуры, состоящие из подложки полуизолирующего кристалла 6H-SiC с примесью ванадия и выращенного на подложку слоя карбида кремния 6H-SiC n-типа, с достаточно высокой концентрацией некомпенсированного азота $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

#3 - Те же структуры с полностью удаленной полуизолирующей подложкой.

Мелкие доноры азота

Мелкие доноры азота используются в кристаллах карбида кремния основных политипов для создания проводимости n-типа, при этом один неспаренный электрон, не участвующий в молекулярных связях, имеет электронный спин $S = 1/2$. На рис. 3.3.1 представлены зарегистрированные в непрерывном режиме спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, измеренные в трех диапазонах (X, W и D), для двух ориентаций магнитного поля в кристалле $B \parallel c$ и $B \perp c$. На вставке схематически представлена кристаллическая структура 6H-SiC. Спектры ЭПР доноров

азота описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрией (3.3.1) со спином $S = 1/2$:

$$H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \quad (3.3.1)$$

В табл. 3.3.1 приведены экспериментально определенные характеристики мелких доноров N в кристалле 6H-SiC, занимающих различные кристаллографические позиции атомов кремния (см. работу [77] и ссылки в ней): энергия ионизации E_N в запрещенной зоне, g-факторы при магнитном поле параллельно оси c кристалла $g_{\parallel}$ и перпендикулярно этой оси $g_{\perp}$, изотропные (a) и анизотропные (b) константы сверхтонкого взаимодействия, которые вычисляются согласно выражениям: $A_{\parallel} = a + 2b$; $A_{\perp} = a - b$.

Таблица 3.3.1. Характеристики мелких доноров N в кристалле 6H-SiC.

позиция	E_N , мэВ	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	a , МГц	b , МГц
h	81	2,0048	2,0028	2,52	0,12
$k1$	137.6	2,0040	2,0026	33,221	0,004
$k2$	142.4	2,0037	2,0030	33,564	0,009

Сверхтонкая структура в спектрах ЭПР обусловлена взаимодействием с ядром азота ^{14}N , $I = 1$, природное содержание этого изотопа – 99.63 %.

Рис. 3.3.1 наглядно демонстрирует не только увеличивающееся разрешение линий спектров ЭПР с увеличением частоты регистрации, но и анизотропию g-факторов.

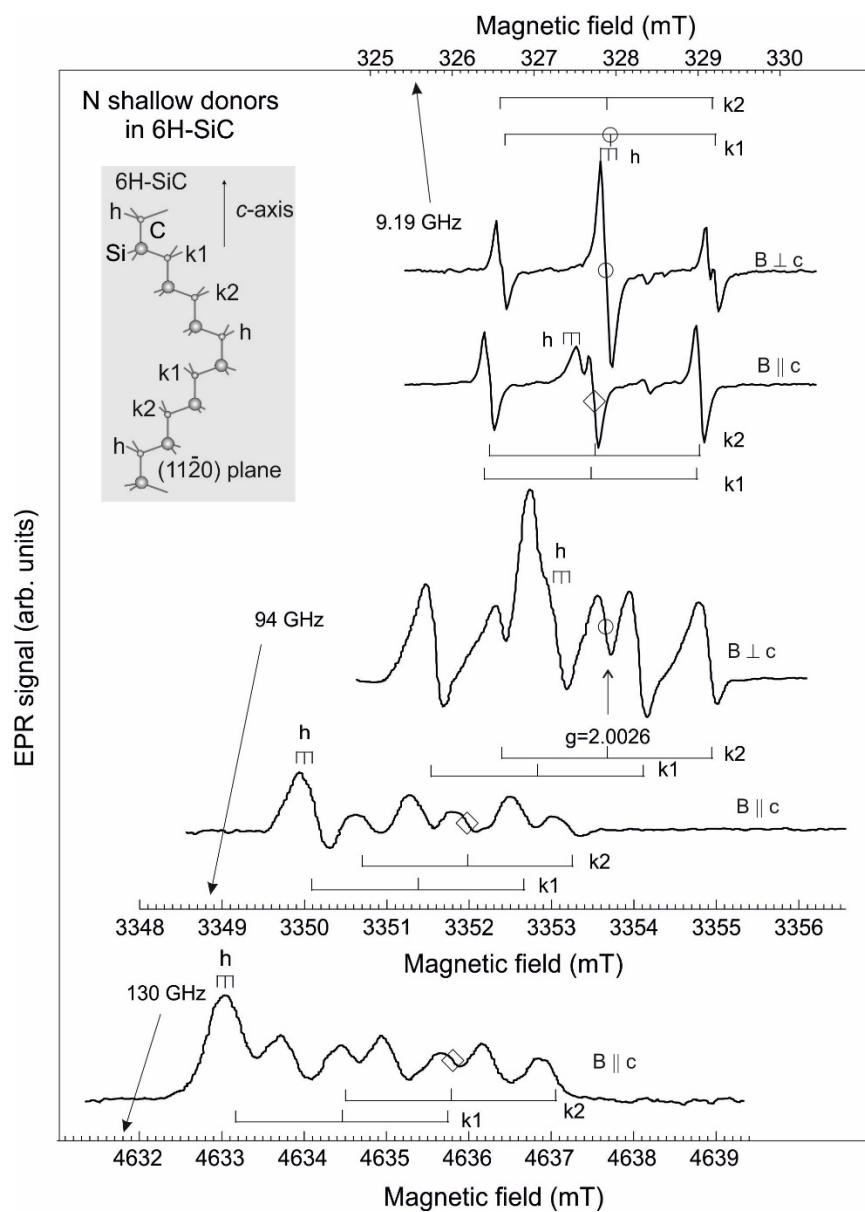


Рис. 3.3.1. Зарегистрированные в непрерывном режиме спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, измеренные в трех диапазонах (X, W и D), для двух ориентаций магнитного поля в кристалле $B \parallel c$ и $B \perp c$. Обозначены три неэквивалентные позиции азота в кристалле – одна гексагональная (h) и две квазикубические (k_1 , k_2). Вставка: кристалл SiC состоит из тетраэдров с четырьмя связями на каждый атом, две из которых лежат в плоскости $(11\bar{2}0)$, и в направлении оси c образуется лестничная структура.

На рис. 3.3.2 приведены ориентационные зависимости сигналов ЭПР мелких доноров азота в кристалле 6H-SiC, рассчитанные для W-диапазона (рис. 3.3.2, а) и D-диапазона (рис. 3.3.2, б) с помощью спинового гамильтониана (3.3.1) с использованием приведенных выше параметров. Масштаб магнитных полей выбран одинаковым, черточками показаны g-факторы для гексагонального положения азота при ориентациях магнитного поля $B\parallel c$ ($\theta = 0^\circ$) и $B\perp c$ ($\theta = 90^\circ$). Видно, что с увеличением частоты ЭПР разрешение сигналов в магнитном поле существенно увеличивается, что дает возможность регистрировать даже малые изменения g-факторов, при этом величины сверхтонких взаимодействий не зависят от выбранного диапазона, что следует из приведенного спинового гамильтониана.

В образцах n-типа без УФ облучения наблюдаются спектры ЭПР только некомпенсированного азота. УФ облучение при достаточно низких температурах (ниже 100 K) приводит к созданию парамагнитных донорно-акцепторных пар [77]. После нагревания кристалла, облученного УФ светом при низкой температуре (выше 100 K), происходит рекомбинация донорно-акцепторных пар, и спектр ЭПР возвращается к тому виду, который он имел до УФ облучения.

В образцах #1 n-типа были проведены измерения общей концентрации примесей методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Результирующая концентрация некомпенсированных мелких доноров азота N согласно ВИМС составляла $(1 \pm 0.03) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

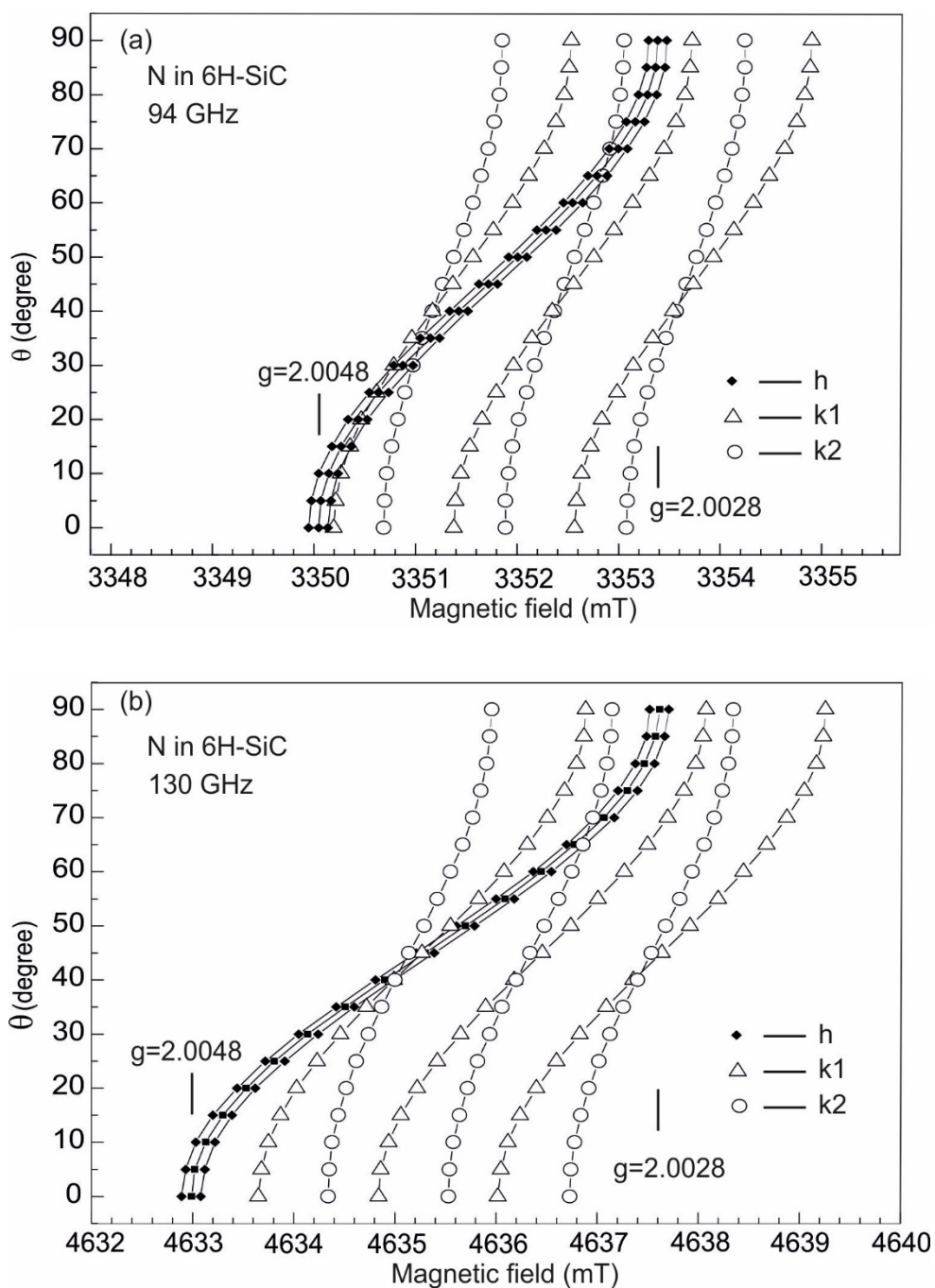


Рис. 3.3.2. Расчетные ориентационные зависимости сигналов ЭПР мелких доноров азота в кристалле 6H-SiC, вычисленные с помощью спинового гамильтониана (2) с использованием приведенных выше параметров для W (a) и D (b) диапазонов. Масштаб магнитных полей выбран одинаковым, черточками показаны g -факторы для гексагонального положения азота при ориентациях магнитного поля $B \parallel c$ ($\theta = 0^\circ$) и $B \perp c$ ($\theta = 90^\circ$).

С помощью ВИМС может быть определена концентрация некомпенсированных мелких доноров (акцепторов), но только ЭПР позволяет однозначно идентифицировать эти примеси и устанавливать их электронную структуру в кристалле, а также разделять различные кристаллографические позиции этой примеси.

ЭПР может дать также количественную информацию о концентрации мелких доноров азота, для этого необходимо проводить сравнение интенсивностей сигналов ЭПР с реперным сигналом. Важно также отметить, что в самом виде сверхтонкой структуры в спектре ЭПР заложена информация о концентрации доноров азота, так как отношение интенсивностей сверхтонких компонент азота зависит от обменных взаимодействий между близко расположенными донорами азота. В спектре ЭПР, представленном на рис. 3.3.1, интенсивности сверхтонких компонент от ядер азота примерно одинаковы, что подтверждает нашу оценку концентрации мелких доноров азота в пределах $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Измерения относительных интенсивностей сигналов азота, принадлежащих ионам в различных позициях, и исследование температурных зависимостей этих сигналов дают информацию о населенностях разных донорных уровней в кристалле, например, глубина уровней мелких доноров N, находящихся в гексагональной позиции, существенно меньше глубины уровней, находящихся в квазикубических позициях. Наблюдение интенсивного сигнала ЭПР мелких доноров азота в гексагональной позиции свидетельствует о том, что уровень Ферми в данном кристалле находится на глубине $\approx 80 \text{ мэВ}$ относительно зоны проводимости.

Примесь ванадия

На рис. 3.3.3 показаны спектры ЭПР ионов V^{3+} (электронная конфигурация $3d^2$), замещающих кремний в кристалле 6H-SiC. Их основное состояние 3A_2 – спиновый триплет с $S = 1$. Спектры измерены на частоте 94 ГГц при температуре 1.5 К для четырех ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси c . Видны три набора спектров с характерной сверхтонкой структурой, которая вызвана сверхтонким взаимодействием с ядерным спином $I = 7/2$ доминирующего (99.75 %) изотопа ^{51}V .

Спектры ЭПР описываются стандартным спиновым гамильтонианом (3.3.2) с аксиальной симметрией и спином $S = 1$:

$$H = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (3.3.2)$$

S_z , S_x и S_y являются проекциями оператора спина S на оси симметрии центра (в случае центров ванадия ось z совпадает с осью c кристалла 6H-SiC, симметрия центров C_{3v}), D – параметр тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле. В нулевом магнитном поле ($B = 0$) основное состояние для $S = 1$ расщеплено на два вырожденных подуровня $M_S = \pm 1$ и подуровень $M_S = 0$. Расстояние между этими спиновыми подуровнями равно расщеплению тонкой структуры в нулевом магнитном поле Δ , для спина $S = 1$ имеет вид: $\Delta = D$. Величина этого расщепления различна для разных центров и зависит от политипа и положения спинового центра в решетке кристалла. Последнее слагаемое описывает анизотропное сверхтонкое взаимодействие электронного спинового магнитного момента с магнитным моментом ядра ванадия ^{51}V ($I = 7/2$, природная распространенность 99.75 %).

Видны две группы из $2I + 1 = 8$ линий для каждой позиции ванадия в кристалле 6H-SiC.

На вставках (рис. 3.3.3) приведены энергетические уровни для двух ориентаций магнитного поля $B \parallel c$ и $B \perp c$, кружками показано Больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в приближении сильных магнитных полей и низких температур.

Измерения ЭПР в высокочастотном диапазоне позволяют с большей точностью определить параметры спинового гамильтониана. Также видно, что знак параметра тонкой структуры D для всех позиций ванадия V^{3+} положителен. В более ранних работах была измерена только абсолютная величина $|D|$.

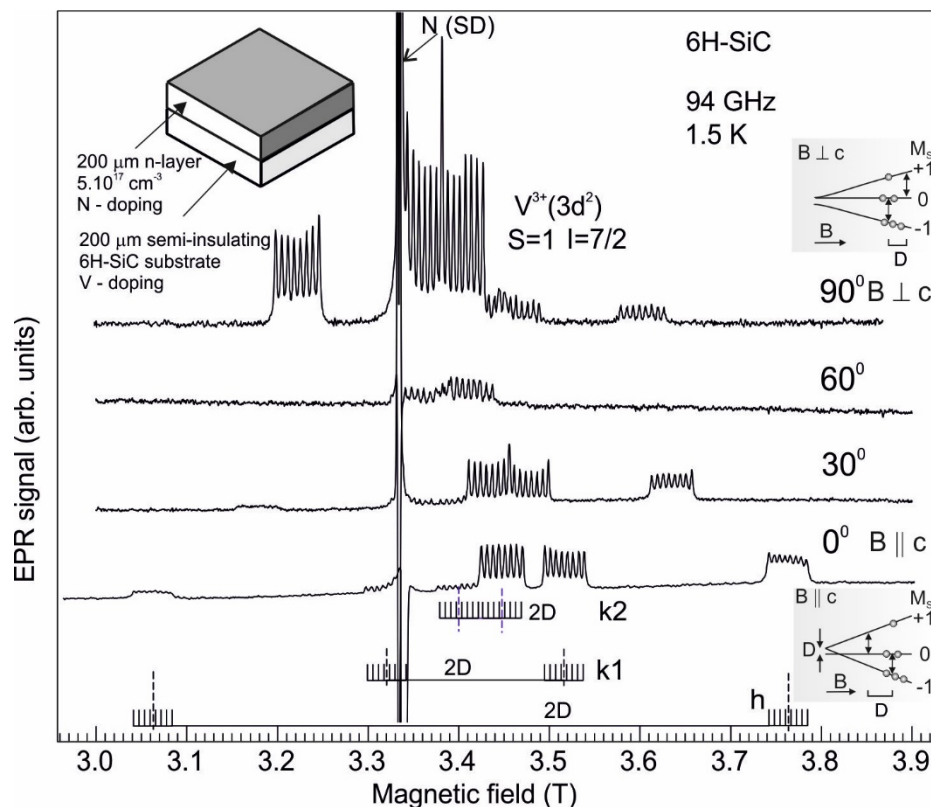


Рис. 3.3.3. Спектры ЭПР ионов V^{3+} , электронная конфигурация $3d^2$, $S = 1$, $I = 7/2$ в кристалле 6H-SiC, измеренные на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К для четырех ориентаций магнитного поля относительно гексагональной

оси c . На вставке показаны энергетические уровни для двух крайних ориентаций магнитного поля $B\parallel c$ и $B\perp c$, кружками показано Больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в приближении сильных магнитных полей и низких температур.

В табл. 3.3.2 приведены экспериментально определенные (при температуре 1,5 К) параметры ионов V^{3+} в кристалле 6H-SiC, занимающих различные кремниевые позиции [77]: g -факторы при магнитном поле, параллельном оси c кристалла ($g_{\parallel}$) и перпендикулярном этой оси ($g_{\perp}$), величины параметра тонкой структуры D , константы сверхтонкого взаимодействия при магнитном поле, параллельном оси c кристалла ($A_{\parallel}$) и перпендикулярном этой оси ($A_{\perp}$).

Таблица 3.3.2. Характеристики ионов V^{3+} в кристалле 6H-SiC.

позиция	D , мТл	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$, мТл	$A_{\perp}$, мТл
h	+ 381	1.9682	1.9683	5.85	6.85
$k1$	+ 107.5	1.9648	1.9679	6.23	6.37
$k2$	+ 26.7	1.9616	1.9653	6.48	6.4

Эти величины, согласуются с данными, полученными в работе [43] при исследованиях в низкочастотном X диапазоне и температуре 77 К. Обнаружена значительная анизотропия константы сверхтонкого взаимодействия для h -позиции, при этом для квазикубических позиций $k1$ и $k2$ анизотропия существенно меньше.

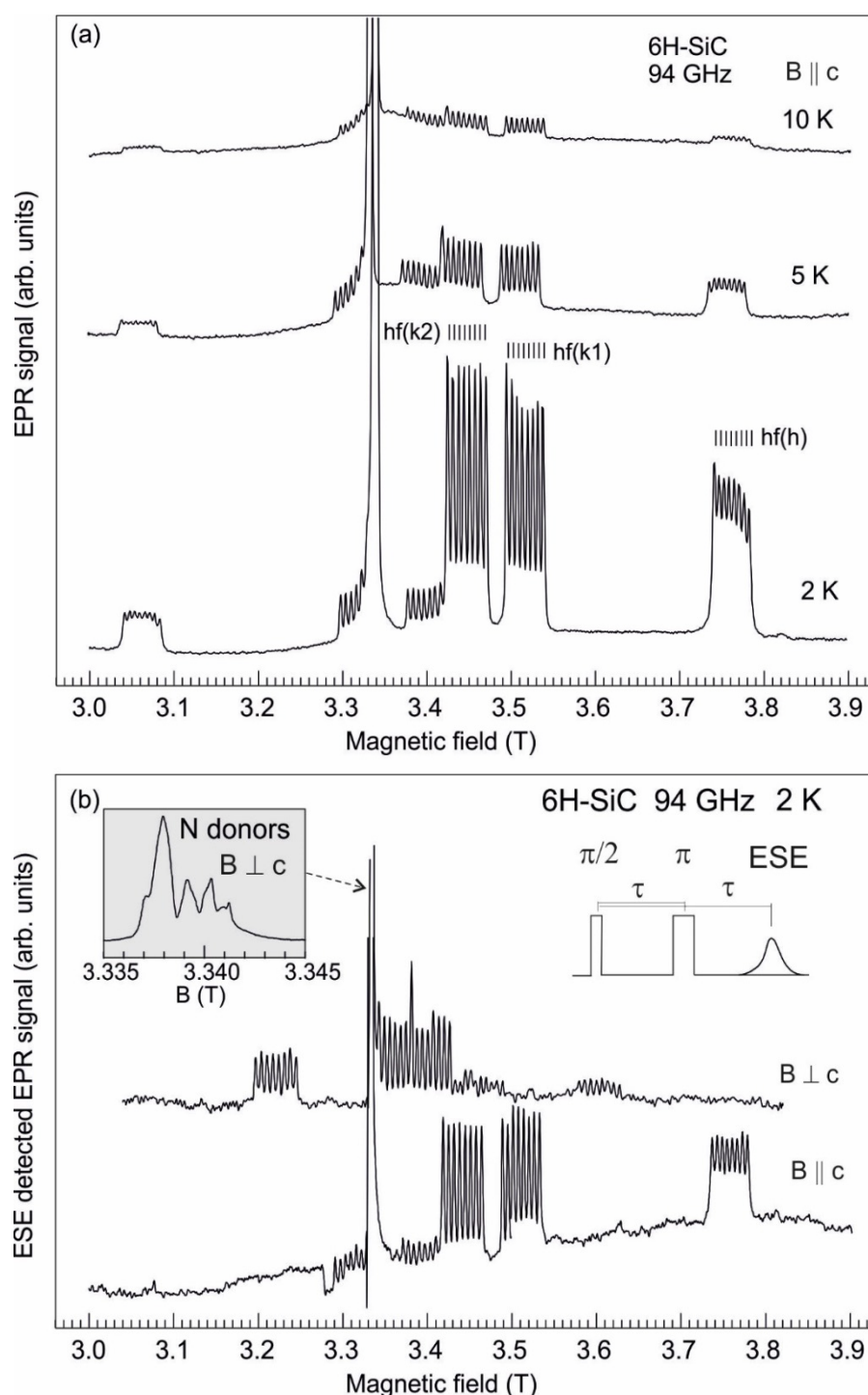


Рис. 3.3.4. (а) Спектры ЭПР ионов V^{3+} , зарегистрированные на частоте 94 ГГц при трех температурах 2, 5 и 10 К и при $B \parallel c$, показана сверхтонкая структура линий для высокопольных переходов. (б) Спектры ЭПР ионов V^{3+} , зарегистрированные на частоте 94 ГГц по электронному спиновому эху в двух крайних ориентациях $B \parallel c$ ($\theta = 0^\circ$) и $B \perp c$ ($\theta = 90^\circ$) при температуре 2 К. На вставке приведен спектр мелких доноров азота, зарегистрированный по ЭСЭ.

На рис. 3.3.4 (а) представлены спектры ЭПР ионов V^{3+} , зарегистрированные на частоте 94 ГГц при трех температурах 2, 5 и 10 К и при ориентации магнитного поля относительно гексагональной оси $B\parallel c$, показана сверхтонкая структура линий для высокопольных (high field – hf) переходов. Видно, что с повышением температуры интенсивности высокопольного и низкопольного переходов для каждого из трех центров V^{3+} выравниваются вследствие изменения фактора Больцмана. На рис. 3.3.4, b показаны спектры ЭПР ионов V^{3+} , зарегистрированные на частоте 94 ГГц по ЭСЭ в двух ориентациях $B\parallel c$ ($\theta = 0^0$) и $B\perp c$ ($\theta = 90^0$) при температуре 2 К. В центре виден интенсивный сигнал, обусловленный нескомпенсированными донорами азота в слое n-типа с концентрацией $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На вставке приведен спектр мелких доноров азота в измененном масштабе, зарегистрированный по ЭСЭ. При записи использовалась последовательность импульсов $\pi/2 = 202 \text{ нс}$, $\tau = 300 \text{ нс}$, $\pi = 404 \text{ нс}$.

Выводы к главе 3

В кристаллах β -Ga₂O₃ методом ЭПР обнаружены некрамерсовы ионы Fe²⁺ со спином $S = 2$ и электронной конфигурацией $^5D (3d^6)$ с гигантским расщеплением тонкой структуры порядка 100 ГГц. Процессы перезарядки между состояниями ионов железа $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ наблюдались при облучении электронами высокой энергии, которые индуцируют понижение уровня Ферми, и при воздействии лазерного излучения с энергией фотонов ниже ширины запрещенной зоны. Определены значения и знаки основных параметров спинового гамильтониана ионов Cr³⁺ ($S = 3/2$) и Fe³⁺ ($S = 5/2$) в β -Ga₂O₃ и установлен порядок их спиновых уровней.

Положение уровня Ферми является ключевым параметром для наблюдения ионов железа в состояниях, отличных от их изоэлектронного состояния в кристалле β -Ga₂O₃. Эти кристаллы являются изолирующими, и уровень Ферми расположен очень глубоко в запрещенной зоне, которая при равновесии не позволяет наблюдать состояния с зарядом, отличным от 3+ [A5, A6, A19].

Высокочастотный спектрометр ЭПР/ОДМР, позволил исследовать электронную структуру некрамерсовых центров Tb³⁺ в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. Зарегистрирован ОДМР Tb³⁺-центров с разрешенной сверхтонкой структурой по интенсивности люминесценции Ce³⁺, возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом. Получены доказательства переноса энергии и спина от Tb³⁺-центров к Ce³⁺ излучателям [A7].

В кристаллах и гетероструктурах карбида кремния идентифицированы и разделены типы позиций примесных доноров азота и глубокой компенсирующей примеси ванадия. Установлена структура энергетических уровней ванадия V³⁺ [A8].

4 ЭПР/ЭСЭ/ОДМР спектроскопия NV-дефектов в алмазе

NV дефекты в алмазе являются одной из немногих твердотельных систем, в которой манипуляции со спином единичного локализованного электрона возможно осуществить при комнатной температуре [78-80]. В спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции NV дефектов наблюдается бесфононная линия на длине волны 637 нм и полосы фононных повторений. При оптическом возбуждении NV дефекта, происходит выстраивание спинов в основном триплетном состоянии 3A с расщеплением в нулевом поле 2,87 ГГц. Оптическое возбуждение (например, 532 нм лазером) поляризует спины в состоянии с $M_S = 0$, при этом опустошение уровней с $M_S = \pm 1$ происходит за времена порядка микросекунд. Микроволновый резонанс приводит к изменению населенности возбужденного состояния 3E , тем самым приводя к изменению интенсивности люминесценции. Таким образом, оптически детектируемый резонанс NV дефектов в основном состоянии может быть зарегистрирован по изменениям интенсивности фотолюминесценции. Неравновесное распределение населенностей спиновых подуровней определяется оптической накачкой и не зависит от спин-решеточной релаксации. NV-центры в алмазе являются перспективными материалами для создания чувствительных магнетометров нового поколения, биосенсоров, однофотонных источников света, квантовых компьютеров. Приложения, связанные с магнитометрией и биологией, требуют очень яркой и стабильной люминесценции от большой концентрации NV дефектов в наноалмазах. Самым надежным способом получения NV дефектов является электронное облучение с последующим отжигом. Так же ранее сообщалось о необычайно высоких концентрациях NV-дефектов возникающих в процессе синтеза детонационных наноалмазов.

4.1 Высокочастотная ЭПР/ОДМР спектроскопия NV дефектов в алмазе

Исследуемые образцы

Исследовались монокристаллы алмазов, выращенных при высоких давлениях и температурах (HPHT). Концентрация азота составляла ~ 50 ppm. Образцы были облучены быстрыми нейтронами в реакторе с дозой $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ с последующим отжигом (~ 1 час) в водороде при температуре 800°C. В результате концентрация NV центров составляла примерно 2-3 ppm. Образцы размером $\sim 3 \times 3 \times 1$ мм 3 устанавливались в спектрометр таким образом, чтобы можно было вращать их вокруг ребра, совпадающего с одним из направлений $\langle 110 \rangle$.

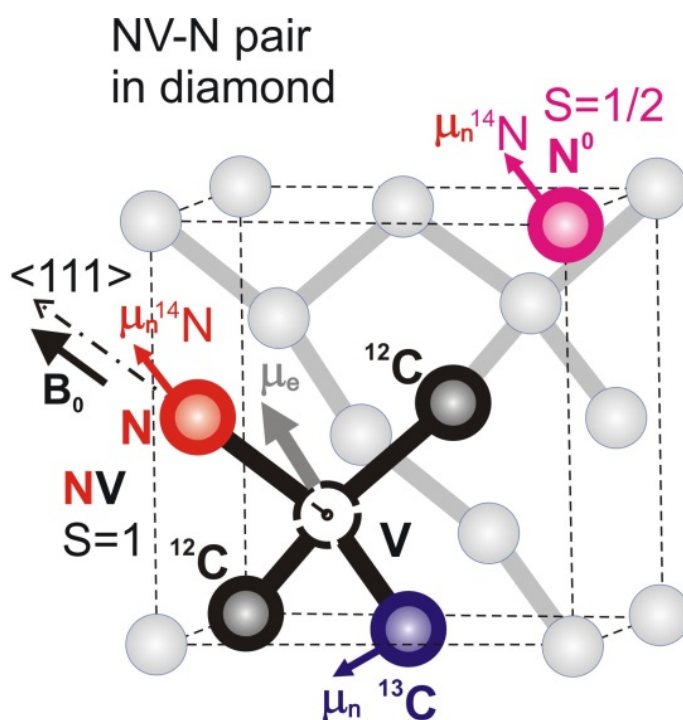


Рис. 4.1.1. Структура единичной ячейки алмаза с изображением отрицательно заряженного NV центра со спином $S=1$ и удаленного глубокого донора азота N^0 со спином $S=1/2$. Цветными стрелками условно показаны магнитные моменты изотопов азота (^{14}N) и углерода (^{13}C).

На рис. 4.1.1 показана структура единичной ячейки алмаза с изображением отрицательно заряженного NV центра со спином $S=1$ и удаленного глубокого донора азота N^0 со спином $S=1/2$, представляющего собой атом азота, замещающий углерод. Цветными стрелками условно показаны магнитные моменты изотопов азота (^{14}N) и углерода (^{13}C), имеющих ядерные магнитные моменты [3].

На рис. 4.1.2 приведена ориентационная зависимость спектров ЭПР, зарегистрированных в непрерывном режиме на частоте 130 ГГц при температуре 10 К в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры и глубокие доноры атомов азота N^0 . Вращение образца осуществлялось вокруг оси, близкой к направлению $\langle 110 \rangle$, совпадающему с ребром кристалла. Отклонение от оси вращения $\langle 110 \rangle$ составляло несколько градусов.

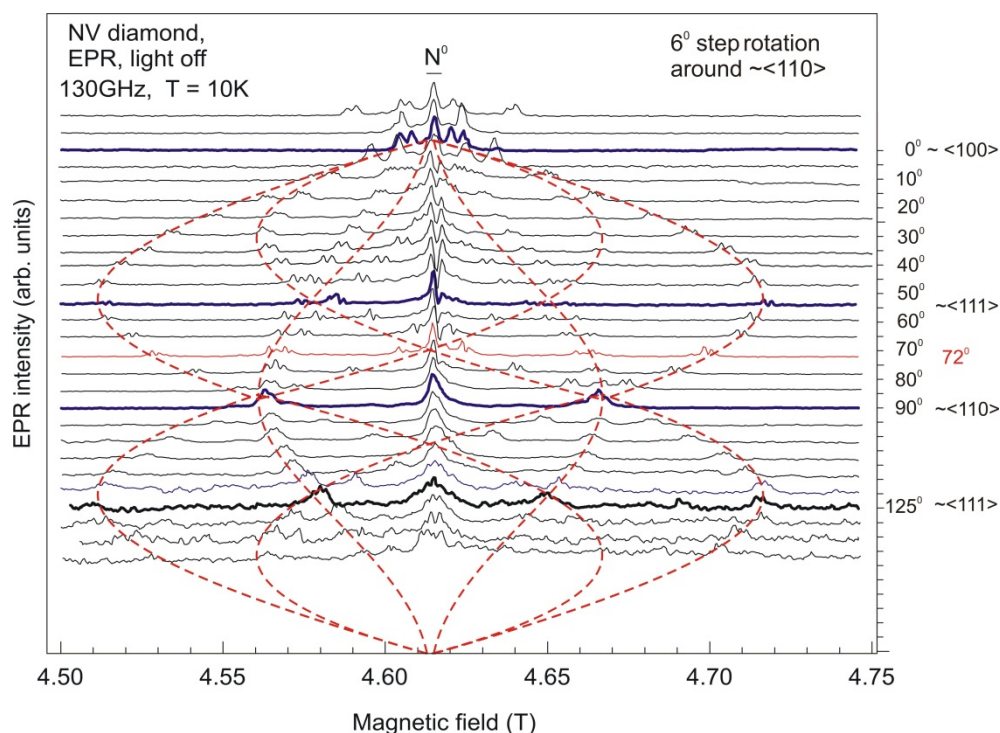


Рис. 4.1.2. Ориентационная зависимость спектров ЭПР, зарегистрированных в непрерывном режиме на частоте 130 ГГц.

Спектры были зарегистрированы без оптического возбуждения, то есть в условиях распределения Больцмана для населенностей спиновых уровней в магнитном поле. Частота низкочастотной модуляции магнитного поля составляла 680 Гц, амплитуда модуляции $\sim 0,1$ мТл.

Пунктирными линиями обозначены расчетные зависимости положения сигналов ЭПР NV-центров с учетом четырех магнитно-эквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Двойные линии обусловлены как неточностью установки ориентации, так и возможным влиянием большого размера кристалла сравнимого с рабочей длиной волны 2 мм (130 ГГц). Эти расщепления полностью исчезают в условиях ОДМР (рис. 4.1.3), выполненных в тех же условиях вращения кристалла, поскольку в ОДМР выделяется малая область кристалла с субмиллиметровыми размерами.

Для регистрации ОДМР (рис. 4.1.3) ФЛ возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм. Вращение образца в магнитном поле также осуществлялось вокруг оси $\langle 110 \rangle$. Частота низкочастотной модуляции магнитного поля, как и при регистрации спектров ЭПР, составляла 680 Гц, амплитуда модуляции $\sim 0,1$ мТл.

Пунктирными линиями обозначены теоретические зависимости положения сигналов ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-эквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей $\langle 111 \rangle$. На вставке показана высокопольная линия ОДМР NV-центров с ориентаций магнитного поля вдоль оси $\langle 111 \rangle$ NV-центра, представленная в увеличенном масштабе. Наблюдаются две сверхтонкие компоненты взаимодействия неспаренных электронов с одним ядром изотопа ^{13}C , находящимся в позиции одного из трех ближайших атомов углерода, показанных на рис. 4.1.1. Направление на эти атомы углерода от центра вакансии углерода составляют 70° с осью выбранного NV-центра. Имеются литературные данные по величинам этих

сверхтонких взаимодействий: $A_{||}=198 \text{ МГц} = 70,8 \text{ Гс}$; $A_{\perp}=121 \text{ МГц}=43,2 \text{ Гс}$.
 $A(70^{\circ}) = 132 \text{ МГц} = 47,2 \text{ Гс}$.

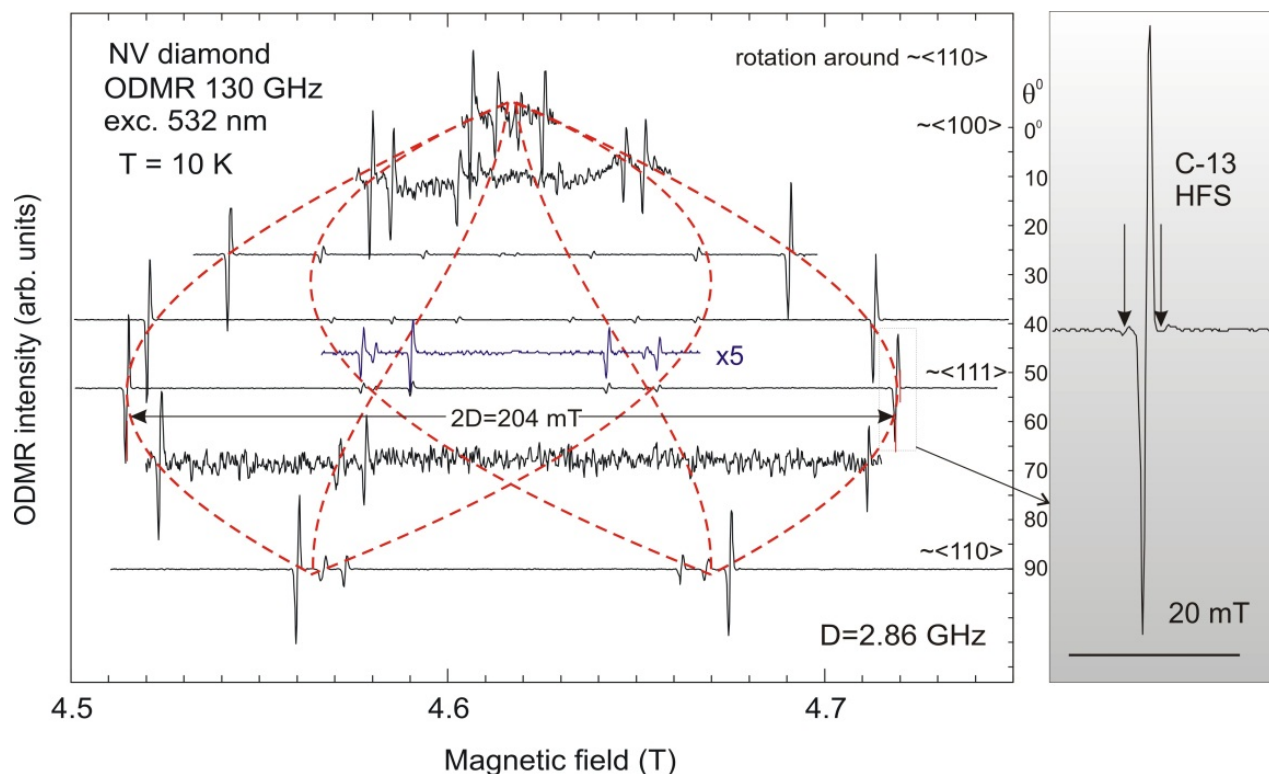


Рис. 4.1.3. Ориентационная зависимость спектров ОДМР, зарегистрированных в непрерывном режиме на частоте 130 ГГц.

Вероятность попадания изотопа ^{13}C в ближайшее окружение вакансии повышается в три раза, поскольку все три атома углерода для рассматриваемой ориентации являются эквивалентными. Природное содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1 %, то есть отношение интенсивностей центральной линии к спутникам теоретически составляет 1/66. В ОДМР, как правило, относительная амплитуда сверхтонких спутников несколько возрастает по сравнению со спектрами ЭПР.

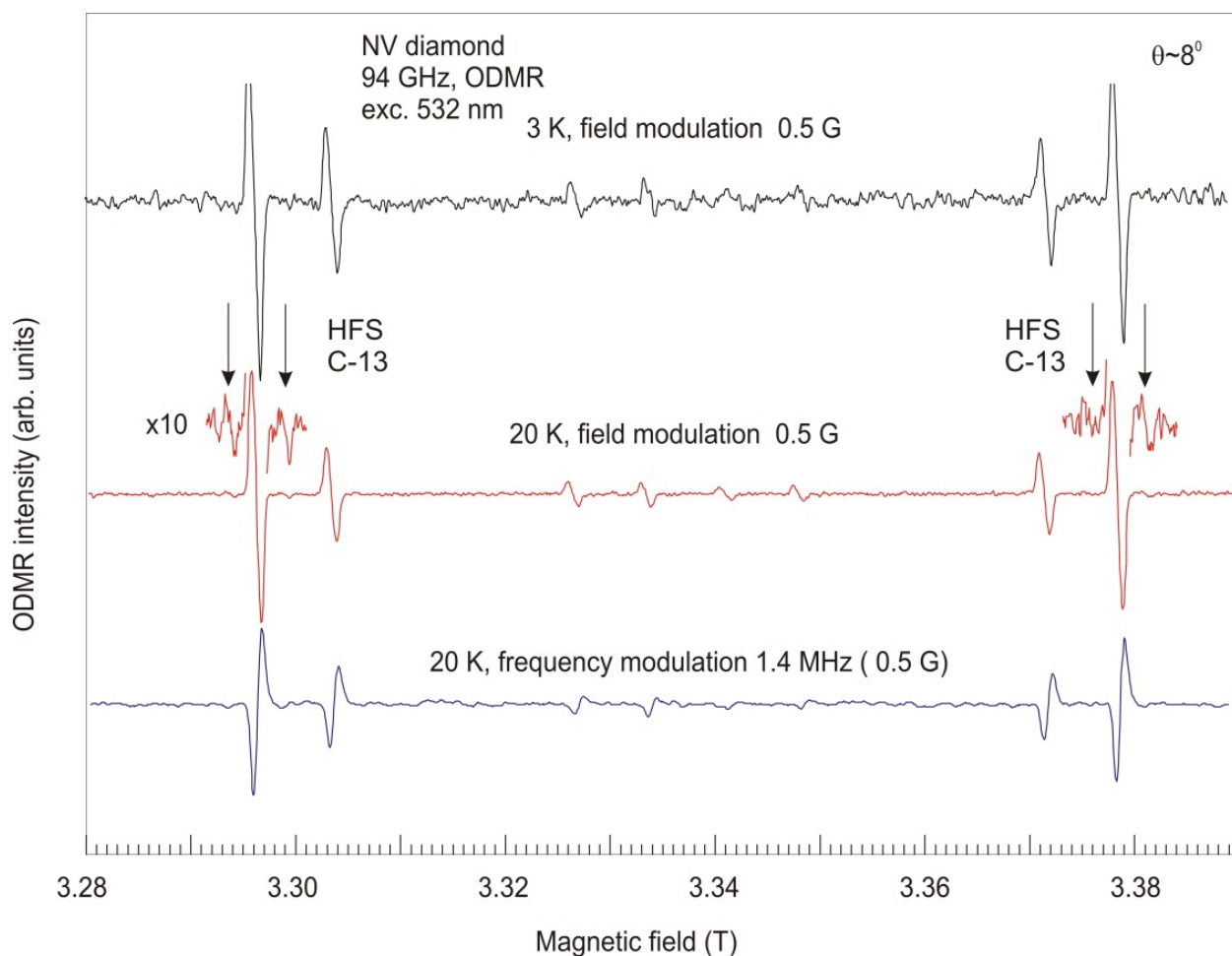


Рис. 4.1.4. Спектры ОДМР, зарегистрированные с разными режимами модуляции

Рассмотрим спектр ОДМР при ориентации, когда магнитное поле направлено вдоль оси $\langle 111 \rangle$, совпадающей с осью симметрии одного из четырех NV центров, для трех других центров ориентации составляют примерно 70° . В идеальном случае сигналы ОДМР от этих трех NV центров совпадают, и наблюдается только пара линий, но в условиях реального эксперимента из-за неточности установки кристалла спектры ОДМР расщепляются на несколько пар линий.

На рис. 4.1.4 показаны спектры ОДМР, зарегистрированные на частоте 94 ГГц в том же монокристалле алмаза, при угле между приложенным магнитным полем и осью c кристалла $\theta = 8^\circ$ (близкой к ориентации $\langle 100 \rangle$) при

температурах 3 К и 20 К в условиях низкочастотной модуляции магнитного поля с амплитудой 0,05 мТл. Внизу показан спектр ОДМР, зарегистрированный с низкочастотной модуляцией рабочей частоты 94 ГГц с амплитудой 1,4 МГц, соответствующей амплитуде модуляции магнитного поля 0,05 мТл (1 мТл $\rightarrow$ 28 МГц). Частота низкочастотной модуляции магнитного поля и рабочей частоты составляла 680 Гц. Наблюдаются сигналы ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-эквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 нм.

4.2 NV-центры в алмазе как диагностический зонд, основанный на регистрации ОДМР при комнатной температуре

4.2.1 Диагностика локальной концентрации азота в алмазе

Одним из основных параметров для использования NV-центров в квантовых компьютерах и датчиках является время когерентности, определяемое как время спин-спиновой релаксации T_2 , которое в первую очередь зависит от расстояния между NV-центром и ближайшей парамагнитной примесью в виде глубоких доноров замещающего азота N, для которых также принято обозначение P1-центр. Азот всегда присутствует в алмазе, более того, он входит в состав NV-центра, то есть необходим для образования последнего и не может быть полностью удален из алмаза. При этом необходимо учесть, что концентрация азота в кристалле может быть неоднородна. Это особенно важно при исследованиях в малом объеме образца. Роль избыточных спинов замещающего азота N в дефазировании NV-дефектов была изучена в ансамбле и одиночном центре, подтвердив, что P1-центр может выступать в качестве основного источника декогеренции [81, 82, 83]. Таким образом, для достижения длительного времени когерентности концентрация замещающего азота N (P1-центры) должна быть минимальной в алмазе с NV-дефектами. Существуют оценки, которые показывают, что до расстояния ~ 15 нм между NV-центром и P1-центром, азот является основным источником декогеренции, а на больших расстояниях начинают играть важную роль магнитные моменты ядерных спинов изотопа углерода ^{13}C , содержание которого в природном алмазе составляет 1,1%. Связь между одним центром N и одним NV-дефектом может быть использована в некоторых приложениях, например, в квантовых вычислениях в качестве долговременной памяти о спиновых состояниях замещающего азота [84]. Наблюдение больших времен спиновой когерентности для NV- и P1-центров

позволяет обнаружить когерентную связь между этими дефектами даже на значительных расстояниях между ними.

Типичные концентрации замещающих азот P1-центров в алмазах и наноалмазах, используемых в сенсорах и квантовых вычислениях, варьируются от сотен ppm до долей ppm, в то время как концентрация NV-центров составляет менее 10% от концентрации замещающего азота N в том же материале. В таких системах с разбавленными спинами среднее расстояние между NV-центром и замещающим азотом N описывается статистическим распределением Пуассона для вероятности отсутствия соседнего центра на расстоянии r от NV-центра, равном $1/2 [84], \exp[-(4\pi r^3/3)] = 1/2$, где n_c – концентрация соответствующих типов дефектов в см⁻³. Затем среднее расстояние R (Рис. 4.2.1.1) определяется из концентраций в соответствии с соотношением:

$$R = 0.55n_c^{-1/3}, \quad (4.2.1.1)$$

где R - расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом N. Соответствующее расстояние R в основном определяется концентрацией замещающего азота N. Концентрация NV-центров вносит небольшую поправку к значению R , менее 3%. В результате концентрация NV-центров, используемая в качестве датчика для определения расстояния между замещающим азотом N и NV-центром, не вносит существенной погрешности. Таким образом, чтобы определить расстояние между NV-центром и замещающим азотом N, достаточно определить концентрацию только замещающего азота и затем, используя приведенную выше формулу (4.2.1.1), определить требуемое расстояние.

Поскольку NV-центры и P1 случайным образом распределены в решетке алмаза, существует множество различных пар с большим разбросом межцентровых расстояний R и углов между осями симметрии NV-центров и P1, которые для каждого центра совпадают с одним из четырех направлений кристалла $\langle 111 \rangle$. На Рис. 4.2.1.1 показана структура NV-центра (a) и

замещающего азота N (b), где NV-центр состоит из азота и вакансии в соседнем узле решетки, аксиальные ориентации NV-центра и N совпадают с одним из четырех $\langle 111 \rangle$ направлений кристалла; R - условно показанное расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом N. Энергия диполь-дипольного взаимодействия между двумя центрами со спинами S_1 и S_2 , которые связаны с NV ($S_1=1$) и P1 ($S_2=1/2$), то есть триплет-дублетным взаимодействием, описывается спиновым гамильтонианом [86]

$$H_{DD} = g_{S1} g_{S2} \mu_B^2 \left(\frac{1}{r_{12}^3} \right) \left[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad (4.2.1.2)$$

где $g_{S1} \mu_B = \gamma_1$ и $g_{S2} \mu_B = \gamma_2$ – значения изотропного g-фактора и гиромагнитные отношения для электронов первого и второго центров, соответственно, которые практически совпадают для рассматриваемых центров, то есть $\gamma_1 \approx \gamma_2 = 28$ МГц/мТл; μ_B – магнетон Бора; $\mathbf{S}_1$ and $\mathbf{S}_2$ - спиновые матрицы, соответствующие спинам NV и N, соответственно. Таким образом, наблюдается почти непрерывное распределение расщеплений пар триплет (NV) – дублет (N), вызванных диполь-дипольными взаимодействиями, которые не разрешаются в спектре ОДМР, но способствуют неоднородному уширению линий ОДМР. В результате, в образцах с более высокой концентрацией примеси азота, P1-центров, обнаруживается большая ширина линии ОДМР. В сильных магнитных полях триплетная и дублетная спиновые системы разделяются в результате их зеемановского взаимодействия с магнитным полем, и вклад магнитных диполь–дипольных взаимодействий в неоднородное уширение линий уменьшается, что приводит к значительному уменьшению ширины линии сигнала ОДМР [86].

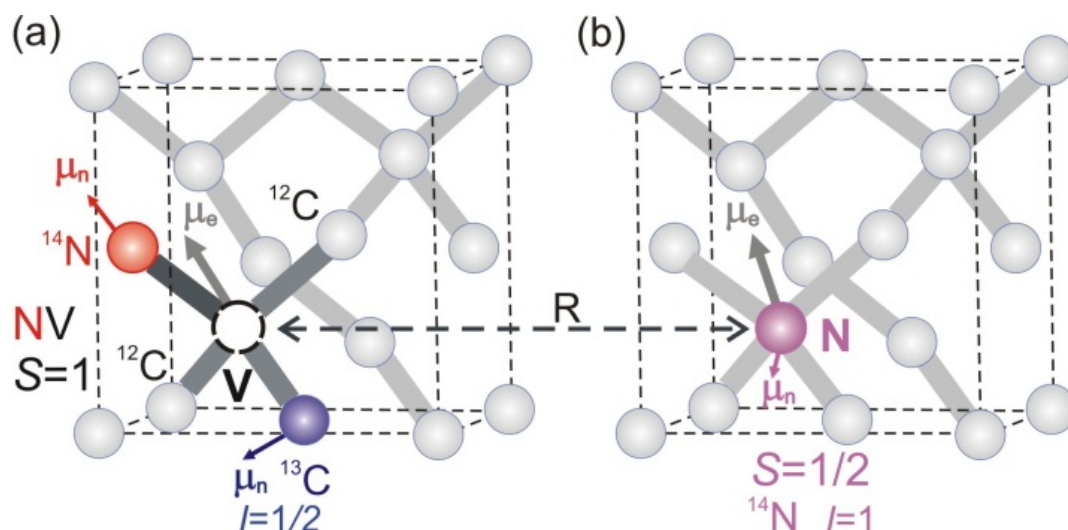


Рис. 4.2.1.1. Структура NV-дефекта (a) и замещающего азота N (b), где NV-дефект состоит из азота и вакансии в соседнем узле решетки, аксиальные ориентации NV и N дефектов совпадают с одним из четырех направлений кристалла $\langle 111 \rangle$; R - условно показанное расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом N.

Исследовались образцы алмазов с различными концентрациями азота (табл. 4.2.1.1), которые определялись различными методами, включая оптические и ЭПР, а также методами, установленными производителем кристаллов алмаза. Монокристаллические алмазы (тип Ib) были синтезированы методом высокого давления и высокой температуры. Также исследовались природные алмазы типа Ia («чистые», без азота). Для создания NV-центров образцы облучали электронами или быстрыми нейтронами с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре $750-800^{\circ}\text{C}$ в течение 1-3 часов. В результате облучения в алмазе образуются вакансии углерода, которые при нагревании диффундируют и захватываются замещающими атомами азота, создавая NV-центры. Замещающие атомы азота являются глубокими донорами в алмазе.

Таблица 4.2.1.1. Исследуемые образцы.

Образец	Концентрация азота (ppm)	Расстояние NV- N (нм)	Примечание
#1	~300	1,5	Эталонный образец
#2	~250	1,6	Эталонный образец
#3,	~150	1,9	Эталонный образец
#4	~100	2,1	Эталонный образец
#5	~50	2,7	Эталонный образец (природный алмаз)
#6	~1	10	Эталонный образец
#7	-	-	получен спеканием наноалмазов при высоком давлении и высокой температуре, без воздействия ионизирующего излучения
#8	-	-	природный алмаз, без воздействия ионизирующего излучения

На Рис. 4.2.1.2 показаны сигналы ОДМР NV-дефектов в серии эталонных образцов монокристаллов алмазов типа Ib, синтезированных методом HPHT. Спектры были зарегистрированы при комнатной температуре в нулевом магнитном поле. Слева показаны отношения интенсивности бокового сателлита (внутренний сателлит) к центральной линии $I(\text{sat})/I(\text{centr})$. Образцы (1) - (4) и (6) представляют собой искусственно выращенные алмазы, (5) - природный алмаз. Наряду с концентрациями, приведены расстояния R, рассчитанные по концентрациям с использованием формулы (4.2.1.1). Все спектры были зарегистрированы при низкой

мощности СВЧ, соответствующей частоте Раби 0,5–0,6 МГц. Внешние сателлиты на рис. 4.2.1.2 не показаны, поскольку даже в образцах с высокой концентрацией азота они имеют низкую интенсивность.

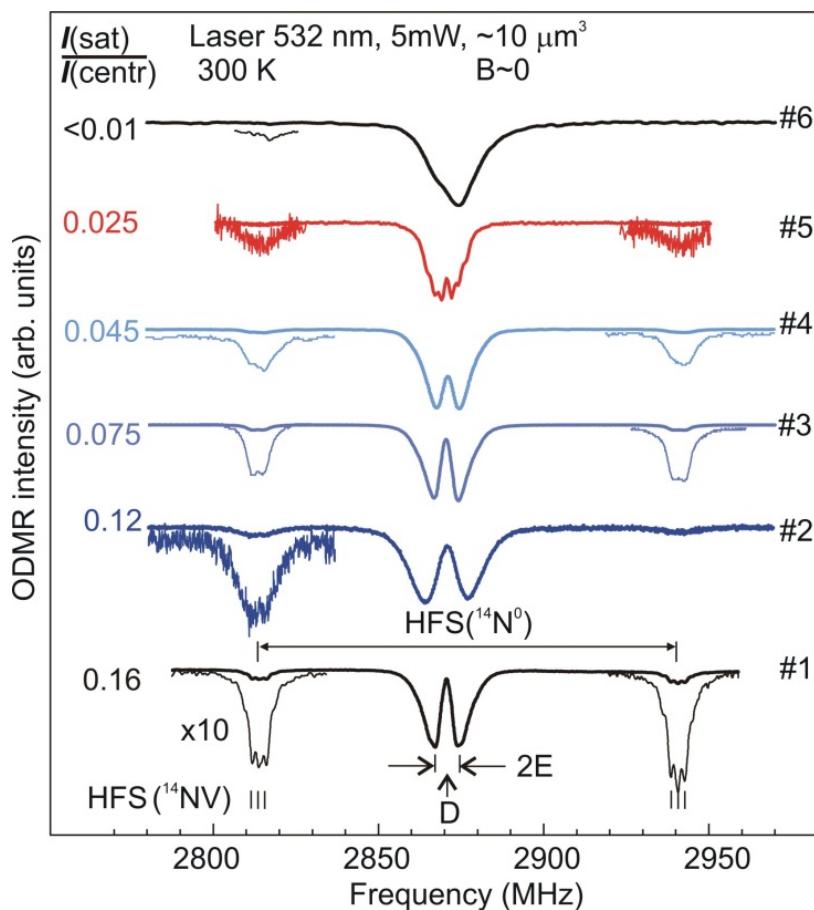


Рис. 4.2.1.2. Сигналы ОДМР NV-дефектов в алмазе, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле для серии эталонных образцов. Слева показаны отношения интенсивности внутренних сателлитов к центральной линии $I(\text{sat})/I(\text{centr})$.

Упрощенный спиновый гамильтониан, описывающий систему, связанную диполь-дипольным взаимодействием дефектов NV и N (см. рис. 4.2.1.1) в нулевом магнитном поле, состоит из трех частей (исключая

квадрупольные взаимодействия с азотом и сверхтонкое взаимодействие с лигандами ^{13}C).

$$H = \{D(S_{1Z}^2 - 2/3) + E(S_{1X}^2 - S_{1Y}^2) + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{A}_{\text{NV}} \cdot \mathbf{I}_N\} + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{I}_N + \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (4.2.1.3)$$

где первые три члена, выделенные фигурными скобками, описывают NV-дефект в нулевом магнитном поле. $S_1 = 1$ - спин NV-центра, S_{1Z} , S_{1X} и S_{1Y} - проекции спина S_1 ; параметры $D = 2870$ МГц и E (принимает значения примерно в диапазоне 0-20 МГц, в зависимости от деформации в образце алмаза), описывают аксиальную и неаксиальную части тонкой структуры NV-центра, соответственно; и $\mathbf{A}_{\text{NV}}$ - анизотропные параметры сверхтонкого взаимодействия ^{14}N для NV-центра, который аксиально симметричен относительно оси симметрии NV, показанной как $\langle 111 \rangle$ на рис. 4.2.1.1: $A_{\parallel} = -2,14$ МГц, $A_{\perp} = -2,70$ МГц, $P = -5,01$ МГц, где P - квадрупольный параметр [85]. Четвертый член описывает анизотропное сверхтонкое взаимодействие $\mathbf{A}_N$ ($A_{\parallel} = 114$ МГц и $A_{\perp} = 81,3$ МГц [86]) для азота N (P1-центр) с азотом ^{14}N (99,63 %), ядерный спин $I_N = 1$. Пятый член описывает усредненное диполь-дипольное взаимодействие NV- и N-дефектов. Исходя из гамильтониана для усредненного диполь-дипольного взаимодействия NV- и N-дефектов, скалярное значение J соответствует усредненному диполь-дипольному взаимодействию между электронным магнитным моментом NV-дефекта и электронным магнитным моментом азота N. Это взаимодействие описывается формулой (4.2.1.3) для определенного расстояния и определенных взаимных углов между осями NV- и N-дефектов. Величина диполь-дипольного взаимодействия уменьшается как R^{-3} , где R - расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом N (см. рис. 4.2.1.1).

Расстояние между боковыми линиями в спектрах ОДМР NV-центра в нулевом магнитном поле определяется сверхтонкими взаимодействиями с ^{14}N . Упомянутое сверхтонкое расщепление влияет на сигналы ОДМР NV-центра. В результате на частотах $|D| \pm 1/2A$ появляются боковые линии, так

называемые внутренние сателлиты, а при большой СВЧ мощности начинают преобладать дополнительные боковые линии на частотах $|D| \pm A$, см. [86, 87], так называемые внешние сателлиты. Параметр A является средним значением для сверхтонкого взаимодействия с ^{14}N в P1-центре

Важно отметить, что сигналы, связанные с внутренними сателлитами, наблюдаются при предельно малых мощностях СВЧ и могут найти применение для записи квантовой информации и в экспериментах накачка-зондирование.

Способ определения расстояния между NV дефектом и замещающим азотом N в кристалле алмаза запатентован [B3].

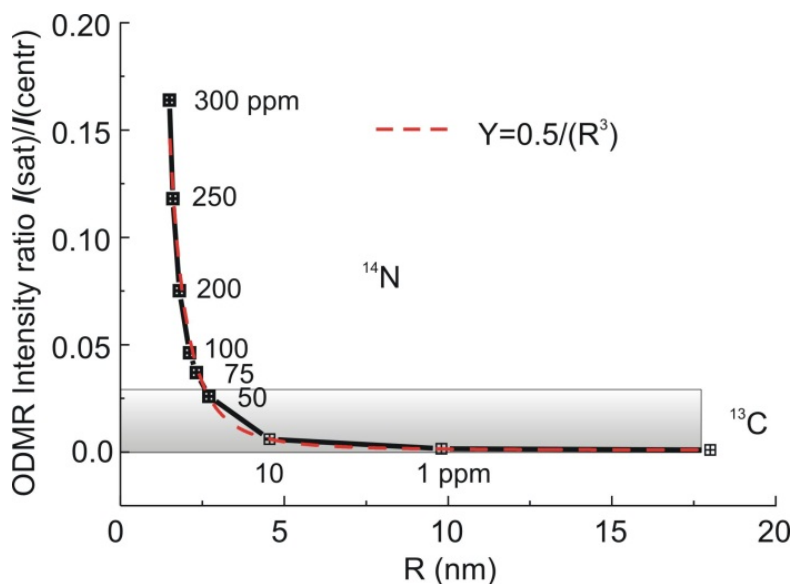


Рис. 4.2.1.3. Зависимость отношения интенсивности сигналов ОДМР боковой линии к центральной линии от расстояния между NV-дефектом и N. Пунктирной линией показана расчетная зависимость. Серым цветом обозначена область, в которой интенсивности внутренних сателлитов определяются преимущественно сверхтонким взаимодействием с ^{13}C .

Отношение интенсивности внутренних сателлитов к интенсивности центральной линии в спектре ОДМР от расстояния между NV-дефектом и N,

показанное на рис. 4.2.1.3, непосредственно связано с концентрацией замещающего азота, поэтому может служить зондом для оценки концентрации P1-центров. Это соотношение было оценено по концентрации замещающего азота N в контрольных образцах (рис. 4.2.1.2). Пунктирной линией показана симулированная зависимость в соответствии с экспериментальными точками в виде кривой: $Y \approx 0.5/R^3$, которая отражает диполь-дипольное взаимодействие между NV-дефектом и N.

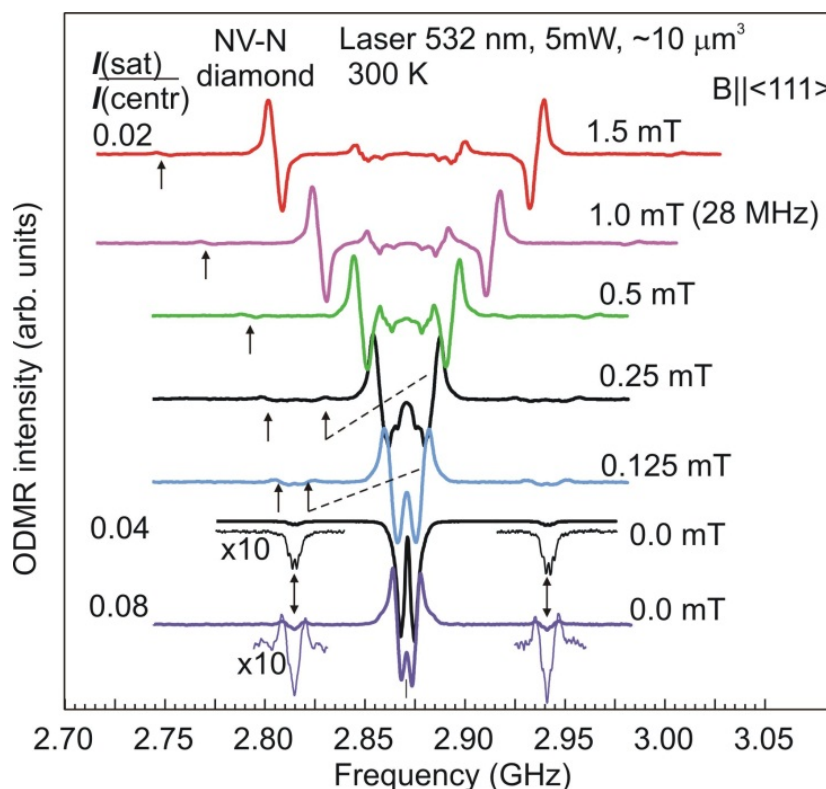


Рис. 4.2.1.4. Экспериментальные спектры ОДМР NV-дефектов, записанные при комнатной температуре в монокристалле синтетического алмаза для ориентации магнитного поля относительно оси кристалла $B \parallel \langle 111 \rangle$. Сигналы ОДМР NV-дефектов измерялись при амплитуде модуляции магнитного поля, равной 0,125 мТл, и при различных значениях магнитного поля. Слева показаны отношения интенсивности боковой линии к центральной линии $I(\text{sat})/I(\text{centr})$. Постоянное смещение магнитного поля подавалось непосредственно на модуляционные катушки одновременно с модуляцией.

В нулевом магнитном поле также представлен спектр (нижний на рис. 4.2.1.4), записанный с использованием низкочастотной модуляции мощности СВЧ. Сателлиты можно увидеть благодаря взаимодействию между NV- и N-центрами.

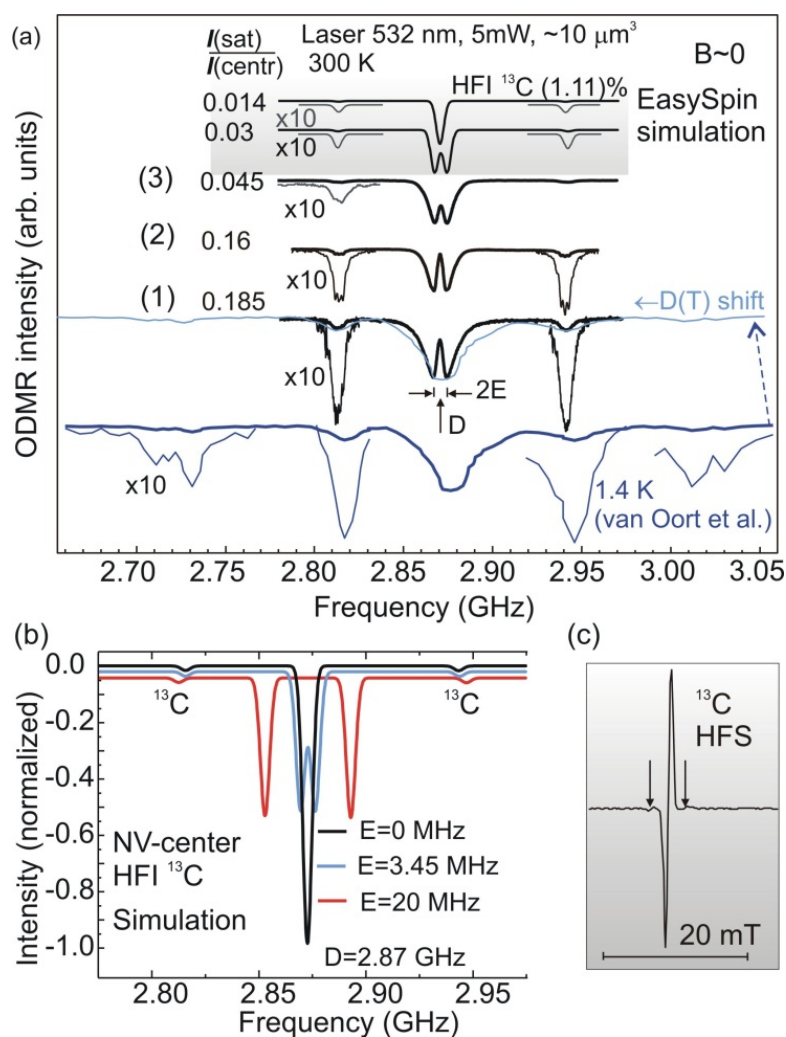


Рис. 4.2.1.5. (a) Сигналы ОДМР NV-дефектов в алмазе, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле в серии образцов. (b) Моделирование сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{13}C . (c) Фрагмент спектра высокочастотного ЭПР NV-центров в алмазе [A9] для демонстрации соотношения интенсивностей сателлитов ^{13}C и центральной линии.

Можно видеть, что отношение интенсивности увеличивается при использовании метода магнитной модуляции и уменьшается с увеличением магнитного поля, что согласуется с выводом о том, что эти сателлиты возникают из-за диполь-дипольного взаимодействия между NV^- и N-центрами.

На Рис. 4.2.1.5,а показаны сигналы ОДМР NV-дефектов в алмазе, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле для серии образцов. Спектр (1) был зарегистрирован в образце #7, полученном спеканием наноалмазов при высоком давлении и высокой температуре, и характеризовался максимальным значением отношения интенсивности внутреннего сателлита к центральной линии $I(\text{sat})/I(\text{centr})=0,185$. Спектры (2) и (3) показаны для сравнения и записаны в образцах #1 и #4 (из рис. 4.2.1.2) и соответствуют концентрации замещающего азота N, равной ~ 300 ppm и ~ 100 ppm, соответственно. Можно увидеть, что при низких концентрациях азота трудно разделить сверхтонкие взаимодействия с ^{14}N и ^{13}C ; (эта область выделена на рис. 4.2.1.3). В то же время при высоких концентрациях азота невозможно объяснить большое значение отношения $I(\text{sat})/I(\text{centr}) > 0.03$, сверхтонкой структурой ^{13}C из-за низкого содержания изотопа ^{13}C .

На рис. 4.2.1.5,b показаны эти сверхтонкие сателлиты, которые были смоделированы с использованием программного пакета EasySpin (см. [63]) для трех вариантов параметров спинового гамильтониана, отличающихся неаксиальным параметром $E=0, 345$ и 20 МГц, $D=2,87$ ГГц. Можно видеть, что расщепление центральной линии $2E$ приводит к увеличению отношения интенсивностей боковых линий к центральной $I(\text{sat})/I(\text{centr})$ примерно в 2 раза, то есть необходимо учитывать сумму интенсивностей двух центральных линий. В этом случае параметр E вносит небольшие изменения в положение линий сверхтонких сателлитов и также не приводит к их расщеплению. Были использованы известные параметры сверхтонких

взаимодействий для ^{13}C , расположенного в первой координационной сфере вакансии в NV-центре: $A_{\parallel}=199$ МГц, $A_{\perp}=121$ МГц.

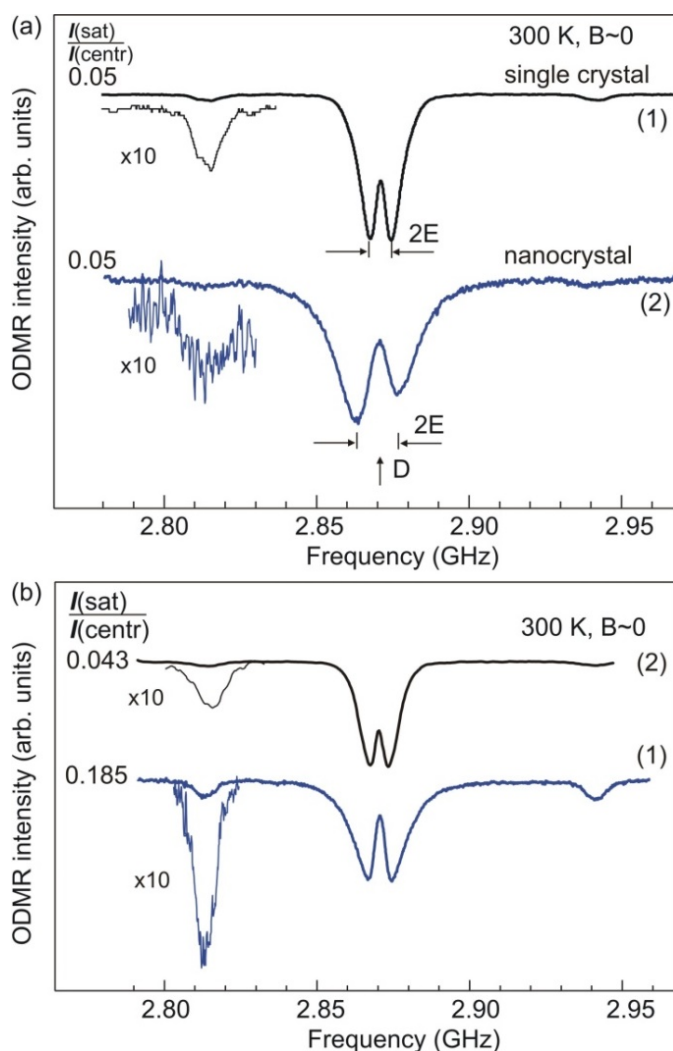


Рис. 4.2.1.6. (a) Сигналы ОДМР, зарегистрированные в двух образцах алмаза с примерно одинаковыми концентрациями N: в монокристалле алмаза и образце нанокристаллического порошка. (b) Сигналы ОДМР NV-дефектов, зарегистрированные в двух образцах алмаза, в которые NV-дефекты были введены без воздействия ионизирующего излучения: (1) образец, получен спеканием наноалмазов при высоком давлении и высокой температуре, и (2) NV-дефекты в природном алмазе, выделенные сфокусированным лазерным лучом в конфокальном микроскопе, объем ~ 1 мкм³.

Для сравнения эти зависимости также показаны на рис. 4.2.1.5,а (вставка) в виде кривых, выполненных в единой шкале. В качестве примера сверхтонких сателлитов ^{13}C на рис. 4.2.1.5,с показан фрагмент высокочастотного спектра ЭПР, см. [88], демонстрирующий соотношение интенсивностей сателлитов ^{13}C и центральной линии.

На рис. 4.2.1.6,а показаны сигналы ОДМР, зарегистрированные в двух образцах алмаза с NV-дефектами и замещающим азотом N с приблизительно одинаковыми концентрациями N в монокристалле и образце нанокристаллического порошка, демонстрирующие отсутствие влияния структуры образца на соотношение $I(\text{sat})/I(\text{centr})$. Увеличение напряжения в образце алмазного порошка отражается в увеличении параметра E.

С помощью сфокусированного лазерного луча с использованием конфокального микроскопа, было измерено расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом в природном алмазе (образец #8). Размер выделенного объема составлял $\sim 1 \text{ мкм}^3$. Алмаз не подвергался воздействию ионизирующего излучения, NV-дефекты образовались в нем естественным образом. Основываясь на соотношении интенсивностей $I(\text{sat})/I(\text{centr}) \sim 0,043$ (см. рис. 4.2.1.6,б, кривая 2), и используя калибровочную кривую (рис. 4.2.1.3) получаем расстояние между NV-дефектом и замещающим азотом N равное $\sim 2,25 \text{ нм}$. Пересчитав расстояние в концентрацию, используя соотношение (4.2.1), находим концентрацию P1-центров в выделенном объеме сфокусированного лазерного луча $n_{\text{C}} \sim 1.4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\sim 80 \text{ ppm}$). В соответствии с калибровочной кривой в [89, 90], эта концентрация замещающего азота N приводит к значению когерентности $T_2 \approx 2 \text{ мкс}$. Таким образом, сканируя лазерным лучом образец, можно создать пространственную (трехмерную) карту расстояний между NV-дефектом и замещающим азотом N, а также карту концентраций P1-центров и времен их когерентности T_2 с разрешением конфокального микроскопа вплоть до $\sim 0,3 \text{ мкм}^3$.

Гамильтониан для описания обменно-связанной пары, включающий изотропное обменное взаимодействие между двумя идентичными магнитными центрами со спинами $S_1 = S_2 = 1/2$ и зеемановским взаимодействием (без учета сверхтонких взаимодействий), имеет вид:

$$H = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (4.2.1.4)$$

где J - изотропное обменное взаимодействие, а g_e - изотропный g -фактор изолированного донора. Если J намного больше энергии Зеемана, то есть $J \gg g_e \mu_B B$, систему можно удобно описать в терминах общего спина, равного 0 или 1. Для изотропной системы со спином $S = 1$ спиновый гамильтониан записывается в виде

$$H = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot (\mathbf{A}/2) \cdot (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (4.2.1.5)$$

в этом случае сверхтонкие константы становятся в два раза меньше.

Это также является верным в нулевом магнитном поле, если J намного больше, чем сверхтонкое расщепление для каждого донора, т.е. когда $J \gg A$. В этом случае можно рассматривать электроны как систему, описываемую квантовыми числами S и M_S , где $S = 1, 0$ и $M_S = 1, 0, -1$, но ядра по-прежнему описываются $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$. Теперь состояния $S=0$ и 1 являются хорошо известными синглетными или триплетными состояниями.

Резонансное микроволновое излучение с осциллирующей компонентой магнитного поля B_1 , перпендикулярной постоянному магнитному полю, вызывает переходы, которые приводят к линиям $4I+1$. Интенсивность не будет равномерной. Для $I_1=I_2=1$ имеется пять линий с отношением интенсивности, равным 1:2:3:2:1. Электронный парамагнитный резонанс пар и триад азота в 6H-SiC наблюдался и анализировался в [91, 92, 93, 94]. Предсказанные спектральные характеристики для пар азота также показаны на рис. 4.2.1.7. Результирующий спектр для такой пары дает картину интенсивности 1:2:3:2:1, разнесенную на половину сверхтонкой константы

изолированного донора, как указано в смоделированном спектре. В общем, спектры для любого азотного кластера идентичных доноров азота располагаются на центральной линии изолированного донора и распределяются между двумя внешними линиями изолированного донора.

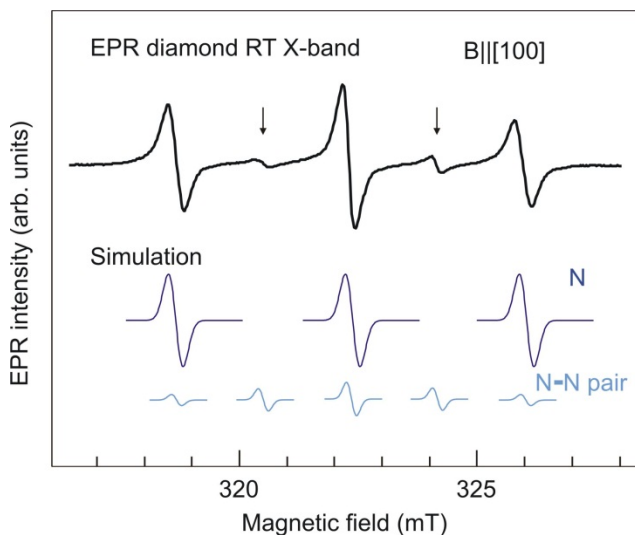


Рис. 4.2.1.7. Спектр ЭПР азота в алмазе, измеренный в X-диапазоне при 300 К. В нижней части рисунка показаны смоделированные спектры замещающего азота N в алмазе и азотных пар N-N, связанных сильным диполь-дипольным взаимодействием.

Спектры ЭПР, состоящие из пяти линий, для донорных пар N, которые были использованы для расчета спектра ЭПР, представленного на рис. 4.2.1.7, появляются только в случае $J \geq 20A$ (A - константа сверхтонкого взаимодействия для атома азота N в позиции замещения). Важно, что по мере дальнейшего усиления обменного взаимодействия эти спектры остаются практически неизменными и, следовательно, имеют четко определенную структуру. В противоположном случае, когда $J \leq 20$, спектр ЭПР радикально меняется с уменьшением J вплоть до значений $J \leq 0.1A$, которые меньше ширины отдельных линий ЭПР. При дальнейшем снижении значения J спектр ЭПР остается практически неизменным и состоит из трех линий, соответствующих изолированным донорам азота. Таким образом, сигналы

ЭПР могут наблюдаться для пар доноров N только в случаях сильных обменных взаимодействий ($J \geq 20A$) и слабых обменных взаимодействий ($J \leq 0.1A$). Для промежуточных значений J спектр ЭПР усредняется по всем возможным значениям J и представляет собой сигнал низкой интенсивности, который трудно обнаружить. Таким образом, единственными надежными данными, которые следует использовать для характеристики фактического распределения доноров в алмазе, являются соотношения интенсивностей сигналов ЭПР от изолированных донорных центров и пар.

Таким образом, наряду с общепринятой моделью взаимодействия NV-центра с одним замещающим атомом азота, существуют ситуации, в которых NV-центр взаимодействует с парой доноров азота, связанных сильным обменным взаимодействием. Эта схема показана на рис. 4.2.1.8,a,b. Внешний вид такой структуры должен сильно зависеть от концентрации азота. На рис. 4.2.1.1,a,b и рис. 4.2.1.8,a,b с использованием программного пакета EasySpin [63] смоделированы две рассматриваемые структуры.

Результаты расчетов спектров представлены в нижней части рис. 4.2.1.8. (с). Расчеты системы NV-N хорошо согласуются с результатами работы [87].

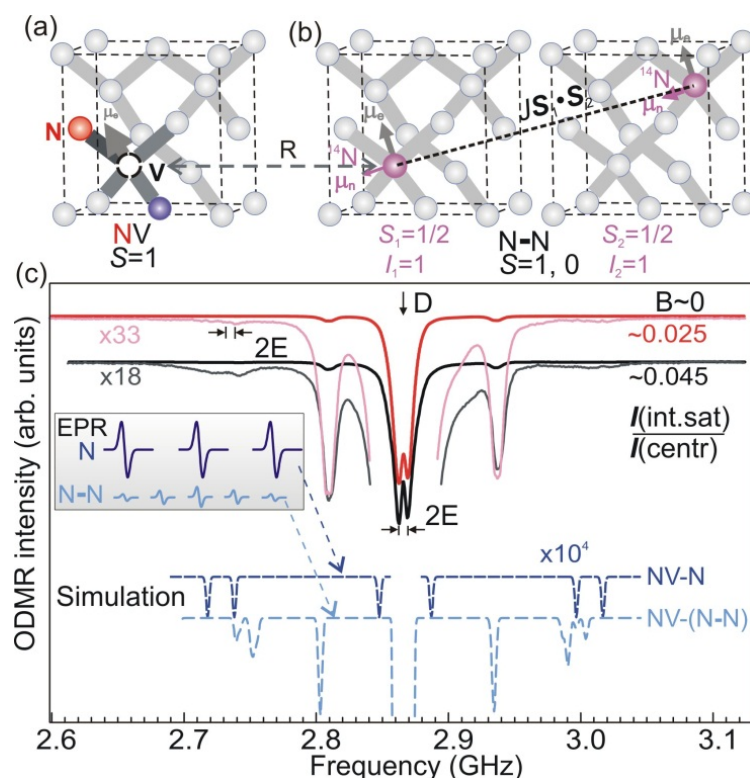


Рис. 4.2.1.8. Структура NV-дефекта (а) и замещающей пары азота, связанных диполь-дипольным взаимодействием (b). (c) Спектр ОДМР NV-центров в нулевом магнитном поле, записанный при комнатной температуре в двух монокристаллах алмаза, облученных электронами и отоженных при 800 °С. На вставке - смоделированные спектры ЭПР замещающего азота N и азотных пар N-N, связанных сильным диполь-дипольным взаимодействием (см. рис. 4.2.1.7).

В обоих случаях для NV-центра и для замещающего атома азота использовались параметры спинового гамильтониана: $S=1$, $D=2,87$ ГГц, $E=0$ (для NV); $S=1/2$, $I=1$, $A_{||}=114$ МГц, $A_{\perp}=81$ МГц (для N). Для взаимодействия NV-центра с одним атомом азота использовалось значение $J(\text{NV-N}) = 10$ МГц, во второй структуре (рис. 4.2.1.8, а, b) было добавлено взаимодействие между двумя атомами азота $J(\text{N-N}) = 6000$ МГц.

4.2.2 Диагностика локальных напряжений в алмазе

Сигнал ОДМР NV центра в основном состоянии 3A_2 ($S=1$) в нулевом магнитном поле описывается стандартным спиновым Гамильтонианом [3]: $\hat{H}=D[\hat{S}_z^2-S(S+1)/3]+E(\hat{S}_x^2-\hat{S}_y^2)$. В условиях отсутствия напряжений в алмазе параметр $D=2870$ МГц при комнатной температуре; параметр $E=0$ (см. Рис. 4.2.2.1(a)).

Наличие напряжений в кристалле алмаза или алмазной структуре приводит к изменению величин параметров D и E , при этом напряжения вносят незначительную относительную вариацию параметра D , тогда как изменения E носят абсолютный характер, так как отсчитываются от нулевого значения. При деформации кристалла, нарушающей тригональную симметрию центра, вырождение подуровней $M_S = \pm 1$ снимается с дальнейшим расщеплением, зависящим от напряжения/деформации, обозначенным на Рис. 4.2.2.1 (a) $\Delta=2E$, [МГц].

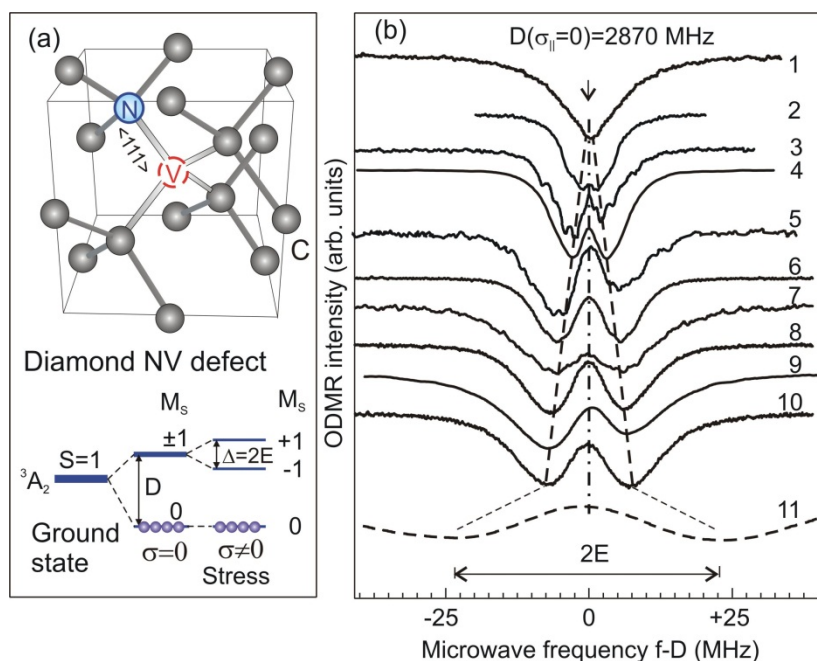


Рис. 4.2.2.1. (a) Структура NV – дефекта. (b) Сигналы ОДМР NV дефектов в серии контрольных образцов алмазов и наноалмазов с разными концентрациями азота N и NV дефектов.

ОДМР NV-дефектов как метод измерения напряжений использовался в условиях внешнего гидростатического давления до 60 ГПа [95], а также путем измерения деформационной связи спина NV-дефекта с алмазным механическим осциллятором [96] и связи деформации, вызванной механическим движением алмазного кантилевера, со спиновыми свойствами встроенного в кантилевер NV-дефекта [97]. В результате были получены величины изменения параметра D , $dD(P)/dP = 14.58$ МГц/ГПа, характеризующего напряжение вдоль тригональной оси симметрии для NV-дефекта, и оценен усредненный градиент напряжения $d(\Delta=2E)(P)/dP \approx 35$ МГц/ГПа, обусловленный отклонением кристаллического поля от тригонального поля под действием локальных напряжений/деформаций. В работах [96, 97] имеется некоторое расхождение в данных по градиентам напряжений. При этом все параметры получены под внешним давлением и не отражают собственные напряжения/деформации, возникающие в окружении NV-дефекта. В работе [95] нет данных о влиянии поперечной деформации на параметр $\Delta=2E$.

Визуализация деформаций в поликристаллическом алмазе с использованием ОДМР NV-дефектов была продемонстрирована в работе [98]. В работе [99] метод ОДМР использовался для измерения деформации непосредственно на месте изготовления алмазных фотонных структур, с использованием собственных NV центров.

На рис. 4.2.2.1,а представлена структура NV^- дефекта. NV дефект находится в отрицательно заряженном состоянии NV^- и характеризуется электронным спином $S=1$. Тонкая структура спиновых уровней NV центра в основном состоянии 3A_2 в нулевом магнитном поле с расщеплением $D = 2870$ МГц в отсутствие напряжений/деформаций; и в присутствии

нетригональной деформации с расщеплением между уровнями $M_S=+1$ и $M_S=-1$, зависящим от напряжения/деформации, обозначенным $\Delta=2E$.

На рис. 4.2.2.1,b приведены сигналы ОДМР NV дефектов в алмазе, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле в серии контрольных образцов алмазов и наноалмазов с разными концентрациями азота N и NV-центры, в которые NV-центры создавались различными методами (см. табл. 4.2.2.1).

Таблица 4.2.2.1. Исследуемые образцы.

Образец	Концентрация азота	Примечание
#1	<1 ppm	CVD, NV дефекты созданы путем имплантации азота и последующим отжигом
#2	изменяется от 1 до 100 ppm вдоль пластины алмаза, ОДМР зарегистрирован в области кристалла с минимальной концентрацией азота	НРНТ, NV дефекты созданы путем облучения электронами и последующим отжигом
#3	<1 ppm	природный алмаз типа IIa, NV дефекты созданы путем облучения нейтронами и последующим отжигом
#4	Нет данных	природный алмаз без облучения

#5	~200 ppm	НРНТ, NV дефекты созданы путем имплантации азота и последующим отжигом
#6	~100 ppm	НРНТ, NV дефекты созданы путем облучения нейтронами с последующим отжигом
#7	Нет данных	поликристаллический наноалмаз, не облучался и не отжигался
#8	~100 ppm	Element-6, НРНТ, NV дефекты созданы путем облучения протонами с последующим отжигом
#9	100-120 ppm	коммерческий образец 300 нм, 3 ppm NV
#10	до 500 ppm (по данным ЭПР)	наноалмазы, спеченные в условиях НРНТ, облучению не подвергались; в образце зарегистрирована высокая концентрация NV дефектов (~50 ppm) (детали приведены в [100])
#11	Нет данных	одионые NV дефекты в детонационном наноалмазе 5 нм, по данным работы [101]

Введем две предельные величины внутренних локальных напряжений/деформаций в кристалле алмаза. Первая: идеальная структура, в

которой отсутствуют напряжения, то есть, параметр спинного гамильтониана $E=0$, берется в качестве нулевой точки отсчета. Вторая: за максимальную точку берется расщепление между уровнями $M_S=-1$ и $M_S=+1$, равное $\Delta = 2E = 46$ МГц, в детонационном наноалмазе диаметром ~ 5 нм и являющееся максимальным расщеплением, зарегистрированным для внутренних локальных напряжений/деформаций в алмазе в месте расположения NV дефекта (это расщепление было измерено в работе [101]).

Как видно из рис. 4.2.2.1, b все величины расщеплений $\Delta = 2E$ находятся в диапазоне этих двух предельных величин: от 0 до 46 МГц. По значениям $\Delta=2E$ в каждом контрольном образце, были определены напряжения σ (МПа) и пропорциональная напряжению относительная деформация ε , в соответствие с формулой $E_{\text{diam}} = \sigma/\varepsilon$, где Модуль Юнга для алмаза $E_{\text{diam}}=1200$ ГПа.

Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ε от величины $\Delta=2E$ представлена на рис. 4.2.2.2 Линией показана формула для этой зависимости σ (МПа) = 28.5Δ (МГц), позволяющая определять напряжения/деформации в области расположения NV центра.

Этот способ определения локальной деформации в кристалле алмаза с использованием оптически детектируемого магнитного резонанса NV дефектов запатентован [B1].

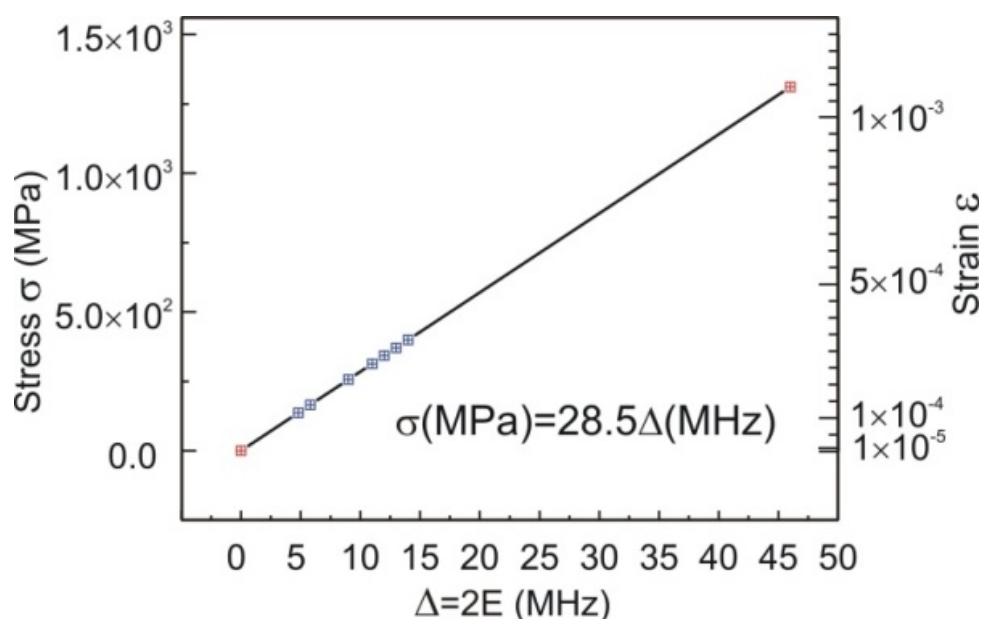


Рис. 4.2.2.2. Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ϵ от величины расщепления между уровнями $M_S=+1$ и $M_S=-1$ $\Delta = 2E$.

В заключение отметим, что в работе [100] измерено расщепление $D=2880$ МГц, то есть сдвиг по отношению к NV дефекту в ненапряженном алмазе составляет $+10$ МГц, что означает, что имеется локальное сжатие с напряжением 685 МПа. Положительный знак E означает локальное сжатие в поперечной плоскости. Таким образом, полученная величина $\Delta=2E = 46$ МГц соответствует напряжению сжатия $\sigma = 1310$ МПа и относительной деформации сжатия $\epsilon = 1.09 \times 10^{-3}$.

4.3 Метод детектирования магнитного резонанса с температурной разверткой

На рис. 4.3.1 показаны спектры ОДМР NV дефектов в кристалле алмаза. Исследовались коммерческие образцы объемного алмаза НРНТ микронного и миллиметрового размера, с исходной концентрацией азота 100 ppm. Образцы подвергались облучению либо электронами, либо нейтронами в дозе 10^{18} см^{-2} с последующим отжигом при 800 °С; концентрация NV-центров в облученных и отожженных образцах по ЭПР-измерениям составляла около 10 ppm.

Спектры зарегистрированы в нулевом магнитном поле при температурах 25 °С и 260 °С по интенсивности фотолюминесценции бесфоновой линии NV дефектов 637 нм и фоновых повторений путем сканирования частоты при постоянной температуре. Фотолюминесценция возбуждалась лазером 532 нм. Сигналы при температурах 25 °С и 260 °С имеют практически одинаковую форму, но смещены относительно друг друга на величину порядка 30 МГц. В спектрах наблюдаются две интенсивные центральные линии, которые могут быть описаны стандартным спин-гамильтонианом с постоянными тонкой структуры $D = 2870 \text{ МГц}$ и $E = 3.5 \text{ МГц}$ при 25 °С и $D = 2842.5 \text{ МГц}$ и $E = 3.1 \text{ МГц}$ при 260 °С.

В дополнение к этому, в спектре наблюдались две относительно слабые полосы люминесценции по обе стороны от интенсивной основной двойной линии. Боковые полосы люминесценции показаны в увеличенном масштабе на рис. 4.3.1, b, c.

Был разработан новый метод регистрации ОДМР спектров, путем сканирования температуры при фиксированной частоте в фиксированном магнитном поле. Необходимым условием для применения этого метода является наличие, по крайней мере, нескольких параметров спинового

гамильтониана, чувствительных к температуре, например, аксиальной (D) и поперечной (E) констант.

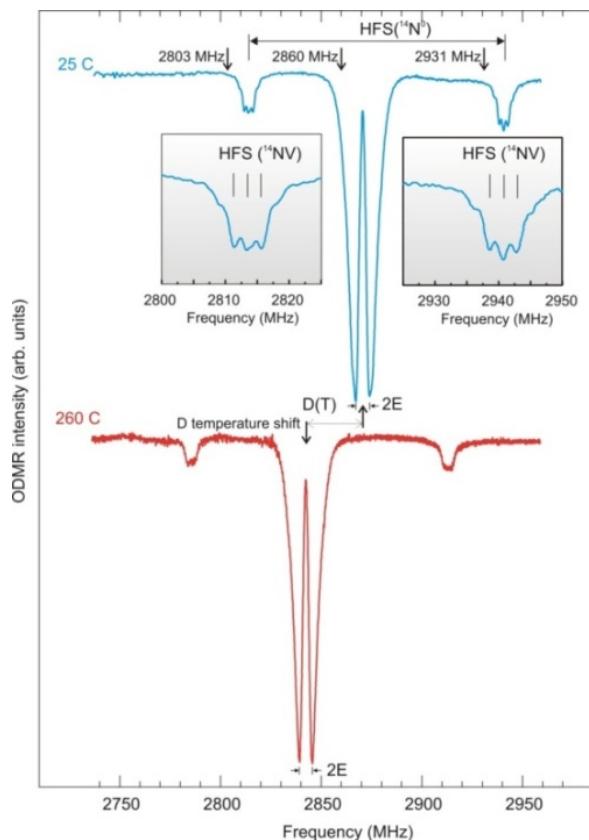


Рис. 4.3.1. Спектры ОДМР NV-центров в нулевом поле, измеренные при 25 °С и 260 °С; на вставках: низкочастотная и высокочастотная боковые полосы, записанная в расширенном масштабе при 25 °С.

Центральные линии, низкочастотная (LF) и высокочастотная (HF) полосы были записаны при фиксированных частотах 2860, 2803 и 2931 МГц, соответственно. Видно, что эти сигналы имеют схожую температурную зависимость, что позволяет сделать вывод о принадлежности сигналов одной парамагнитной системе. В спектрах ОДМР, зарегистрированных с разверткой температуры, также разрешалась дополнительная структура, указанная на рис. 4.3.2 вертикальными черточками. Данное расщепление вызвано сильным сверхтонким взаимодействием с замещающим N_s центром и слабым сверхтонким взаимодействием с ядром ^{14}N в NV-дефекте.

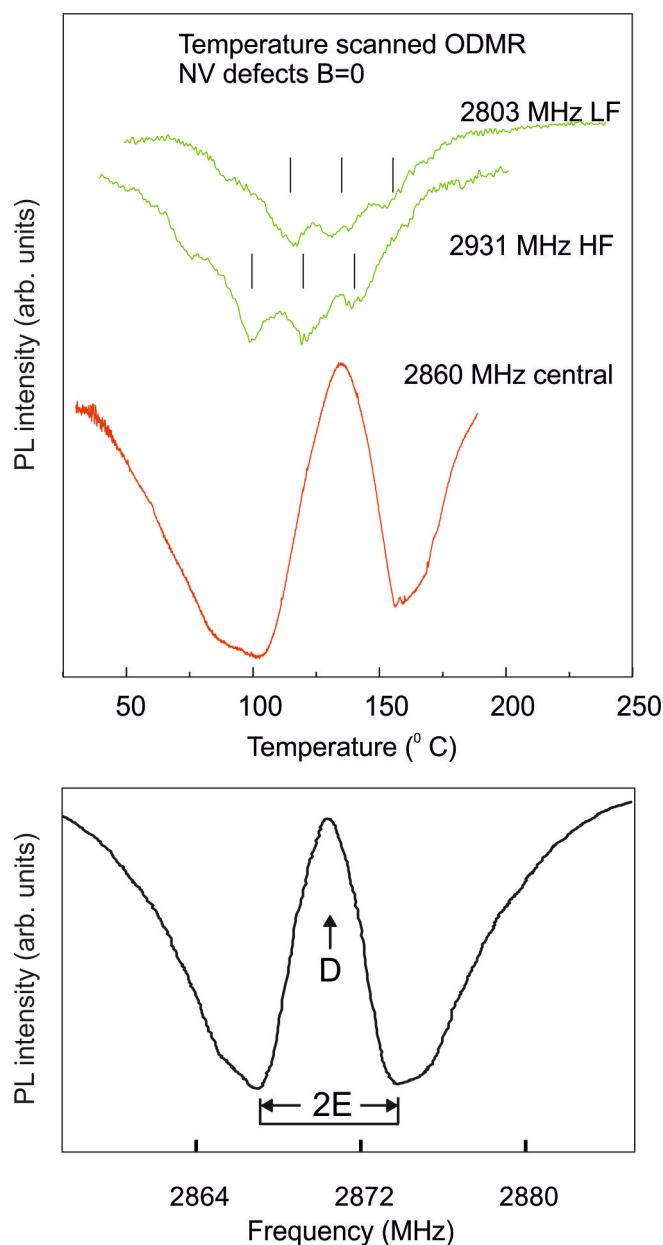


Рис. 4.3.2. (а) Спектры ОДМР NV-центров, взаимодействующих с изолированными атомами азота N_S , зарегистрированные в нулевом магнитном поле на фиксированных частотах, указанных на рис. 4.3.1 (а), при 25 °С со сканированием температуры; (b) для сравнения представлена центральная часть измеренного при 25 °С спектра ОДМР рис. 4.3.1,а.

Для стабилизации температуры образец алмаза с NV-дефектами был помещен в воду. Поразительным результатом является то, что интенсивность сигналов ФЛ и ОДМР увеличилась более чем в три раза. На рис. 4.3.3

представлены спектры ОДМР NV-дефектов n-облученного и отожденного кристалла алмаза в нулевом поле, зарегистрированные при 25 °С на воздухе и в воде.

В соответствии с законом Снеллиуса, описывающего преломление света на границе двух прозрачных сред, большая часть ФЛ оказывается внутри алмазной матрицы, поскольку полное внутреннее отражение (ПВО) достигается, как только угол сбора ФЛ $\theta > \theta_{\text{ПВО}} = \arcsin(n_c/n_d)$; n_c и n_d – показатели преломления среды собирающей оптики и алмаза, соответственно. Для границы алмаз-воздух это ограничивает угол сбора ФЛ до $\theta_{\text{ПВО}} \sim 24.4^\circ$, для поверхности алмаз-вода $\theta_{\text{ПВО}} \sim 33.3^\circ$.

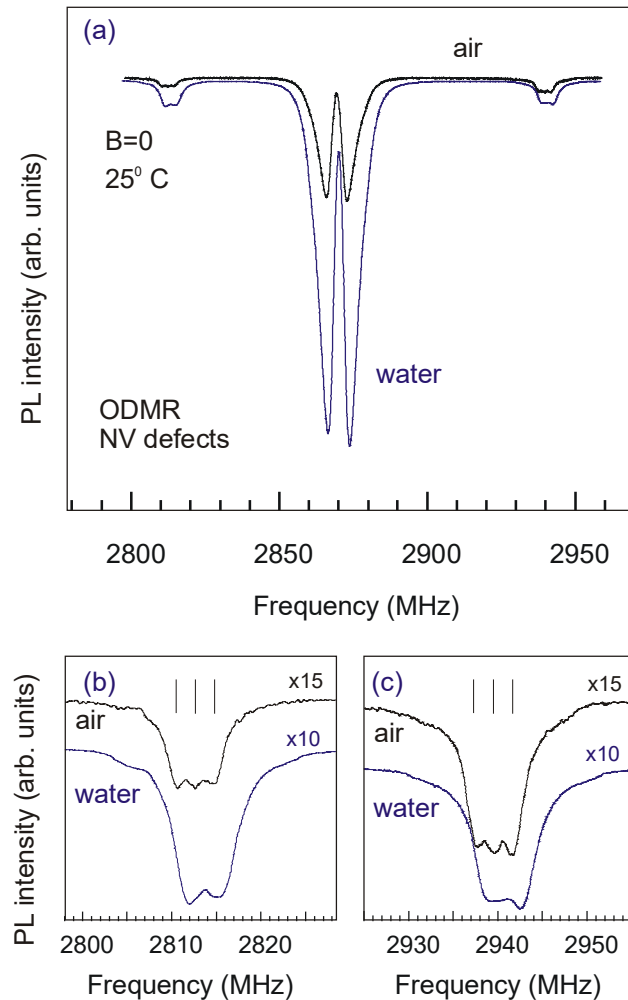


Рис. 4.3.3. (a) Спектры ОДМР NV-центров в нулевом поле, зарегистрированные при 25°С на облученном нейтронами и отожденном кристалле алмаза, измеренные на воздухе и в воде; (b, c) – боковые полосы, смещенные в низкочастотную и высокочастотную стороны от центра

основного двойного перехода, зарегистрированные в увеличенном масштабе в воздухе и в воде.

С использованием объектива микроскопа с числовой апертурой 0.85 эффективность сбора была оценена как всего 2.6% для плоской поверхности алмаза в воздухе [102]. Таким образом, при помещении алмаза в воду эффективность излучения света от алмаза значительно возрастет за счет увеличения $\theta_{\text{ПВО}}$, что и продемонстрировано на рис. 4.3.3.

Аналогичные спектры ОДМР с температурной разверткой были получены в карбиде кремния политипа 15 R, содержащем V_{Si} -центры [A16].

Метод детектирования магнитного резонанса с температурной разверткой запатентован [B10].

Выводы к главе 4

Показано, что для NV-центров в алмазе в сильных ($\sim 3\text{--}5$ Т) магнитных полях, как и в нулевом и слабых магнитных полях, происходит эффективное оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней, с заполнением уровня $M_S = 0$ и опустошением уровней $M_S = \pm 1$, что позволило регистрировать ОДМР по изменению интенсивности фотолюминесценции, достигающим 10% в момент резонанса [A9, A20].

Показано, что внутренние сателлиты, наблюдаемые в спектрах ОДМР NV-центров в нулевом магнитном поле, можно объяснить взаимодействием между NV-центром и обменно-связанной парой азота.

Отношение интенсивности внутренних сателлитов к интенсивности центральной линии в спектре ОДМР NV-центра непосредственно связано с концентрацией замещающего азота, и может служить зондом для оценки концентрации P1-центров [A10].

Предложен метод диагностики локальных напряжений/деформаций в алмазе при комнатной температуре на основе ОДМР NV-дефектов в нулевом

магнитном поле с применением низкочастотной модуляции мощности СВЧ [A11].

Разработан новый метод регистрации сигналов магнитного резонанса с разверткой температуры основанный на температурной зависимости параметров спинного гамильтониана исследуемой парамагнитной системы [A12, A18, A23].

5. Спиновые центры в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ^{13}C

Введение

Карбид кремния (SiC) широко используется в электронных устройствах с возможностью применения их в экстремальных условиях окружающей среды. В SiC имеются два семейства спиновых центров окраски с $S=1$ и $S=3/2$, обладающих свойством оптического выстраивания населенностей спиновых уровней. Уникальные магнитно-оптические свойства, позволяющие оптически манипулировать электронными и ядерными спинами в условиях окружающей среды, дают возможность рассматривать эти спиновые центры в качестве материальной платформы для спинтроники, сенсорики, квантовой обработки информации, разработки гибридных квантовых систем [3, 17, 18-22, 24- 26, 103-110]. В настоящей работе будет рассмотрено семейство триплетных ($S=1$) центров окраски, являющихся нейтральными дивакансиями в виде ковалентно связанной пары вакансий $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ [3, 17, 22, 26]. Симметрия этих центров обусловлена направлением связи Si-C, расщепления тонкой структуры для этих центров находятся в гигагерцовом диапазоне, подобно NV центрам в алмазе [3, 111].

Основные спиновые явления в SiC в значительной степени определяются наличием изотопов кремния и углерода с ядерными магнитными моментами, несмотря на то, что природное содержание этих изотопов составляет единицы процентов: 4,7% для ^{29}Si и 1,1% для ^{13}C . Для многих квантовых применений спиновых центров в SiC важно определять частоты электронно-ядерных взаимодействий, при этом низкое содержание изотопов с ядерными магнитными моментами часто затрудняют их измерения. Тем не менее, они необходимы для управления ядерными и электронными спиновыми состояниями при использовании спиновых

центров в качестве сенсоров, кубитов, создания гироскопов на ядерных спинах, поэтому для их определения были использованы кристаллы SiC, обогащенные изотопом ^{13}C до 12%.

В ряде алгоритмов применения спиновых центров в SiC в квантовой обработке информации рассматривается возможность использования ядерных спинов ^{13}C и ^{29}Si в качестве долговременной памяти (см., например, [3]). Необходимые частоты сверхтонких взаимодействий с ^{13}C и ^{29}Si , в том числе и с ядрами, удаленными от места локализации спинового центра, получены с помощью исследований двойного электронно-ядерного резонанса. Для использования спиновых центров важно выяснить воздействие изотопа ^{13}C с ядерным магнитным моментом на релаксационные характеристики этих центров.

В [112] был предложен квантовый термометр с субмикронным разрешением на карбиде кремния, основанный на зависимости расщепления тонкой структуры спиновых центров от температуры по аналогии с температурной разверткой NV [A11], метод продемонстрирован на образце 15R-SiC [113]. В работе [114] показано применение метода LAC для субмикронного квантового магнитометра, а в работе [115] продемонстрирована возможность осуществлять оптически индуцированные спиновые манипуляции на центрах окраски со спином $S = 3/2$ в ромбическом поли tipe 21R-SiC.

Одной из задач квантовой информатики и сенсорики является достижение длительного времени спиновой когерентности (T_2) для спиновых центров в SiC. В ряде алгоритмов применения этих центров в SiC для квантовой обработки информации рассматривается возможность использования ядерных спинов ^{13}C в качестве долговременной памяти, подобно тому, как это было сделано в алмазе на NV-центрах [78, 116]. Изучение влияния содержания изотопов с ядерным магнитным моментом на релаксационные характеристики спиновых центров является одной из ключевых задач, так как когерентные свойства спиновых центров окраски в

SiC в значительной степени определяются наличием изотопов с ядерными магнитными моментами кремния ^{29}Si и углерода ^{13}C . Ожидается уменьшение времен спиновой релаксации при увеличении содержания изотопов ^{29}Si и ^{13}C . Однако, большие времена релаксации необходимы для управления ядерными и электронными спиновыми состояниями при использовании спиновых центров в качестве сенсоров, кубитов, а также для создания гироскопов на ядерных спинах. Для применения квантовых свойств ядер необходима технология по обогащению изотопами с ядерными магнитными моментами, при этом важно оценить предельные концентрации этих изотопов, существенно не изменяющие когерентные свойства спиновых центров.

Исследуемые образцы

Кристаллы 6H-SiC, обогащенные изотопом ^{13}C до 12%, были выращены сублимационным сэндвич-методом [117]. Изотоп ^{13}C был выбран в связи с большим магнитным моментом по сравнению с ^{29}Si , сильными сверхтонкими взаимодействиями [A14] и возможностью увеличения содержания более чем на порядок, оставаясь в разумных пределах концентраций ^{13}C . Ограничением концентрации ^{13}C также является сильное уширение линий, которое приведет к одной широкой линии ОДМР с отсутствием разрешенных сверхтонких компонент от ^{13}C .

Образцы подвергались облучению быстрыми нейтронами при комнатной температуре с дозой $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ с последующим 30 минутным изохронным отжигом при температуре 700°C . Кристаллы были выколоты в виде пластин с известной кристаллографической ориентацией с возможностью вращения образца в магнитном поле в заданных плоскостях.

Часть измерений проводилась на спектрометре Eleksys E680, работающим на частоте 94 ГГц в непрерывном и импульсном режимах. Оптическое возбуждение подавалось на образец, помещенный в резонатор спектрометра, по держателю образца, играющему роль световода. Таким образом, освещался весь образец, размером $0.2 \times 0.2 \times 1 \text{ мм}^3$.

Для измерений спектров электронного парамагнитного резонанса, времени спин-решеточной релаксации (T_1), спин-спиновой релаксации (T_2) и осцилляций Раби в SiC использовалось электронное спиновое эхо.

5.1. Полностью оптическая регистрация сверхтонких электронно-ядерных взаимодействий в спиновых центрах в кристаллах 6H-SiC

Ниже представлены результаты исследования центров окраски со спином $3/2$ в гексагональном политипе 6H-SiC. Эти центры были введены в монокристаллы 6H-SiC с низкой концентрацией азота путем облучения кристалла электронами с энергией 2 МэВ и потоком $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Исследовались кристаллы 6H-SiC, выращенные с модифицированным изотопным составом ^{13}C и ^{29}Si . Как уже отмечалось в главе 1, центры окраски в 6H-SiC со спином $S=3/2$ принято обозначать по соответствующим бесфононным линиям ФЛ: V1, V2, V3 центры. Эти центры окраски обладают аксиальной симметрией вдоль оси c кристалла. Электронная структура центров со спином $3/2$ является дискуссионной, но однозначно установлено, что в основе этих центров находится отрицательно-заряженная вакансия кремния со спином $S=3/2$. Аксиальная симметрия центра определяется как структурой кристалла, так и наличием возмущения в виде собственного дефекта вдоль оси c [3, 107, 118, 119].

Спектр ЭПР спиновых центров с $S=3/2$ описывается спиновым гамильтонианом:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.1.1)$$

где $\mathbf{B}$ - магнитное поле, g - изотропный g -фактор, равный 2.00, μ_B - магнетон Бора, D - параметр тонкой структуры при аксиальном кристаллическом поле, $\mathbf{A}$ - тензор сверхтонкого взаимодействия с ядрами изотопа ^{13}C ($I=1/2$), расположенными в ближайшем окружении вакансии кремния. Расщепление тонкой структуры для V2-центров в 6H-SiC $D = +2.3 \text{ мТл}$; расщепления тонкой структуры для центров V1 и V3 считаются практически одинаковыми, поэтому здесь они будут обозначаться как V1/V3. Однозначно установлено, что параметр D является отрицательным: $D = -0.05 \text{ мТл}$. В соответствии с предложенной моделью спиновых центров с $S=3/2$ основную роль играет

вакансия кремния, в ближайшем окружении которой находятся четыре атома углерода, один (1) расположен вдоль оси c кристалла и три атома (2-4) расположены в эквивалентных позициях вдоль связей, отвернутых на 70° от оси c . Эти атомы обычно обозначаются как C_{NN} (nearest neighbor - NN). Параметры СТ структуры для взаимодействия с ядерным магнитным моментом изотопа ^{13}C равны: $A_{\parallel} = 80.1$ МГц (2.86 мТл); $A_{\perp} = 37.5$ МГц (1.34 мТл). Сверхтонкая структура для взаимодействия с ^{29}Si во второй координационной сфере относительно вакансии кремния (двенадцать атомов Si_{NNN} , где NNN – next nearest neighbor) составляет примерно 9 МГц (~ 0.3 мТл) [120, 121].

На Рис. 5.1.1 показаны спектры ОДМР, зарегистрированные на частоте 94 ГГц по люминесценции спиновых центров с $S=3/2$ в монокристалле 6Н-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C до 15%, при нескольких температурах. Стрелками отмечены переходы для V2 и V1/V3 центров, а также для нескольких сверхтонких компонент переходов от взаимодействия с четырьмя ближайшими к вакансии кремния атомами углерода. На вставках приведены схемы энергетических уровней в магнитном поле и условно кружками показано оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней для V2 и V1/V3 центров. Видна инвертированная система уровней для V1/V3 центров и изменение населенностей уровней при температурах выше 30 К и ниже этой температуры.

Для центров V1/V3 переворот фазы сигнала ОДМР в области температуры 30 К условно показан инвертированием синего и красного цветов для сигналов выше и ниже этой температуры. Синий цвет соответствует поглощению микроволновой мощности, красный – излучению микроволновой мощности. Для V2 центров реализуется одна схема выстраивания при всех температурах, вплоть до комнатной температуры и выше. Внизу показаны зарегистрированные по электронному спиновому эху ЭПР переходы [3, 122] на той же частоте 94 ГГц, видны инвертированные

сигналы в низком магнитном поле, соответствующие излучению микроволновой мощности.

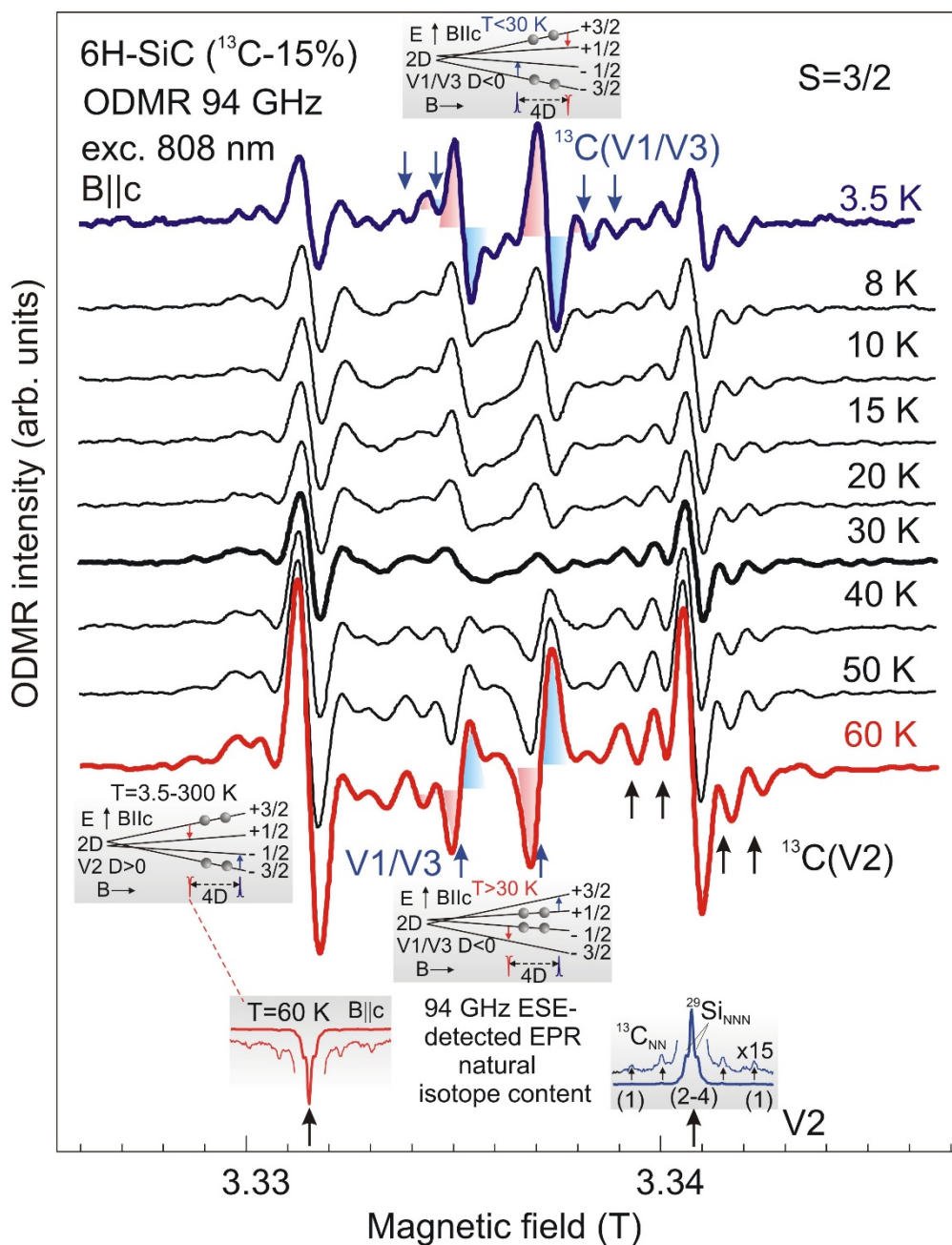


Рис. 5.1.1. Спектры ОДМР, спиновых центров с $S=3/2$ на 94 ГГц в 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (~15%) при нескольких температурах. Стрелками отмечены переходы для V2 и V1/V3 центров и для сверхтонких компонент от взаимодействия с четырьмя ближайшими к вакансии кремния атомами углерода. Для центров V1/V3 перевернут фазы сигнала ОДМР в области температуры 30 К условно показан инвертированием синего и

красного цветов для сигналов выше и ниже этой температуры. Внизу для сравнения показаны спектры ЭПР, зарегистрированные по сигналу электронного спинового эха V2 центров в условиях оптического выстраивания спинов. На вставках представлены схемы энергетических уровней и типы оптически индуцированного выстраивания населенностей спиновых уровней для V2 и V1/V3 центров.

Константа СТ взаимодействия определяется по формуле $A=(A_{\parallel}^2\cos^2\theta+A_{\perp}^2\sin^2\theta)^{1/2}$, $\theta=70^\circ$. Изменение фазы в спектрах ОДМР для V1/V3 центров обусловлено различием в схемах оптического выстраивания при разных температурах, как это показано на вставках. При этом в области переходной температуры населенности всех спиновых уровней выравниваются. А так как нет поглощения или излучения микроволновой мощности, сигналы ОДМР не наблюдаются. Фаза линий ОДМР одинакова для обоих переходов, хотя эти линии соответствуют поглощению и излучению микроволнового излучения. То есть, поглощение и излучение микроволнового излучения приводят к одним и тем же изменениям фотолюминесценции спиновых центров. Теоретическое обоснование наблюдаемых эффектов представляет интерес, но это выходит за рамки настоящей работы. Можно отметить, что изменение фазы в ОДМР соответствует разному знаку изменения интенсивности фотолюминесценции в условиях резонанса [21, 123].

На Рис. 5.1.2 показаны сигналы антипересечения уровней в магнитном поле, зарегистрированные в основном состоянии спиновых центров с $S=3/2$ по изменению интенсивности ФЛ в монокристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C до $\sim 15\%$ при нескольких температурах. Магнитное поле ориентировано вдоль оси симметрии спинового центра, то есть $B\parallel c$. Стрелками отмечены переходы для V2 и V1/V3 центров, а также для нескольких сверхтонких компонент переходов от взаимодействия с четырьмя ближайшими к вакансии кремния атомами углерода.

Сигналы антипересечения уровней для V2 центров при комнатной температуре зарегистрированы с использованием конфокального оптического микроскопа в сфокусированном объеме возбуждающего лазерного луча примерно 1 мкм^3 .

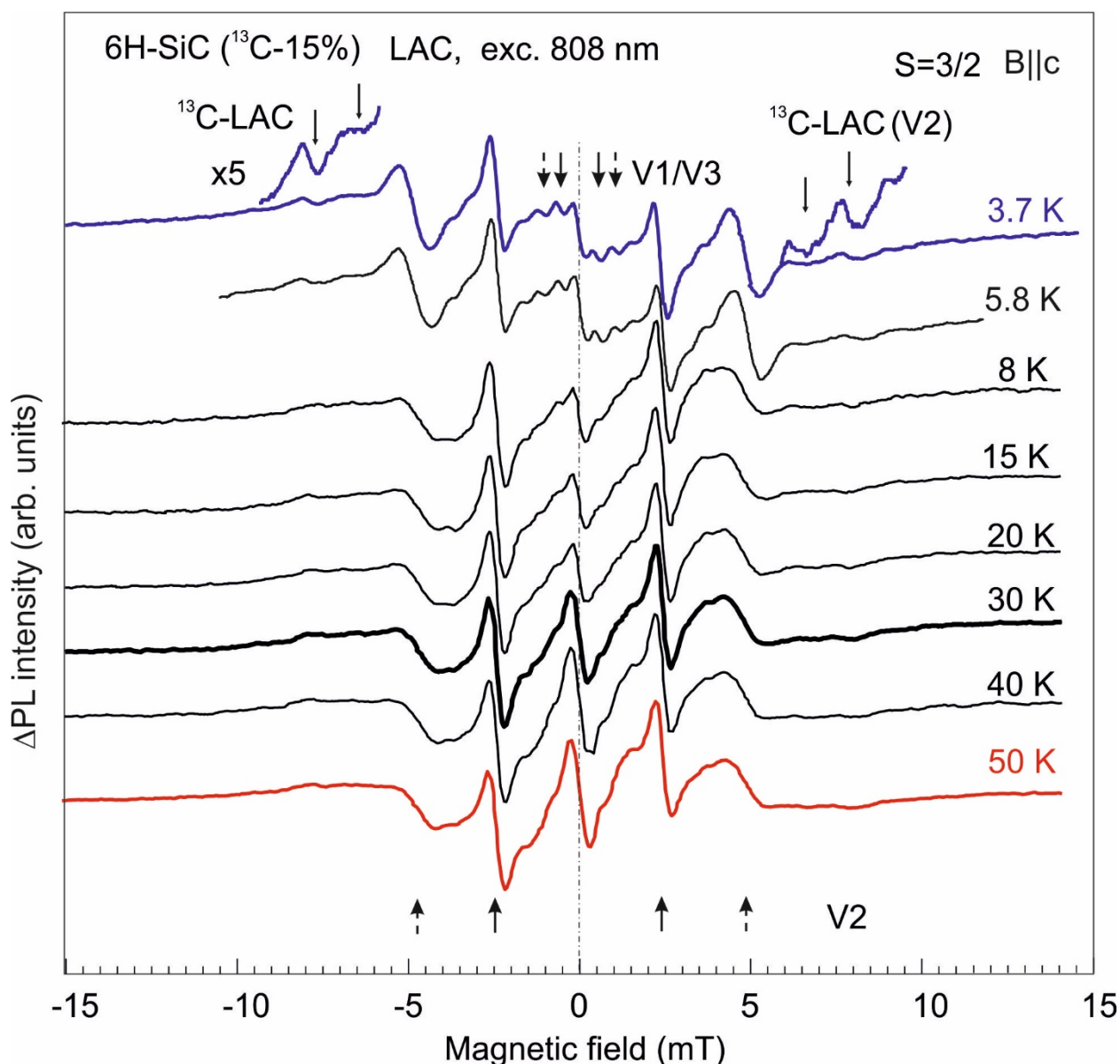


Рис. 5.1.2. Сигналы LAC, зарегистрированные по изменению интенсивности люминесценции спиновых центров с $S=3/2$ в монокристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C до 15% при нескольких температурах. Стрелками отмечены переходы для V2 и V1/V3 центров, а также для нескольких сверхтонких компонент переходов от взаимодействия с четырьмя ближайшими к вакансии кремния атомами углерода.

На Рис. 5.1.3,а приведены энергетические уровни в магнитном поле при $B \parallel c$ для V_2 центров в кристалле 6H-SiC без учета сверхтонких взаимодействий. Заполненными кружком и квадратом обозначены точки антипересечения энергетических уровней в основном состоянии: кружком обозначено первое антипересечение с изменением проекции электронного спина $\Delta M_S = \pm 2$, так называемый «запрещенный» переход, а квадратом обозначено второе антипересечение с изменением проекции электронного спина $\Delta M_S = \pm 1$, так называемый «разрешенный» переход. Серыми кружками условно показаны оптически индуцированные населенности уровней с $M_S = \pm 3/2$, при этом уровни с $M_S = \pm 1/2$ практически не населены. Спектр антипересечения уровней, зарегистрированный в кристалле 6H-SiC, выращенном с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si и природным содержанием ^{13}C , показан на Рис. 5.1.3,б. Уменьшение содержания изотопа ^{29}Si позволило существенно уменьшить ширину сигналов антипересечения уровней и выделить взаимодействия с изотопом ^{13}C . Наряду с сигналами антипересечения энергетических уровней, соответствующих «запрещенному» и «разрешенному» переходам, видны линии меньшей интенсивности, которые связаны с проявлением сверхтонких взаимодействий с ядрами ^{13}C . Энергетические уровни в магнитном поле для V_2 -центров с учетом сверхтонких взаимодействий с изотопом ^{13}C ($I=1/2$) показаны на Рис. 5.1.3,с, незаполненными ромбиками обозначены различные антипересечения электронных и ядерных состояний. Серыми кружками условно показаны оптически индуцированные населенности уровней с $M_S = \pm 3/2$ для каждой проекции ядерного магнитного момента, при этом уровни с $M_S = \pm 1/2$ практически не населены.

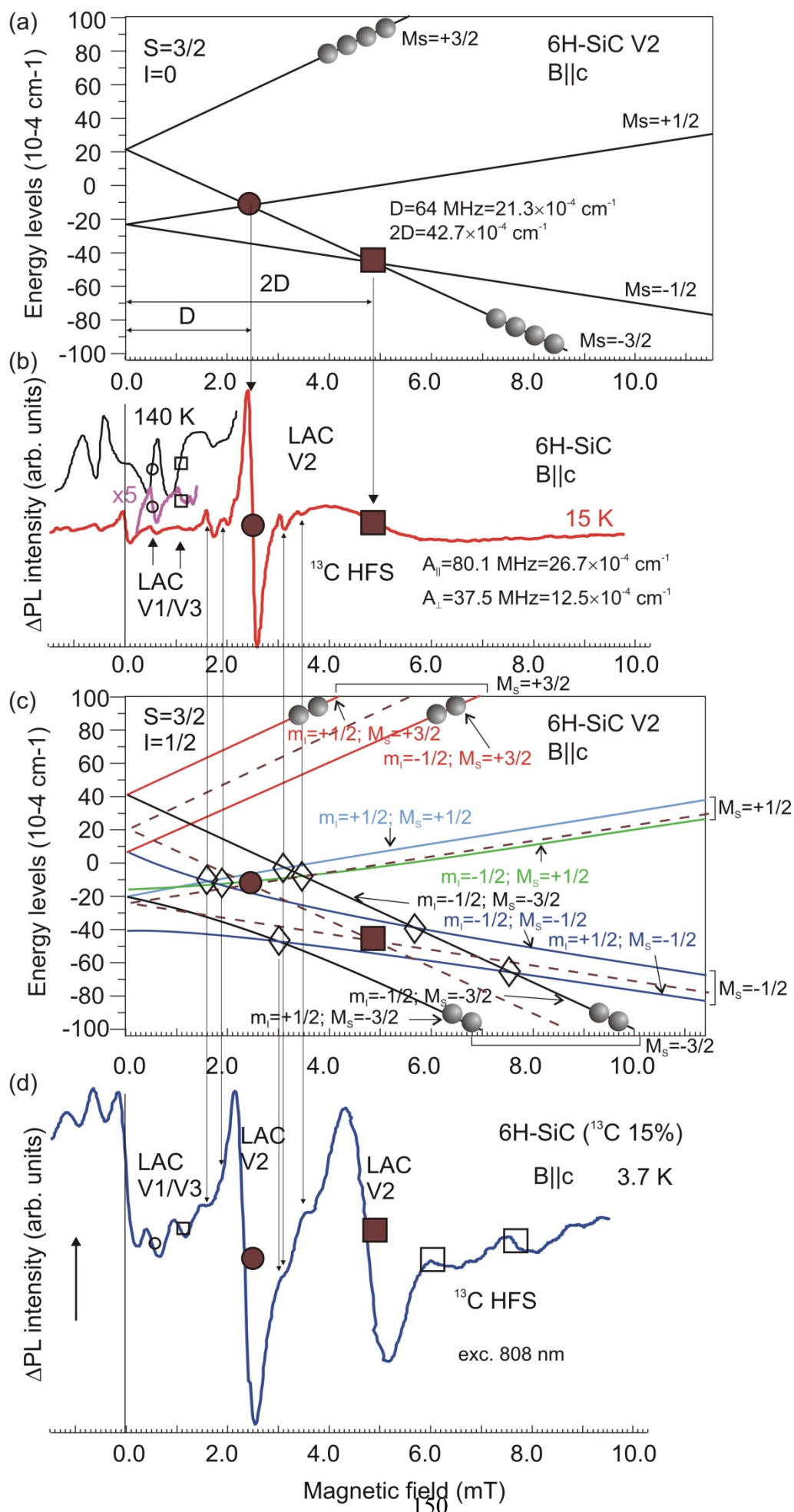


Рис. 5.1.3. Схемы энергетических уровней при $B||c$ и сигналы LAC спиновых центров V2 с $S=3/2$ в кристалле 6H-SiC. (a) Энергетические уровни в магнитном поле для V2-центров без учета СТВ. (b) Спектр LAC в кристалле 6H-SiC, выращенном с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si ($\sim 1\%$). (c) Энергетические уровни в магнитном поле для V2-центров с учетом СТВ с изотопом ^{13}C ($I=1/2$). (d) Сигналы LAC, в кристалле 6H-SiC, с обогащенным содержанием изотопа ^{13}C ($\sim 15\%$).

Пунктиром на схему наложены уровни и точки антипересечения уровней из Рис. 5.1.3,а. Соответствующие сигналы антипересечения уровней, зарегистрированные в кристалле 6H-SiC, выращенном с обогащенным содержанием изотопа ^{13}C ($\sim 15\%$) и природным содержанием изотопа ^{29}Si (4.7%) представлены на Рис. 5.1.3,d. На Рис. 5.1.3,b, d незаполненными кружками и квадратами уменьшенных размеров показаны сигналы антипересечения уровней для V1/V3 центров, при этом сигналы были зарегистрированы при двух температурах: 15 К и 140 К, то есть ниже и выше критической температуры 30 К, при которой, как было рассмотрено выше, изменяется характер оптически индуцированной населенности спиновых уровней. В результате повышения температуры фаза сигналов антипересечения уровней для V1/V3 центров изменилась на противоположную.

Обозначим магнитные поля при антипересечении уровней с учетом сверхтонких взаимодействий с ядром ^{13}C последовательностью цифр по направлению увеличения магнитного поля. 1) $M_S=-1/2$, $m_I=-1/2 \leftrightarrow M_S=+1/2$, $m_I=+1/2$ (разрешенный электронный спиновый переход с переворотом ядерного спина); 2) $M_S=-1/2$, $m_I=-1/2 \leftrightarrow M_S=+1/2$, $m_I=-1/2$ (разрешенный электронный спиновый переход без переворота ядерного спина); 3) $M_S=-3/2$, $m_I=-1/2 \leftrightarrow M_S=+1/2$, $m_I=+1/2$ (запрещенный электронный спиновый переход с переворотом ядерного спина); 4) $M_S=-3/2$, $m_I=+1/2 \leftrightarrow M_S=-1/2$, $m_I=+1/2$ (разрешенный электронный спиновый переход без переворота ядерного

спина); 5) $M_S = -3/2$, $m_I = -1/2 \leftrightarrow M_S = +1/2$, $m_I = -1/2$ (запрещенный электронный спиновый переход без переворота ядерного спина); 6) $M_S = -3/2$, $m_I = -1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$, $m_I = -1/2$ (запрещенный электронный спиновый переход без переворота ядерного спина); 7) $M_S = -3/2$, $m_I = -1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$, $m_I = +1/2$ (запрещенный электронный спиновый переход с переворотом ядерного спина). Оптическое проявление сигналов антипересечения уровней с переворотом и без переворота ядерного спина позволяет судить о выстраивании ядерных спиновых состояний под действием оптического возбуждения. Для нахождения контрастности сигналов антипересечения уровней, регистрируемых по изменению ФЛ при разных электронно-ядерных переходах, необходимо рассматривать волновые функции для соответствующих спиновых состояний $|M_S, m_I\rangle$, которые рассчитываются в различных пакетах программ, где определяются вероятности ЭПР переходов. Расчет этих волновых функций не входил в задачу настоящей работы, можно только констатировать, что при теоретическом рассмотрении манипуляций с электронными и ядерными спинами в спектрах ОДМР и антипересечения уровней такие расчеты будут чрезвычайно важными.

5.2 Релаксационные процессы в триплетных центрах в кристаллах 6H-SiC

На Рис. 5.2.1 приведен спектр ЭПР нейтральных дивакансий $V_{Si}-V_C$ со спином $S = 1$ в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (~12%), зарегистрированный по ЭСЭ, в W-диапазоне, в условиях выстраивания населенностей спиновых уровней непрерывным оптическим возбуждением лазером с длиной волны 808 нм при ориентации магнитного поля $\sim B \parallel c$ и температуре 150 К. На верхней вставке Рис. 5.2.1 представлена импульсная последовательность для регистрации ЭСЭ. Для сравнения черной линией показан спектр ЭПР в отсутствии оптического возбуждения. В отсутствие света все линии ЭПР имеют одинаковую фазу, так как характеризуют оптическое поглощение микроволновой энергии. Оптическое возбуждение приводит резкому усилению сигнала ЭПР вследствие изменения населенностей спиновых уровней от больцмановского распределения и к инвертированию фазы для высокопольных переходов. Инвертирование фазы объясняется наличием излучения вместо поглощения энергии для этих переходов. В спектрах ЭПР на рисунке 5.2.1 отчетливо проявляется СТ структура ^{13}C для семейства Р6 центров в виде взаимодействия с тремя атомами углерода, расположенными в ближайшем окружении вакансии кремния, входящей в нейтральную дивакансию $V_{Si}-V_C$. Атомы углерода находятся в эквивалентных позициях вдоль связей, отвернутых на 70° от оси c . Наблюдаются три центра из семейства Р6 (рис 1.6): Р6', Р6'', Р6''' (см. вставку в увеличенном масштабе), при этом центр Р6''' не является оптически активным при возбуждении лазером с длиной волны 808 нм. На нижней вставке приведена схема энергетических уровней и кружками условно показано оптическое выстраивание населенностей спиновых уровней для Р6' и Р6'' центров.

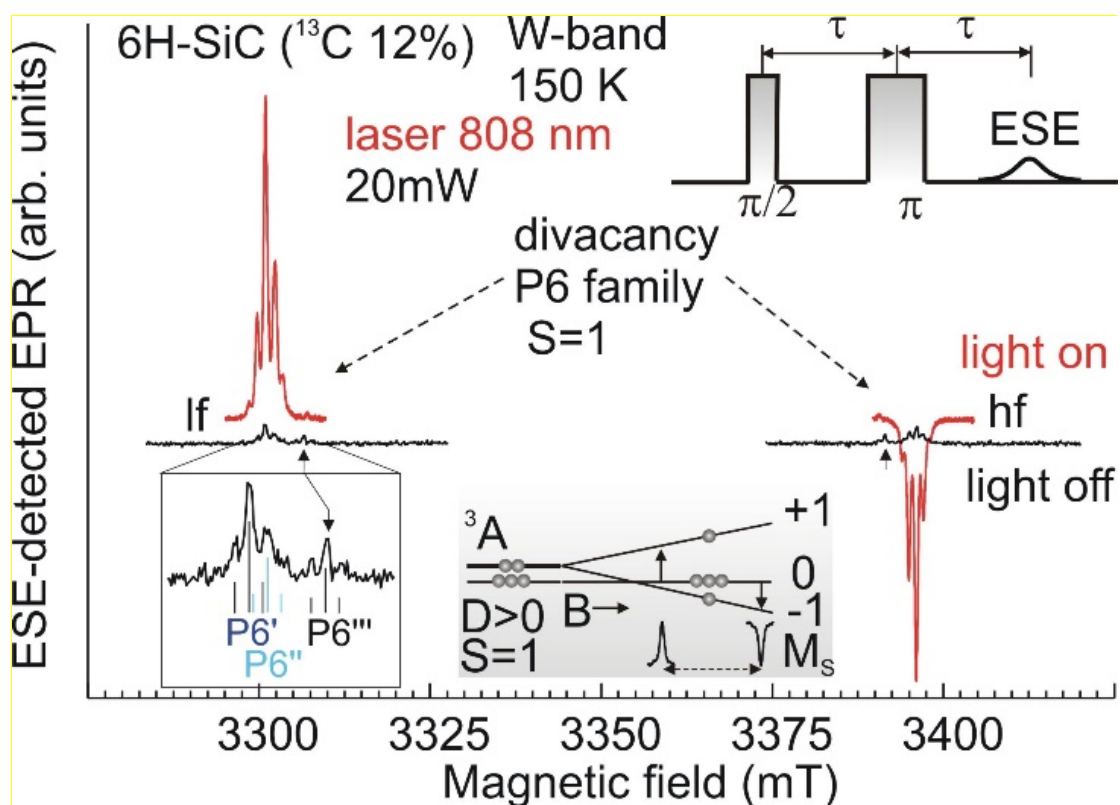


Рис. 5.2.1. Зарегистрированный по ЭСЭ в W-диапазоне спектр ЭПР нейтральных дивакансий $V_{Si}-V_C$ со спином $S = 1$ в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (12%), при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм в ориентации $\sim B||c$ (красная линия). Черной линией показан спектр ЭПР в отсутствии оптического возбуждения. Имеется три центра из семейства P6: P6', P6'', P6''' (см. вставку в увеличенном масштабе). На верхней вставке представлена импульсная последовательность для регистрации ЭСЭ, на нижней вставке приведена схема энергетических уровней и кружками условно показано оптическое выстраивание населенностей спиновых уровней для P6' и P6'' центров.

Спиновый гамильтониан, описывающий спектр ЭПР на Рис. 5.2.1, имеет вид [11]:

$$\hat{H} = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D[\hat{S}_z^2 - (1/3)S(S+1)] + \sum_i (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_{iC13} \cdot \hat{\mathbf{I}}_{iC13}). \quad (5.2.1)$$

Здесь $\hat{\mathbf{S}}$ – оператор спина электрона с $S = 1$, g_e – изотропный электронный g-фактор, μ_B – магнетон Бора. Первое слагаемое описывает

зеemanовское взаимодействие для электронов, второе слагаемое характеризует тонкую структуру вследствие взаимодействия с тригональным кристаллическим полем. СТ структура в спектрах ЭПР описывается последними членами спинового гамильтониана под знаком суммирования. Представлены операторы ядерного спина ^{13}C ($I = 1/2$), расположенные в ближайшей координационной сфере относительно положений вакансии кремния в составе дивакансии, A_i – тензор, описывающий СТ взаимодействие с i -ми атомами углерода. В кристаллах с природным содержанием изотопов в спектрах ЭПР также разрешена СТ структура от взаимодействия с ^{29}Si во второй координационной сфере. В кристалле, обогащенном ^{13}C , эта структура не проявляется из-за большой ширины линий ЭПР, поэтому это взаимодействие не включено в спиновый гамильтониан (5.2.1).

Без внешнего магнитного поля ($B = 0$) основное состояние $S = 1$ расщепляется из-за наличия аксиального кристаллического поля. Расщепление между подуровнями $M_S = 0$ и $M_S = \pm 1$ равно D . Оптическое возбуждение приводит к выстраиванию спиновых состояний упомянутых центров окраски в SiC, в результате которого избыточно населяется уровень $M_S = 0$ и опустошаются уровни $M_S = \pm 1$ (нижняя вставка на Рис. 5.2.1). Параметр D для $P6'$ и $P6''$ центров равен $440 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $430 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, соответственно [A14]. Параметры СТ структуры для изотопа ^{13}C , находящегося в ближайшем окружении вакансии кремния в составе дивакансии (один из трех атомов углерода) приведены в работе [A14]: для $P6'$ центров $A_{\parallel} \approx 114 \text{ МГц}$, $A_{\perp} \approx 49 \text{ МГц}$, где параллельная ориентация ($A_{\parallel}$) соответствует направлению связи на атом углерода, составляющий угол 110° (70°) с осью c кристалла.

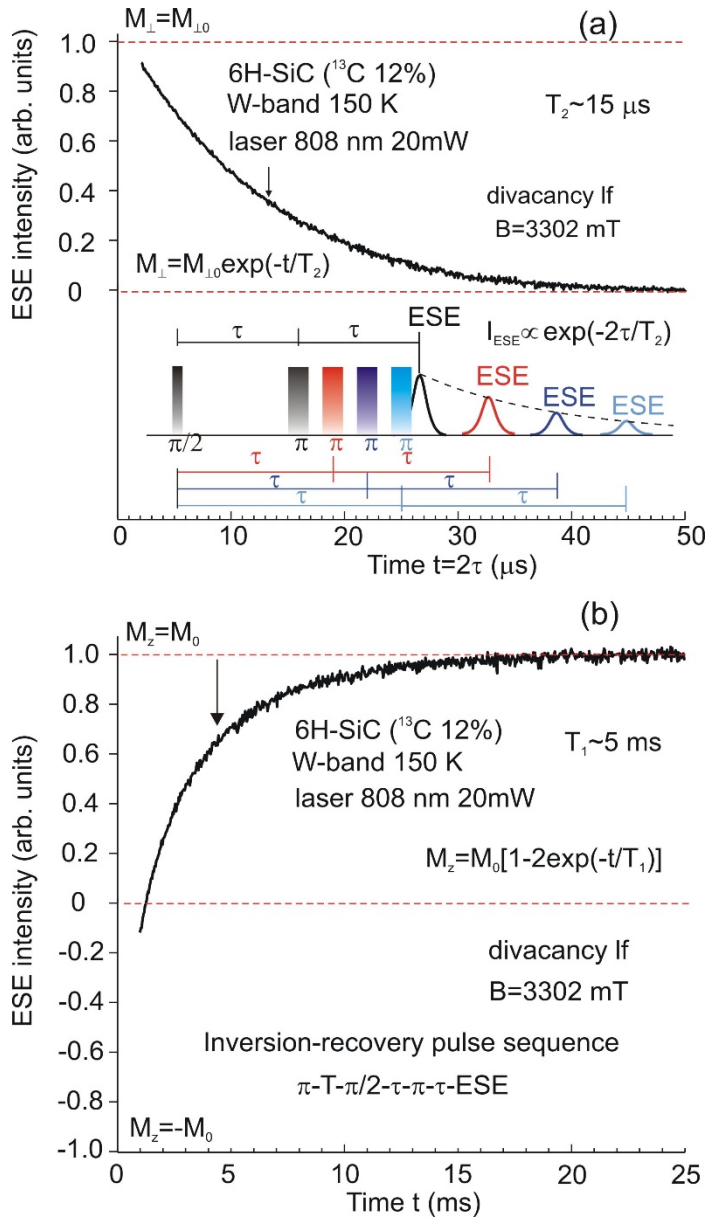


Рис. 5.2.2. (а) Релаксация поперечной намагниченности $M_{\perp}$ нейтральной дивакансии $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ с $S = 1$ (Р6'-центр) в кристалле 6Н-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (12%), при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм в ориентации близкой к $B \parallel c$ и при температуре 150 К. На вставке условно показан результат серии двухимпульсных экспериментов ЭСЭ с различными значениями временного интервала τ между $\pi/2$ и π импульсами. (б) Восстановление намагниченности M_z после π импульса СВЧ.

На Рис. 5.2.2 приведены результаты измерения времен релаксации: спин-решеточной или продольной релаксации (T_1) и спин-спиновой или

поперечной релаксации (T_2) для нейтральной дивакансии $V_{Si}-V_C$ с $S = 1$ (Р6-центр) в кристалле $6H-SiC$, обогащенном изотопом ^{13}C (12%), при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм при ориентации близкой к $B||c$ и при температуре 150 К. Измерения времени T_2 проводились с использованием стандартной двухимпульсной последовательности для ЭСЭ: $\pi/2 - \tau - \pi$, где значения τ варьировались от 200 нс до 40 мкс с шагом 40 нс. На Рис. 5.2.2а представлена релаксация поперечной намагниченности $M_{\perp}$ со временем спин-спиновой релаксации T_2 . Импульс СВЧ $\pi/2$ переводит намагниченность в плоскость XY , в результате намагниченность $M_{\perp}$ перпендикулярна B_0 и вращается с ларморовской частотой f_L . При тепловом равновесии намагниченность в плоскости XY должна быть равна нулю, и система вернется в это положение с характерным временем T_2 . На вставке Рис. 5.2.2а схематически показано затухание сигнала ЭСЭ в зависимости от 2τ , условно показан результат серии двухимпульсных экспериментов ЭСЭ с различными значениями временного интервала τ между $\pi/2$ и π импульсами [3]. Значения $T_2 \sim 15$ мкс были получены аппроксимацией измеренных кривых распада ЭСЭ по формуле $y = A \times \exp(-2\tau/T_2)$.

Для измерения T_1 интенсивность сигнала ЭСЭ контролировалась путем применения трехимпульсной последовательности $\pi - T - \pi/2 - \tau - \pi$, где T варьировалась от 900 нс до примерно 1 мс и $\tau = 200$ нс. Первый импульс создает инверсную населенность, а ЭСЭ, генерируемое вторым и третьим импульсами, контролирует восстановление населенностей до теплового равновесия. Значения $T_1 \sim 5$ мс были получены аппроксимацией измеренных кривых распада ЭСЭ по формуле $y = B \times (1 - \exp(-T/T_1))$. На Рис. 5.2.2б показано восстановление намагниченности M_z после π -импульса СВЧ. Намагниченность M_z выводят из равновесия, так что она инвертируется, это называется метод «инверсия-восстановление» (inversion-recovery pulse

sequence) ($M_z = -M_0$). Система возвращается в состояние равновесия с характерным временем T_1 .

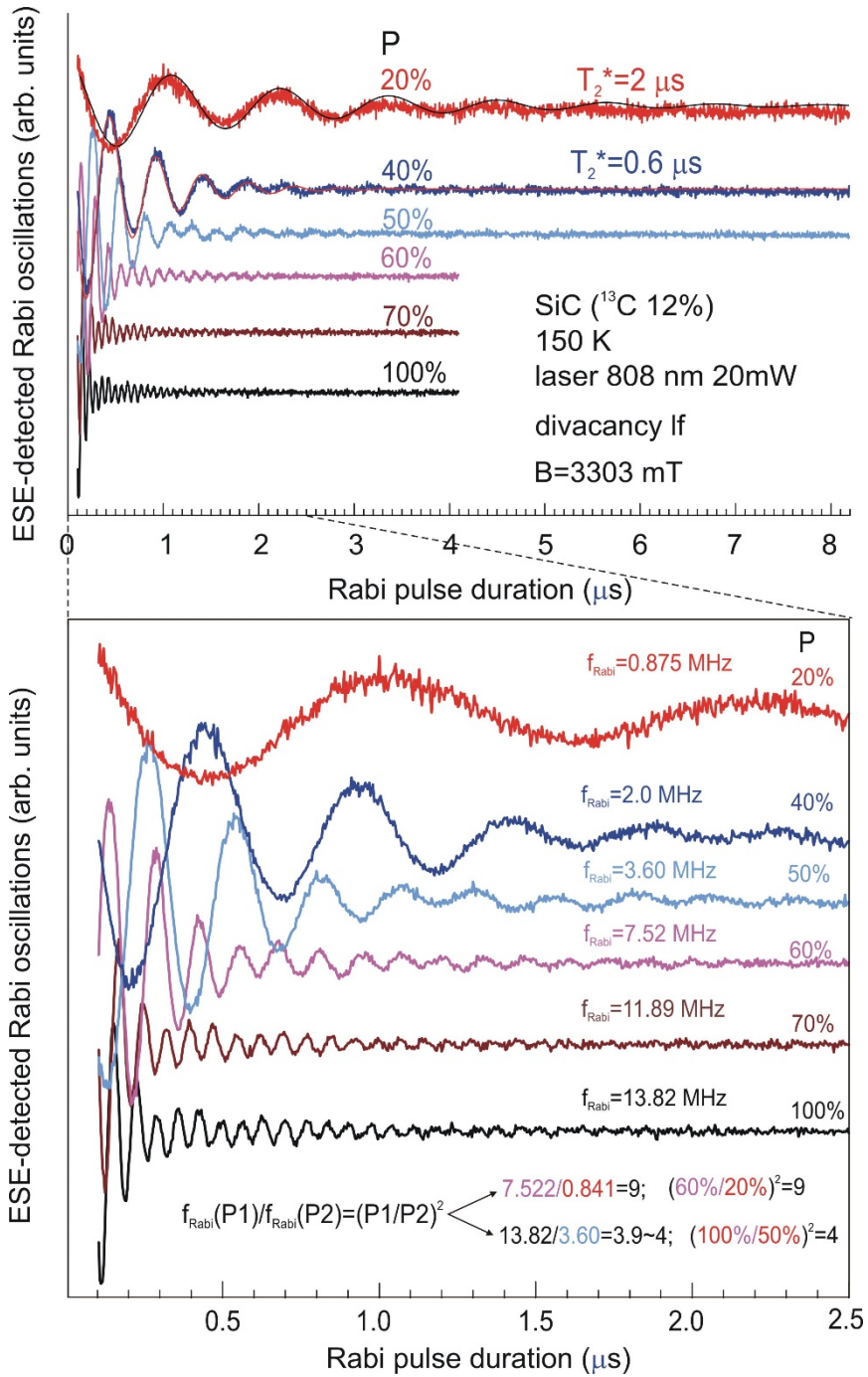


Рис. 5.2.3. Осцилляции Раби при температуре 150 К для низкопольного перехода $M_S = 0 \rightarrow M_S = +1$ нейтральной дивакансии $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ (Р6'-центра) в кристалле 6Н-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (12%) при непрерывном оптическом возбуждении лазером 808 нм при $B \parallel c$. Внизу представлены осцилляции Раби в увеличенном масштабе при малых длительностях

импульса СВЧ. Указаны частоты Раби и относительные мощности СВЧ (P), а также выполнение соотношения частот Раби и мощностей СВЧ в виде $f_R(P1)/f_R(P2) = (P1/P2)^2$. Для двух мощностей (20% и 40%) в верхней части рисунка представлены симулированные зависимости осцилляций Раби.

Когерентные свойства спиновой системы наиболее наглядно проявляются в осцилляциях Раби, которые являются циклическим поведением двухуровневой квантовой системы в присутствии колебательного поля возбуждения. Осцилляции Раби являются основным инструментом, используемым для манипулирования кубитами (кудитами), и имеют решающее значение в квантовых вычислениях. Их получают путем воздействия на спиновые кубиты периодическим магнитным полем в течение определенного интервала времени. Для обнаружения осцилляций Раби, как правило, используется ЭСЭ [3]. Осцилляции Раби, с одной стороны, фиксируют создание когерентной спиновой системы, которой можно манипулировать, а с другой стороны, позволяют определить продолжительность $\pi/2$ - и π -импульсов, что необходимо для экспериментов по ЭСЭ.

На Рис. 5.2.3 показаны осцилляции Раби для низкопольного перехода $M_S = 0 \rightarrow M_S = +1$ нейтральной дивакансии $V_{Si}-V_C$ (Р6'-центра) в кристалле $6H-SiC$, обогащенном изотопом ^{13}C (12%) при непрерывном оптическом возбуждении лазером 808 нм при $B \parallel c$ и при температуре 150 К. Внизу на Рис. 5.2.3 представлены осцилляции Раби в увеличенном масштабе на малых длительностях импульса СВЧ, приведены частоты Раби и относительные мощности СВЧ (P), а также показано выполнение соотношения частот Раби и мощностей СВЧ в виде $f_R(P1)/f_R(P2) = (P1/P2)^2$. Сигнал затухает экспоненциально с постоянной времени T_2^* согласно $I = C \sin(\omega_R t) \times \exp(-t/T_2^*)$, где $f_R = |\gamma|B_1$, $\omega_R = 2\pi f_R$. Для $P = 20\%$: $f_R = 0.875$ МГц, $\omega_R = 2\pi \times 0.875 = 5.50$ МГц, $T_2^* = 2$ мкс, для $P = 40\%$: $f_R = 2.0$ МГц, $\omega_R = 2\pi \times 2.0 = 12.6$ МГц, $T_2^* = 0.6$ мкс. Для данных мощностей в верхней

части рис. 5.2.3 представлены смоделированные зависимости осцилляций Раби. В работе [124] было показано, что затухание осцилляций Раби для ансамблей спиновых кубитов (T_2^*) зависит от мощности микроволн; этот эффект назван «driven decoherence» или управляемой декогеренцией. Наблюдаемые эффекты декогеренции объясняются наличием случайных неоднородностей в системе дипольно-связанных спинов.

Согласно [125, 106], в качестве простейшей точки отсчета, с которой будет производиться сравнение концентрации ядерного спинового бассейна в SiC, целесообразно использовать азотно-вакансионные центры в алмазе [78]. Эффективная концентрация ядерного спинового бассейна SiC оценивается как $\rho_{\text{SiC}} = 0.5 \times \eta_V(\rho_{\text{C13}} + \rho_{\text{Si29}} \times \eta_\gamma)$, где $\eta_\gamma = (\gamma_{\text{Si29}}/\gamma_{\text{C13}})^2 = 0.63$, объемное расширение элементарной ячейки SiC по сравнению с алмазом можно выразить как отношение $\eta_V = (d_{\text{C-C}}/d_{\text{Si-C}})^3 = 0.55$, где $d_{\text{Si-C}} = 1.88 \text{ \AA}$ и $d_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$, а Si-C и C-C – длины связи в SiC и алмазе, соответственно. Меньшее гиромагнитное отношение ^{29}Si ($\gamma_{\text{Si29}} = -2\pi \times 0.85 \text{ кГц/Гс}$) по сравнению с ^{13}C ($\gamma_{\text{C13}} = 2\pi \times 1.07 \text{ кГц/Гс}$) снижает скорость переворота ядерных спинов бассейна ^{29}Si . Эффективная концентрация ядерных спинов SiC аналогична концентрации алмаза ($\rho_{\text{SiC}} = 0.5 \times 0.55(1.1 + 4.7 \times 0.63) = 1.12\%$), т. е. $\rho_{\text{SiC}}/\rho_{\text{diamond}} \approx 1$. Следовательно, бассейн ядерных спинов в SiC с естественным содержанием изотопа должен вызывать такую же скорость декогерентности электронного спина, как ^{13}C в алмазе с естественным содержанием изотопа. Несмотря на то, что природное содержание ^{29}Si примерно в 4 раза больше, чем ^{13}C , время T_2 спиновых центров окраски в SiC существенно не снижается. При увеличении содержания ^{13}C в ~ 11 раз отношение $\rho_{\text{SiC}}/\rho_{\text{diamond}}$ увеличивается только в ~ 4 раза ($\rho_{\text{SiC}} = 0.5 \times 0.55(12 + 4.7 \times 0.63) = 4.11\%$), то есть в SiC увеличение содержания изотопа ^{13}C оказывает меньшее влияние на времена релаксации по сравнению с NV центрами в алмазе при аналогичном изменении концентрации ^{13}C . В работах [89, 126] рассмотрены механизмы, ограничивающие времена релаксации для NV центров в алмазе. Показано,

что обратная величина $T_2(T_2^*)$ пропорциональна концентрации ^{13}C с константой пропорциональности, характеризующей силу магнитного дипольного взаимодействия между электронным спином NV-центра и ядерными спинами ^{13}C . Этот эффект начинает проявляться только при низких концентрациях азота (меньше 1 ppm), когда времена релаксации перестают зависеть от концентрации азота ($T_2 \approx 160$ мкс). Ожидается, что и при увеличении содержания ^{13}C обратная величина $T_2(T_2^*)$ будет увеличиваться пропорционально концентрации ^{13}C .

Целесообразно сравнить релаксационные характеристики нейтральных дивакансий, полученные в настоящей работе, с характеристиками спиновых центров с $S = 3/2$ в SiC с природным содержанием изотопов, измеренными в тех же условиях (94 ГГц, ЭСЭ, 150 К, $B \sim 3$ Тл): $T_1 = 0.76$ мс, $T_2 = 6.2$ мкс [121, 122] (времена T_1 и T_2 для $S=1$ центров в упомянутых условиях до настоящего времени не измерялись, имеющиеся данные для измерений в низких магнитных полях [26] находятся в том же диапазоне времен, что и полученные в настоящей работе). Оптически активные спиновые центры с $S = 3/2$ в SiC представляют собой отрицательно заряженные вакансии кремния, которые имеют возмущение в виде дефекта, расположенного вдоль оси c кристалла, в позиции углерода, ковалентно не связанного с вакансией кремния [3, 25]. В работах [3, 25] считается, что этим дефектом является нейтральная вакансия углерода в непарамагнитном состоянии. Также есть предположение, что это может быть дефект перестановки [119]. Времена релаксации в SiC с природным содержанием изотопов короче, чем времена, полученные в SiC более чем десятикратно обогащенном изотопом ^{13}C (12%): $T_1 = 5$ мс, $T_2 = 15$ мкс.

Выводы к главе 5

Показано, что в кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом ^{13}C при температуре 30 К происходит изменение схемы оптического выстраивания уровней центров окраски V1/V3 с $S=3/2$, приводящее к изменению знака сигнала ОДМР.

Продемонстрированы когерентные спиновые манипуляции ансамблей нейтральных дивакансий со спином $S = 1$ в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (12%) в сильных магнитных полях [A13].

Известно, что при малых концентрациях азота (<1 ppm) содержание изотопа ^{13}C существенно изменяет времена спиновой релаксации NV-центров в алмазе. Однако, при увеличении содержания ^{13}C в ~ 11 раз эффективный бассейн ядерных спинов $\rho_{\text{SiC}}/\rho_{\text{diamond}}$ увеличивается только в 4 раза, т.е. в SiC увеличение содержания изотопа ^{13}C оказывает меньшее влияние на времена релаксации по сравнению с NV-центрами в алмазе.

Полученные времена $T_1 \sim 5$ мс и $T_2 \sim 15$ мкс при $T = 150$ К в магнитном поле 3,3 Тл близки к соответствующим характеристикам для спиновых центров окраски в кристаллах SiC с природным содержанием изотопов [A14-A15].

Продемонстрирована возможность осуществлять оптически индуцированные спиновые манипуляции на электронах и ядрах ^{13}C в основном состоянии центров окраски со спином $S=3/2$ с использованием ОДМР и эффектов антипересечения уровней. Идентифицированы переходы с переворотом электронных и ядерных спинов. Полностью оптическим методом, без использования микроволнового поля, определены сверхтонкие взаимодействия центров окраски с ядрами изотопа ^{13}C .

Введение

Современные нанотехнологии требуют понимания спиновых явлений, поскольку любые низкоразмерные системы проявляют квантовые свойства. При этом спин, будучи чисто квантовомеханическим объектом, начинает играть важную, а часто и решающую роль в работе устройств на основе наноструктур. Исследование оптически индуцированных спиновых взаимодействий и спин-зависимых процессов, транспортных явлений в таких структурах является приоритетной задачей при разработке инновационных технологий и устройств, в которых используются спиновые свойства электронов и ядер. Взаимодействие спинов электронов и ядер друг с другом и с окружением позволяет осуществлять детальное изучение свойств и структуры материала, химическую идентификацию примесей и их зарядовых состояний.

Полупроводниковые коллоидные нанопластинки - наноплателеты на основе CdSe обладают превосходными оптическими свойствами. Их магнитооптические и спин-зависимые свойства могут быть значительно изменены путем внедрения магнитных ионов, например, марганца, с использованием методов, хорошо зарекомендовавших себя для объемных разбавленных магнитных полупроводников. Интерес к исследованиям наноплателетов обусловлен широким спектром практических приложений в оптоэлектронике, фотовольтаике, биологии и медицине.

Поверхность коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (NPLs) пассивирована органическими лигандами, ковалентно связанными с ней. Эти лиганды обеспечивают химическую целостность нанокристаллов и коллоидную стабильность. Оптические и спиновые свойства нанокристаллов с “голым” ядром в значительной степени определяются поверхностными свойствами [29-34, 127-129].

Несмотря на многочисленные исследования NPLs с марганцем, у исследователей не было полной уверенности, что марганец вошел в кристаллическую решетку.

Эта глава посвящена исследованию наноплателетов типа ядро/оболочка: CdSe/CdMnS. Исследование проведено с использованием широкого круга методик: ЭПР в непрерывном и импульсном режимах, измерение времен релаксаций, ОДМР и ДЭЯР.

Приготовление образцов NPL

Синтез наноплателетов (colloidal core-shell nanoplatelets, NPLs) CdSe/(Cd,Mn)S типа ядро/оболочка проводился в соответствии с методом, описанным в [34, 130]. Сначала синтезировались 2 монослоя NPL CdSe в качестве затравок в соответствии с методом, описанным в [34]. 860 мг $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 мл олеиновой кислоты и 60 мл триоктиламина выдерживали под вакуумом в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем температуру смеси повышали до 100°C в потоке газообразного азота. Быстро вводили 1 мл 1М TOP-Se при 100°C и смесь перемешивали при 115°C в течение 1 часа. После этого температуру снижали до комнатной, а смесь центрифугировали после добавления этанола и гексана. Выпавшие в осадок NPLs диспергировали и хранили в гексане для дальнейшего использования.

Для роста оболочки CdMnS 2 монослоя NPL CdSe диспергировали в 1 мл гексана и 5 мл N-метилформамида. После дисперсии NPL добавляли 40 мкл (40–48) % водного раствора сульфида аммония – предшественника роста серной оболочки – и смесь перемешивали в течение 2 мин. Затем реакцию останавливали добавлением ацетонитрила и толуола. Смесь осаждали центрифугированием. Осажденные NPL редиспергировали в NMF, а NPL осаждали снова после добавления ацетонитрила и толуола для удаления непрореагировавшего предшественника. Наконец, NPL диспергировали в 4 мл NMF. Раствор предшественника катиона состоит из

дигидрата ацетата кадмия $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетата марганца $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в NMF. На этапе осаждения катионов к дисперсии NPL добавляли 1 мл смеси предшественников катионов и перемешивали в течение 45 минут в перчаточном боксе, наполненном азотом. Затем реакцию останавливали добавлением избытка толуола, смесь осаждали центрифугированием и диспергировали в NMF. Процедуры, описанные выше, повторялись до тех пор, пока не была получена выбранная толщина оболочки. Наконец, поверх осажденных NPL добавляли 4 мл гексана и 200 мкл олеиновой кислоты и смесь перемешивали в течение нескольких часов. Чтобы избавиться от избытка лигандов, NPL осаждали добавлением этанола, редиспергировали и хранили в гексане для дальнейшего использования.

Для оболочки CdZnMnS процедура роста оболочки CdMnS была немного модифицирована. Использовался раствор предшественника катиона, состоящий из дигидрата ацетата кадмия $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дигидрата ацетата цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетата марганца $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в NMF после выращивания слоя серы с использованием сульфида аммония на 2 монослоя CdSe . Остальные параметры синтеза сохранялись такими же, как при росте оболочки CdMnS .

Для исследования были выбраны два образца коллоидных NPLs, $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$ (образец #1) и $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Zn},\text{Mn})\text{S}$ (образец #2), состоящие из ядра CdSe толщиной в 2 монослоя, покрытого оболочкой из 5 монослоев CdS или $(\text{CdZn})\text{S}$, содержащей примесь марганца с номинальной концентрацией 1% в образце #1 и 4% в образце #2. Образцы были выращены в институте материаловедения и нанотехнологий (Ankara) и получены из Технического университета г. Дортмунда (TU Dortmund).

ЭПР в непрерывном и импульсном режимах

На Рис. 6.1,а приведены спектры ЭПР образца #1, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц в интервале температур 1,6–20 К.

Спектры, наблюдаемые при температуре выше 3 К, имеют разрешенную структуру и представляют собой два секстета линий, соответствующих ионам Mn^{2+} с разными константами сверхтонкого взаимодействия: $A = 7,0$ мТл и $A = 9,3$ мТл. Спектры ЭПР с меньшим значением константы сверхтонкого взаимодействия связаны с замещением ионами Mn^{2+} ионов кадмия внутри оболочки (Cd,Mn)S («внутренний», inner Mn), потому что полученная величина близка к известной – 6,9 мТл для объемного (Cd,Mn)S [131]. Следует отметить, что константа сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{2+} в твердых телах зависит от степени ковалентности материала [132]. Спектры ЭПР с большим значением константы сверхтонкого взаимодействия относятся к ионам Mn^{2+} на поверхности наноплателетов («поверхностный», surface Mn). Поверхностный ион марганца имеет два электрона, которые взаимодействуют с кислородом олеиновой кислоты. Кислородные связи приводят к ослаблению ковалентности и, следовательно, к увеличению константы A .

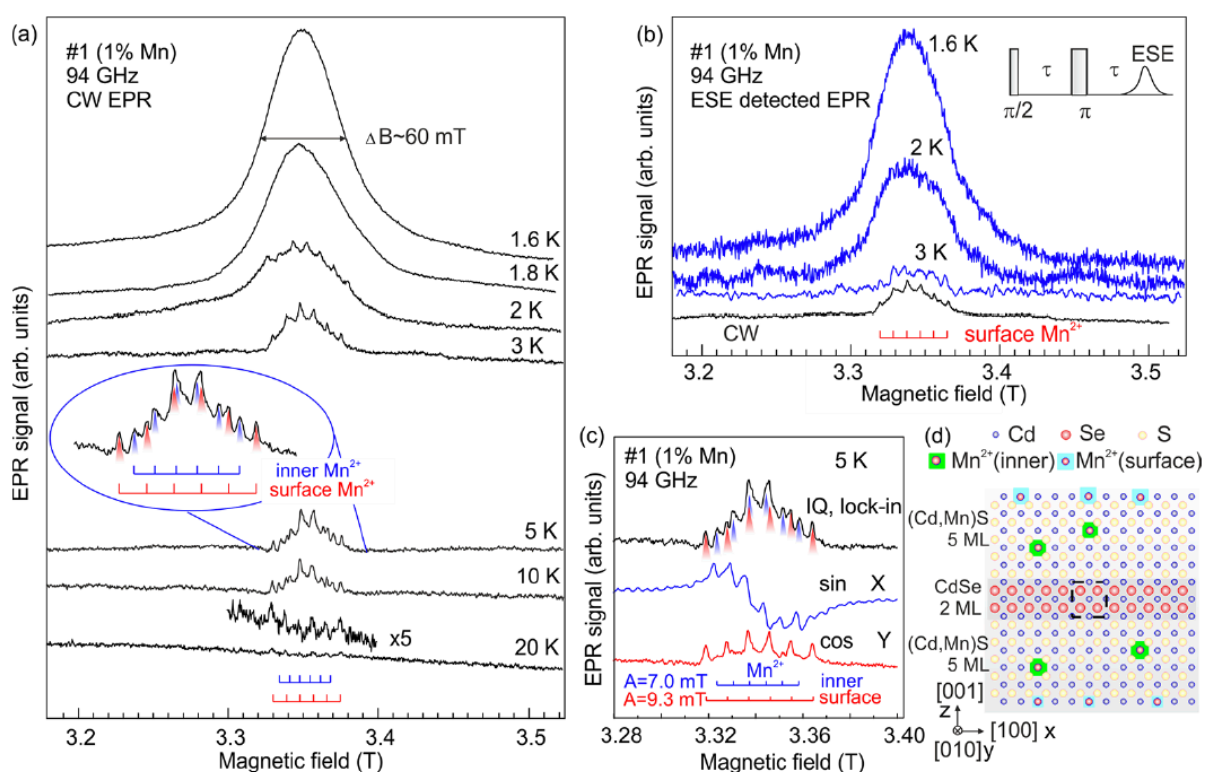


Рис. 6.1. (а) Спектры ЭПР образца #1, $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц в интервале температур 1,6–20 К. (b) Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ при 1,6–3 К в образце #1. Для сравнения приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в непрерывном режиме при 3 К. (с) Спектры ЭПР, зарегистрированные в непрерывном режиме при $T = 5$ К с выходов двух каналов квадратурного детектора, позволяющие разделить сигналы внутреннего и поверхностного Mn. (d) Схематически показанное расположение внутренних и поверхностных ионов Mn в $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$. Наноплателеты имеют кубическую кристаллическую решетку, ось [001] перпендикулярна плоскости наноплателетов как для CdSe, так и для $(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$. Элементарная ячейка кубического кристалла отмечена жирной пунктирной линией.

При более низких температурах (1,6–3 К) интенсивность разрешенных спектров Mn^{2+} снижается, и регистрируется широкая линия (рис. 6.1,а). Она имеет форму, близкую к Лоренцевой, с шириной $\Delta B \sim 60$ мТл при 1,6 К. На рис. 6.1,б представлены спектры ЭПР образца #1, зарегистрированные с помощью ЭСЭ при температурах 1,6–3 К. Использовалась последовательность микроволновых импульсов Хана: $\pi/2 - \tau - \pi$, длительность $\pi/2$ -импульса равна 100 нс, время задержки τ между $\pi/2$ - и π -импульсами составляло 500 нс. Для сравнения приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в непрерывном режиме при 3 К (черная линия). В спектрах ЭПР, зарегистрированных по ЭСЭ, широкая интенсивная линия Лоренцевой формы подобна линии, которая наблюдается в низкотемпературных спектрах ЭПР в CW-режиме на рис. 6.1,а. Большая амплитуда этой линии, вероятно, является проявлением суперпарамагнитных свойств, возникающих при низких температурах в результате взаимодействия ионов Mn^{2+} , скорее всего, поверхностного Mn.

На рис. 6.1,с приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в непрерывном режиме при $T = 5$ К (черная линия). Этот спектр представляет собой

суперпозицию сигналов, полученных от внутреннего и поверхностного Mn , которые можно разделить на выходах двух каналов: «sin» (синяя линия) и «cos» (красная линия) квадратурного детектора СВЧ-моста. Это становится возможным, поскольку два типа центров Mn , имеют разные времена релаксации. Схематическое расположение внутренних и поверхностных ионов Mn показано на рис. 6.1,d.

На рис. 6.2,a приведены спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц в интервале температур 1,8–30 К. Они аналогичны спектрам образца #1. При более низких температурах наблюдается уменьшение интенсивности разрешенного спектра Mn^{2+} , и в диапазоне температур 1,6–3 К появляется широкая линия ($\Delta B \sim 90$ мТл). На спектре ЭПР, зарегистрированном по электронному спиновому эху при температуре $T = 15$ К, показано, что в образце #2 присутствуют как внутренние, так и поверхностные ионы Mn^{2+} .

На рис. 6.2,b представлены спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные с помощью ЭСЭ при температурах 1,6–5 К с применением той же импульсной последовательности, что и для спектров на рис. 6.1,b. Широкая интенсивная линия аналогична той, что наблюдается на рис. 6.2,a в низкотемпературных спектрах ЭПР, ее амплитуда значительно уменьшается с повышением температуры.

На рис. 6.2,c показаны температурные зависимости, которые получаются путем сканирования температуры при фиксированном значении магнитного поля ($B_0 = 3,3384$ Тл) для сигналов ЭПР в непрерывном режиме (черная линия) и ЭСЭ (синие точки). Сигнал ЭПР экспоненциально затухает с увеличением температуры.

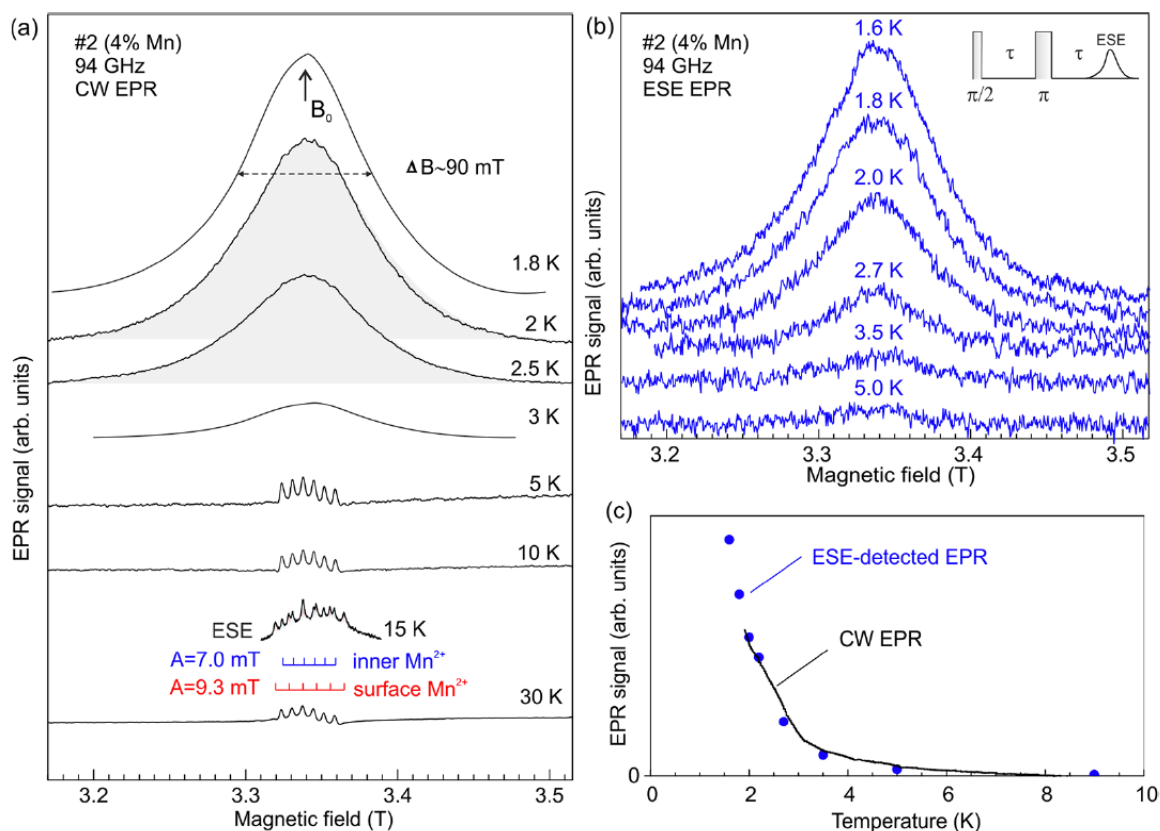


Рис. 6.2. (а) Спектры ЭПР образца #2 в непрерывном режиме на частоте 94 ГГц в интервале температур 1,8–30 К. На спектре ЭПР, зарегистрированном по ЭСЭ при $T = 15$ К, обозначены два типа центров Mn^{2+} . (б) Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ в том же образце при температуре 1,6 – 5 К. (с) Температурная зависимость сигнала ЭПР в магнитном поле $B_0 = 3,3384$ Тл, полученная путем сканирования температуры, для сигналов ЭПР в непрерывном режиме (черная линия) и ЭСЭ (синие точки).

Моделирование спектров ЭПР ионов марганца в NPLs в аксиальном кристаллическом поле

Исследованные наноплателеты имеют толщину в несколько монослоев при латеральных размерах в десятки нм и представляют собой 2D-системы, аналогичные квантовым ямам. Изменения кристаллического поля, вызванные напряжениями, должны приводить к расщеплению энергетических уровней парамагнитных ионов со спином $S > 1/2$ в нулевом поле и появлению тонкой

структуры спектров ЭПР. Такой эффект наблюдался при исследовании ЭПР ионов Mn^{2+} в полупроводниковых сверхрешетках $ZnTe/MnTe$ и $CdTe/MnTe$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [133].

Спектры ЭПР отдельных ионов Mn^{2+} в наноплателетах могут быть описаны спиновым гамильтонианом:

$$H = g \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (6.1)$$

где B - магнитное поле, g - изотропный g -фактор, μ_B - магнетон Бора, D - параметр тонкой структуры, A - постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия, $S = 5/2$ и $I = 5/2$ – электронный и ядерный спины Mn^{2+} .

Ионы Mn^{2+} внутри оболочки наноплателетов в образцах #1 и #2 имеют константу сверхтонкой структуры, близкую к константе объемного материала, поскольку ион Mn^{2+} имеет сильно локализованную электронную оболочку. Исследуемые наноплателеты $CdSe/CdS$ имеют кубическую кристаллическую решетку с осью $[001]$, направленной перпендикулярно плоскости наноплателет. Будем считать, что плоское кристаллическое поле пренебрежимо мало, а аксиальное поле вдоль $[001]$ равно $D[S_z^2 - (1/3)S(S + 1)]$.

На рис. 6.3 показаны рассчитанные уровни энергии и ЭПР-переходы на частоте 94 ГГц для аксиального центра Mn^{2+} в магнитном поле, ориентированном параллельно (вверху) и перпендикулярно (внизу) оси центра. Разрешенные ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) и запрещенные ($\Delta M_S = 2, 3$) ЭПР-переходы показаны вертикальными линиями на (b). Левая (a) и правая (c) панели демонстрируют тонкую структуру и сверхтонкое расщепление в увеличенном масштабе. Энергетические уровни и ЭПР-переходы для аксиальных центров Mn^{2+} ($S = 5/2$, $I = 5/2$) были рассчитаны в широком диапазоне магнитных полей. Расчеты проводились с использованием пакетов программ Грачева [134] и EasySpin [63] со следующими параметрами спинового гамильтониана (5.1.1): $g = 2.003$, $A = 7$ мТл (195 МГц), и $D = 9$ мТл (240 МГц). На рис. 6.3,с показаны шесть разрешенных переходов с $\Delta M_S = \pm 1$,

$\Delta m_I = 0$, соответствующих переходам между уровнями с m_I : $5/2 \rightarrow 5/2$, $3/2 \rightarrow 3/2$, $1/2 \rightarrow 1/2$, $-1/2 \rightarrow -1/2$, $-3/2 \rightarrow -3/2$, and $-5/2 \rightarrow -5/2$. На рис. 6.4,а и 6.4,б показаны расчетные уровни энергии аксиального центра Mn^{2+} и ЭПР-переходов на частоте 94 ГГц для магнитного поля, ориентированного параллельно ($\theta = 0^\circ$) и перпендикулярно ($\theta = 90^\circ$) оси центра $[001]$. Штриховыми линиями отмечено магнитное поле, соответствующее $g = 2$.

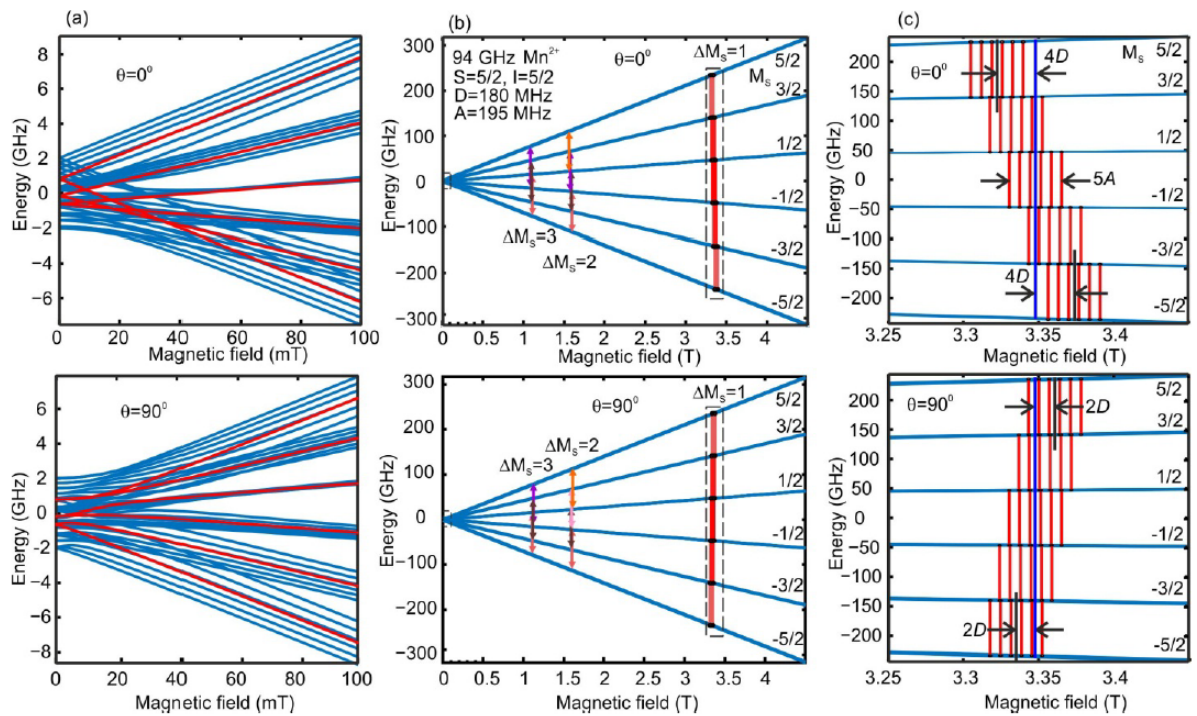


Рис. 6.3. Уровни энергии аксиального центра Mn^{2+} ($S = 5/2$, $I = 5/2$) для магнитного поля, ориентированного параллельно ($\theta = 0^\circ$,верху) и перпендикулярно ($\theta = 90^\circ$,внизу) $[001]$ оси NPL. Левая (а) и правая (с) панели показывают тонкую структуру и сверхтонкие расщепления в увеличенном масштабе. На рисунке (а) уровни энергии, рассчитанные без учета сверхтонкого взаимодействия и с его учетом, показаны красной и синей линиями, соответственно. На рисунке (б) вертикальными линиями отмечены разрешенные ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) и запрещенные ($\Delta M_S = 2, 3$) ЭПР-переходы на частоте 94 ГГц.

На рис. 6.4,a и 6.4,b интенсивности ЭПР-переходов (вертикальные красные линии) соответствуют толщине линий. При термическом равновесии населенности уровней определяются распределением Больцмана. На рис. 6.4,c представлены температурные зависимости больцмановских населенностей уровней $M_S = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$ нормированные таким образом, что сумма населенностей всех шести уровней равна 1. При температуре $T = 1,6$ К преимущественно населен нижний уровень Mn^{2+} , а ЭПР-переход $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ является наиболее интенсивным.

Поскольку можно считать, что в исследуемых образцах наноплателеты ориентированы хаотически, их спектры ЭПР можно рассчитывать, используя методику симуляции спектров порошкообразных образцов. При таких расчетах в EasySpin происходит усреднение спектров для всех ориентаций оси центра относительно магнитного поля. На рис. 6.4,d представлены спектры ЭПР, симулированные при двух температурах. Предполагалось, что каждая линия ЭПР имеет ширину $\Delta B = 2$ мТл. Поскольку количество центров с ориентацией, близкой к перпендикулярной, намного больше числа центров, ось которых ориентирована параллельно полю, в спектрах ЭПР, зарегистрированных при низкой температуре, самой интенсивной оказывается пачка линий сверхтонкой структуры, соответствующая электронному переходу $M_S = -5/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$ для перпендикулярно ориентированных центров. Это приводит к асимметрии спектров ЭПР: при ориентации поля параллельно оси центра максимальную амплитуду должны иметь высокопольные пачки СТС с центром тяжести, смещенным относительно $g = 2$ в высокие поля на 4D, а при перпендикулярной ориентации – пачки с центром, смещенным на 2D в низкие поля. В результате спектр ЭПР, зарегистрированный при $T = 1,6$ К, существенно отличается от высокотемпературного спектра, как это видно из рис. 6.4,d.

В реальных системах существует некоторый разброс напряжений и связанных с ними параметров расщепления тонкой структуры D. При симуляции спектров с использованием программы EasySpin учитывался

такой разброс. В качестве примера на рис. 6.4,е тонкими черными линиями показаны симулированные спектры ЭПР Mn^{2+} , рассчитанные для параметров спинового гамильтониана: $g = 2,003$, $A = 7$ мТл (195 МГц) и гауссового распределения значений параметра D : центральное значение $D = 9$ мТл (240 МГц) и полная ширина на полувысоте равна 100 МГц, как показано на вставке к рис. 6.4,е. При моделировании сигналы ЭПР поверхностного Mn не учитывались, поскольку в спектрах ЭПР в непрерывном режиме образца #2 эти сигналы слабы. Сравнение результатов расчета с измеренными спектрами для образца #2 (цветные линии на рис. 6.4,е), демонстрирует удовлетворительное согласие с экспериментом. Спектры ЭПР такой сложной и неоднородной системы, как случайно ориентированные ансамбли наноплателетов, можно описать при помощи простой модели, имеющей лишь один параметр D . Остальные параметры: g -фактор и константа A , определяются экспериментально с высокой точностью.

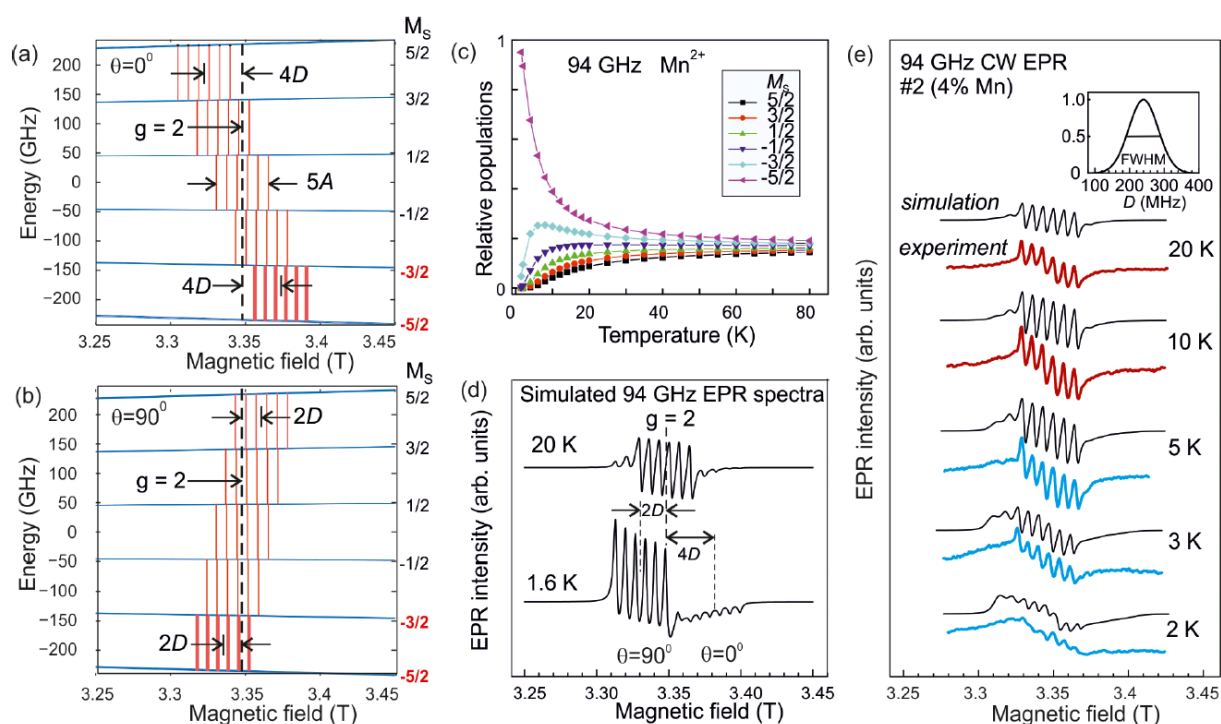


Рис. 6.4. Уровни энергии аксиального центра Mn^{2+} ($S = 5/2$, $I = 5/2$) для магнитного поля, ориентированного параллельно (a) и перпендикулярно (b)

оси центра [001]. (с) Температурная зависимость относительной населенности шести уровней тонкой структуры ионов Mn^{2+} в магнитном поле, соответствующем ЭПР на частоте 94 ГГц. Сумма относительных населенностей равна 1 для любой температуры. (d) Симулированные спектры ЭПР на частоте 94 ГГц для порошкового образца, содержащего аксиальные центры Mn^{2+} с параметрами: $A = 7$ мТл, $D = 9$ мТл. (е) Сравнение экспериментальных спектров ЭПР образца #2 на частоте 94 ГГц, измеренных в непрерывном режиме при различных температурах, и симулированных спектров ЭПР на частоте 94 ГГц для порошкообразного образца, содержащего аксиальные центры Mn^{2+} с $g = 2,003$, константой сверхтонкого взаимодействия $A = 195$ МГц и гауссовым распределением параметра D с центральным значением 240 МГц и полной шириной на полувысоте 100 МГц. На вставке показано гауссово распределение значения D , использованного при моделировании спектров.

Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций

Для измерения спиновой динамики ионов Mn^{2+} использовался режим электронного спинового эха. На рис. 6.5,а представлены спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные при температурах 8 и 15 К на спектрометре W-диапазона Bruker в импульсном (спектры 1, 2, 4–6) и непрерывном (спектры 3 и 7) режимах. Спектры ЭСЭ были зарегистрированы с использованием двухимпульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$. Длительность $\pi/2$ -импульса составляла 16 нс, интервал τ между $\pi/2$ и π -импульсами изменялся: $\tau=260$ нс (спектры 1 и 4), 400 нс (спектры 2 и 5) и 800 нс (спектр 6). Во всех спектрах присутствуют сигналы ЭПР двух типов ионов марганца, характеризующиеся разрешенной структурой с разными константами сверхтонкого расщепления: $A = 7,0$ мТл и $A = 9,3$ мТл. В спектрах ЭПР в непрерывном режиме доминирует секстет сверхтонкой структуры с $A = 7,0$ мТл, который относится к ионам Mn^{2+} внутри оболочки

NPL. В спектрах ЭПР, зарегистрированных по ЭСЭ, также наблюдается секстет с $A = 9,3$ мТл, соответствующий ионам Mn^{2+} на поверхности NPL. Сравнение спектров показывает, что относительная интенсивность линий ЭПР внутреннего Mn увеличивается при уменьшении временного интервала τ между импульсами $\pi/2$ и π , в то время как интенсивность сигнала поверхностного Mn практически не меняется. Это свидетельствует о том, что время спин-спиновой релаксации T_2 для внутреннего марганца меньше, чем для поверхностного Mn. Такое поведение ожидается как для T_2 , так и для T_1 , поскольку внутренний Mn имеет больше соседних атомов Mn.

В образце #2 были измерены времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации ионов Mn^{2+} . Измерения проводились при температуре 8 К в магнитном поле $B_T = 3,348$ Тл, отмеченном на рис. 6.5,а стрелкой. В этом поле линии ЭПР для внутреннего и поверхностного марганца практически совпадают. Они соответствуют электронному переходу $M_S = -1/2 \rightarrow M_S = +1/2$ и одинаковой проекции ядерного спина на магнитное поле. Измерения T_2 были выполнены с использованием последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$ с длительностью $\pi/2$ импульса 16 нс при изменении τ в диапазоне от 200 нс до 10 мкс. Кривая затухания ЭСЭ показана на рис. 6.5,б черной линией. Для измерения T_1 регистрировалась интенсивность сигнала ЭСЭ, измеренного с применением инверсной последовательности импульсов восстановления $\pi - \Delta T - \pi/2 - \tau - \pi$, где ΔT варьировалось от 900 нс до 250 мкс, а время τ было постоянным – 200 нс. Результат этих измерений показан на рис. 6.5,с черной линией. Экспериментальные кривые хорошо описываются двумя экспоненциальными зависимостями $|y| = y_0 + C_F \exp(-t/t_F) + C_S \exp(-t/t_S)$, где t_F и t_S – времена релаксации для «быстрой» и «медленной» компонент, а C_F и C_S – веса двух процессов. Времена T_1 и T_2 , а также относительные вклады двух экспонент приведены в таблице 6.2. Как отмечалось выше, одновременно наблюдается сигнал ЭПР как от внутреннего, так и от поверхностного Mn. Поскольку один тип Mn имеет одноэкспоненциальную временную зависимость спада

(или роста) ЭСЭ, естественно предположить, что «быстрые» и «медленные» времена релаксации соответствуют внутреннему и поверхностному Мп. Большой вес внутренних центров марганца согласуется с их более интенсивными сигналами ЭПР (рис. 6.5,а).

Таблица 6.2. Времена спиновой релаксации ионов Mn^{2+} в образце #2.

Параметр		Значение (мкс)	Вклад
Время спин-решеточной релаксации	$T_{1,F}$	7	0,75
	$T_{1,S}$	88	0,25
Время спин-спиновой релаксации	$T_{2,F}$	0,3	0,80
	$T_{2,S}$	1,7	0,20

Очевидно, что внутренние и поверхностные ионы Мп имеют различное окружение. Поверхностный Мп имеет примерно в два раза меньше соседних атомов Мп, чем внутренний Мп.

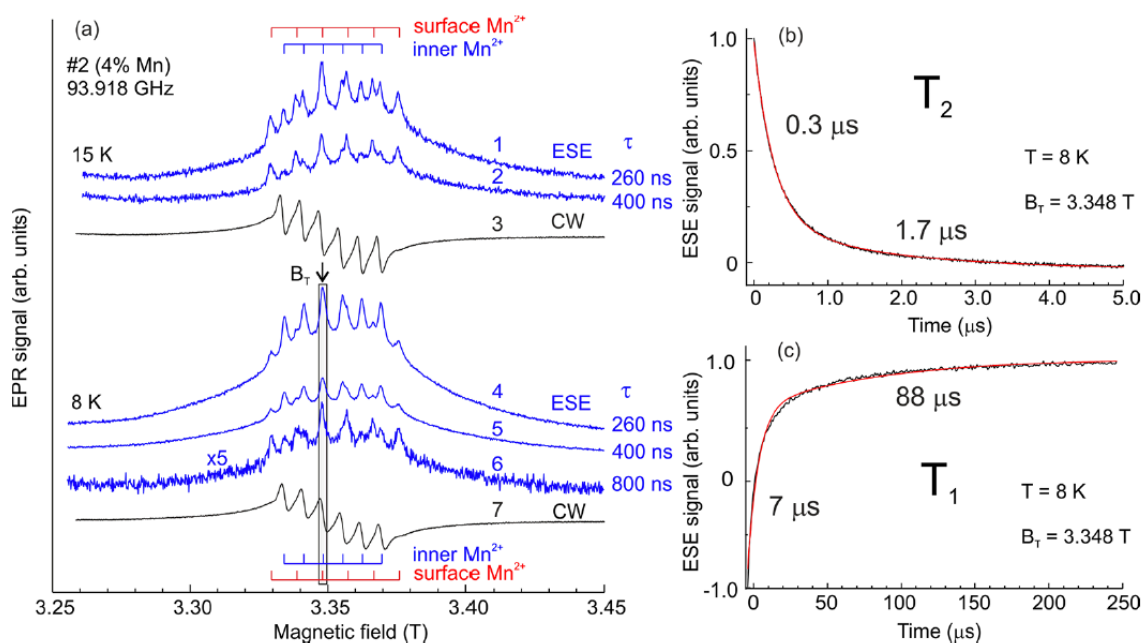


Рис. 6.5. (а) Спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные при $T = 8$ и 15 К на спектрометре W-диапазона Bruker в импульсном (1, 2, 4–6) и непрерывном (3 и 7) режимах. (б) Экспериментальная кривая затухания сигнала ЭСЭ, использованная для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 . (с) Экспериментальная кривая восстановления сигнала ЭСЭ, использованная для измерения спин-решеточной релаксации T_1 . Результат двух экспоненциальной аппроксимации этих зависимостей показан красными линиями. Измерения проводились при температуре 8 К в магнитном поле $B_T = 3,348$ Тл, отмеченном на (а) стрелкой.

Известно, что времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации ионов Mn^{2+} в полупроводниковых соединениях II–VI сильно зависят от концентрации Mn [135]. Поскольку коллоидный синтез не позволяет точно контролировать плотность легирования, требуется оценка концентрации после выращивания, а измерения T_1 обеспечивают достаточно точную оценку концентрации Mn. По результатам работы [136] $T_1 = 7$ и 88 мкс соответствуют концентрации Mn около 4 и 2% , соответственно. Второе число в два раза меньше, и можно предположить, что это связано с тем, что у поверхностных ионов Mn меньше соседей. Измеренные времена спин-спиновой релаксации T_2 значительно меньше, чем T_1 , что характерно для разбавленных магнитных полупроводников. Значения T_1 близки к результатам, полученным при измерении оптически детектируемого магнитного резонанса в работе [136], а T_1 и T_2 близки к временам релаксации, измеренным методом импульсного высокочастотного ЭПР в квантовых точках ZnSe, легированных марганцем [137].

ОДМР исследования

ОДМР в образце NPL #2 на частоте 35 ГГц при температуре $T = 1,8$ К измерялся по интенсивности люминесценции на длине волны 600 нм. Фотолюминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 405 нм. Спектры ОДМР в подобных NPL ядро-оболочка CdSe/(Cd,Mn)S были представлены в работах [138, 136, 139]. Верхняя кривая на рис. 6.6. представляет собой спектр ОДМР образца #2.

Ширина линии ОДМР при $g = 2$ зависит от мощности СВЧ и составляет 128 мТл при 500 мВт, 65 мТл при 50 мВт и 50 мТл при 5 мВт. Для сравнения в нижней части рисунка показан ОДМР спектр ОДМР изолированных ионов марганца Mn^{2+} в кристалле иттрий-алюминиевого граната, легированного Mn [140].

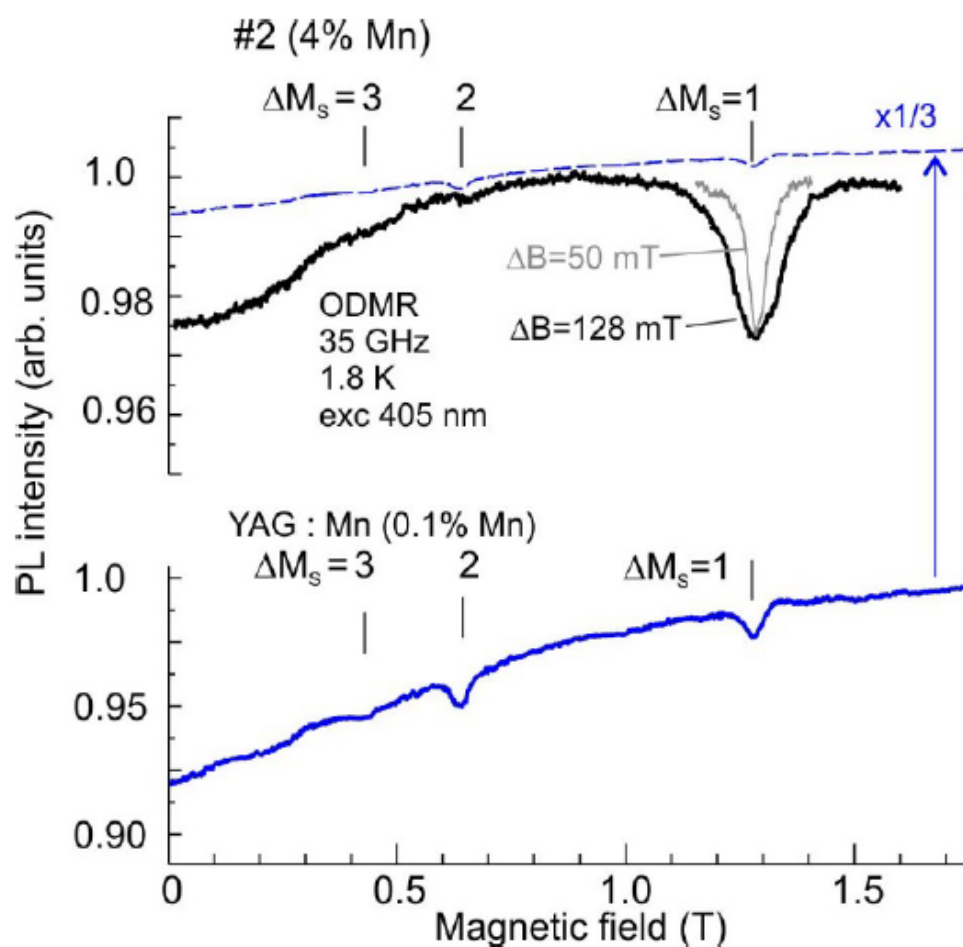


Рис. 6.6. Спектры ОДМР, зарегистрированные на образце #2 (верхний график). Для сравнения на нижнем графике показан спектр ОДМР изолированных ионов марганца Mn^{2+} в объемных кристаллах YAG:Mn [140].

Отмечены положения разрешенных ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) и запрещенных ($\Delta M_S = 2, 3$) ЭПР-переходов. Пунктирной линией в верхней части рисунка показан спектр ОДМР в легированном марганцем иттрий-алюминиевом гранате YAG:Mn, нормированный таким образом, чтобы амплитуды запрещенного перехода $\Delta M_S = 2$ имели одинаковую интенсивность. Слабый сигнал ОДМР запрещенных переходов Mn в NPL позволяет предположить, что лишь часть спектра ОДМР обусловлена изолированными ионами Mn^{2+} , а сигнал ОДМР, скорее всего, принадлежит взаимодействующим ионам марганца. Это утверждение коррелирует со сложной температурной зависимостью спектров ЭПР, представленных на рис. 6.1 и 6.2, которые показывают, что при температурах ниже 3 К появляется широкая чрезвычайно интенсивная линия ЭПР, которая вероятно связана с взаимодействующими ионами марганца. Наиболее естественным объяснением может быть взаимодействие ионов марганца, находящихся на поверхности NPL. Стоит отметить, что в предыдущих исследованиях ОДМР NPL CdSe/(Cd,Mn)S [136, 139] наблюдалась только широкая линия. Слабая линия ОДМР ионов Mn^{2+} в CdSe/(Cd,Mn)S наблюдалась в работе [138]. Таким образом, можно предположить, что в спектре ОДМР, регистрируемом при температурах ниже 2 К, регистрируются как ЭПР-переходы в изолированных ионах Mn^{2+} , так и магнитный резонанс в системе взаимодействующих ионов марганца на поверхности NPL.

ДЭЯР исследования

Ионы Cd^{2+} на поверхности наноплателетов имеют две оборванные молекулярные связи с группами $-CH_3$ через кислород, принадлежащий

олеиновой кислоте. Поскольку Mn^{2+} замещает Cd^{2+} , можно предположить, что подобная схема реализуется и для поверхностных ионов Mn^{2+} , которые также имеют две оборванные связи, связанные с группами $-\text{CH}_2-$ через кислород олеиновой кислоты (рис 6.7,d). В результате возникает диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами электронной оболочки ионов Mn^{2+} и магнитными моментами ядер водорода. Для исследования этого взаимодействия был использован метод высокочастотного ДЭЯР. Ионы Mn^{2+} могут также взаимодействовать с изотопом углерода ^{13}C , имеющим ядерный магнитный момент, но природная концентрация этого изотопа чрезвычайно мала (1,1%) и такое взаимодействие трудно обнаружить.

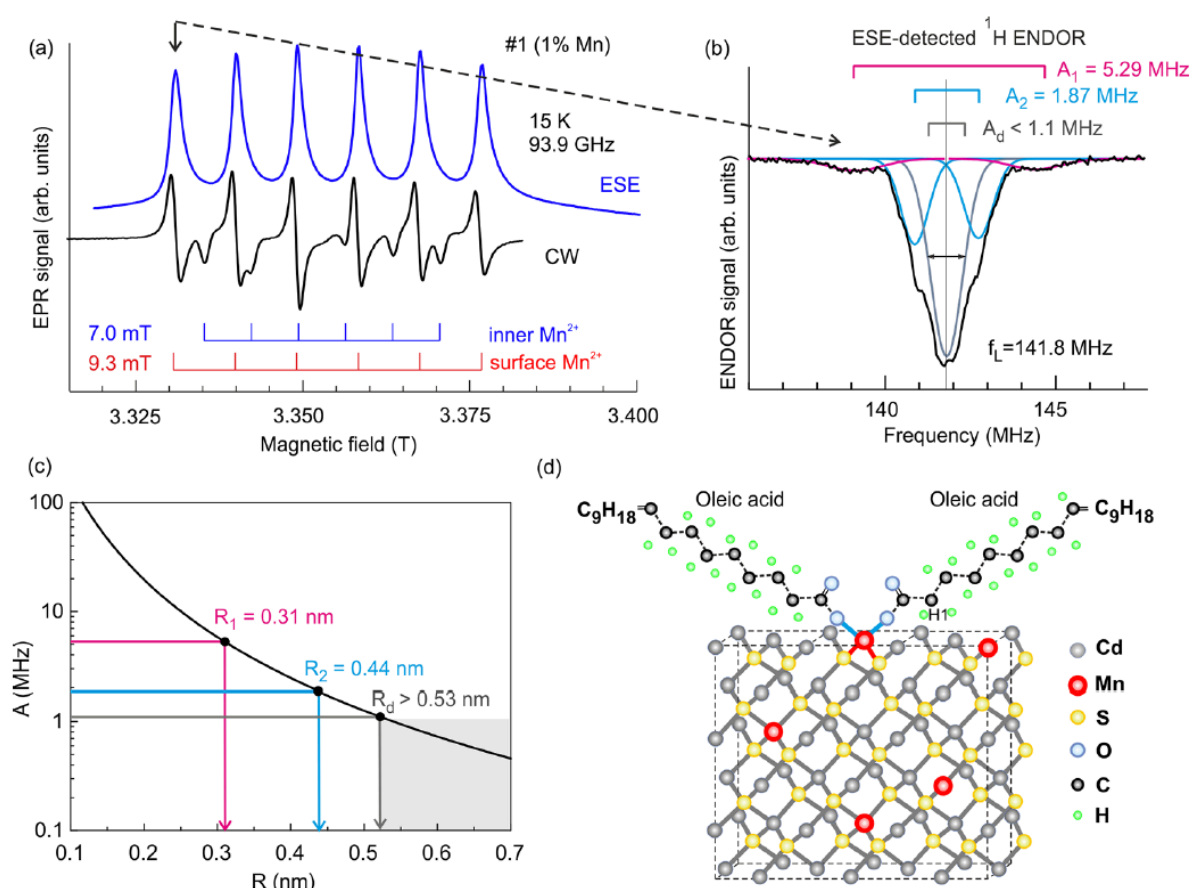


Рис. 6.7. (а) Спектры ЭПР на частоте 93,9 ГГц и при $T = 15$ К в образце #1, зарегистрированные по ЭСЭ (вверху) и в непрерывном режиме (внизу).

(b) Спектр ДЭЯР, зарегистрированный по ЭСЭ в магнитном поле, соответствующем ЭПР поверхностных ионов Mn^{2+} . f_L - ларморовская частота ядра водорода 1H в магнитном поле, отмеченном стрелкой на рисунке (a). (c) Зависимость константы сверхтонкого взаимодействия водорода A_i от расстояния R между спином электрона Mn^{2+} и i -м ядром 1H . Точками отмечены значения A_i , определенные по спектру ДЭЯР. (d) Структура оболочки наноплателетов $CdSe/(Cd,Mn)S$ и лигандов олеиновой кислоты, пассивирующих поверхность наноплателет. Атом водорода, расположенный на расстоянии $R1$ от иона Mn^{2+} , обозначен как H1.

На рис. 6.7,а показаны спектры ЭПР, зарегистрированные на частоте 93,9 ГГц и при $T = 15$ К в образце #1. В верхней части рисунка представлен спектр ЭПР, зарегистрированный по ЭСЭ, а в нижней части – ЭПР в непрерывном режиме. В этих спектрах преобладает вклад ионов Mn^{2+} , находящихся на поверхности наноплателет. Для измерения ДЭЯР магнитное поле устанавливалось на линию ЭПР (была выбрана низкочастотная линия секстета поверхностного Mn, как это показано на рис. 6.7,а стрелкой), и применялась последовательность из трех микроволновых импульсов: $\pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2 - \pi/2$ (последовательность Мимса). Здесь три импульса имеют длительность $\pi/2$ и разнесены на времена τ_1 и τ_2 . Вторая пауза τ_2 – продолжительная, и в это время подается радиочастотный (РЧ) импульс, после чего регистрируется сигнал ЭСЭ. Радиочастота изменяется в определенном диапазоне, и когда она совпадает с резонансной частотой одного из окружающих ядер, сигнал ЭСЭ уменьшается и регистрируется сигнал ДЭЯР.

На рис. 6.7,б представлен спектр ДЭЯР, зарегистрированный по ЭСЭ. Здесь f_L — ларморовская частота ядра 1H , $f_L = (1/h)g_I \mu_N B$, g_I — g-фактор ядра водорода 1H , μ_N — ядерный магнетон. Длительность импульса $\pi/2$ составляет 150 нс, $\tau_1 = 400$ нс, а типичная длительность радиочастотного импульса составляет 0,1 мс.

В спектре ДЭЯР присутствуют несколько пар линий, расположенных симметрично относительно ларморовской частоты f_L . Каждая пара линий соответствует сигналу ДЭЯР со следующей частотой: $f_{ENDORi} = f_L \pm A_i / 2$

где A_i - константа сверхтонкого взаимодействия с i -м ядром водорода. То есть каждое ядро 1H вызывает два перехода ДЭЯР, симметрично расположенных вокруг ларморовской частоты f_L ядра 1H .

Результат разложения сигнала ДЭЯР на гауссовы линии представлен на рис. 6.7,b тонкими линиями. Такая аппроксимация позволила выделить три значения константы сверхтонкого взаимодействия: $A_1 = 5,29$ МГц, $A_2 = 1,87$ МГц и $A_d < 1,1$ МГц. Каждое из этих значений соответствует определенному расстоянию R_i до i -го ядра. То есть сигналы, отмеченные как A_1 и A_2 , принадлежат ближайшим ядрам 1H , а широкая линия с центром на ларморовской частоте связана с многочисленными ядрами 1H , расположенными на больших расстояниях от иона Mn^{2+} .

Для магнитного момента электрона и i -го ядра 1H , находящихся на расстоянии R_i и связанных диполь-дипольным взаимодействием, константа сверхтонкого взаимодействия A_i определяется уравнением:

$$A_i = (\mu_0 / 4\pi\hbar) g_e \mu_B g_I \mu_N (2/R_i^3),$$

где g_e и g_I - электронный и ядерный g-факторы, соответственно, μ_B - магнетон Бора, а μ_0 - магнитная проницаемость вакуума. Эта зависимость представлена на рис. 6.7,c. Точки соответствуют определенным по спектру ДЭЯР значениям A_1 , A_2 и A_d . Отсюда следует вывод, что ион марганца на поверхности исследуемых наноплателетов взаимодействует с ядрами водорода, расположенными на расстояниях $R_1 = 0,31 \pm 0,04$ нм, $R_2 = 0,44 \pm 0,09$ нм, и удаленными ядрами $^1H - R_d > 0,53$ нм.

На рис. 6.7,d показана оболочка наноплателета, состоящая из 5 монослоев CdS, легированных ионами Mn^{2+} . Условно изображены лиганды олеиновой кислоты, пассивирующие поверхность наноплателет, показаны атомы кислорода и водорода в цепи лиганда. Атом водорода, расположенный на расстоянии R_1 от иона Mn^{2+} , обозначен как H1.

Расстояния R_1 и R_2 между поверхностным Mn и двумя ближайшими ядрами ^1H являются разумными, учитывая длины ковалентных связей: Mn-O (~0,22 нм), O-C (~0,14 нм), C-C (~0,15 нм), и C-H (~0,11 нм), а также валентные углы между этими атомами. Метод не позволяет определить, принадлежат ли эти два ближайших ядра ^1H одному и тому же лиганду или нет. Четко выраженные пики на расстоянии R_1 указывают на то, что все лиганды прикрепляются к поверхностному марганцу одинаковым образом, образуя упорядоченную структуру.

Выводы к главе 6

Методы магнитного резонанса, основанные на высокочастотном электронном парамагнитном резонансе в непрерывном и импульсном режимах (94 ГГц), были использованы для получения подробной информации о структуре и спиновой динамике ионов Mn^{2+} в нанопластинках $\text{CdSe}/(\text{Cd},\text{Mn})\text{S}$ типа ядро/оболочка. Наблюдались два типа спектров, связанных с ионами Mn^{2+} , расположенными внутри и на поверхности нанопластинок. Поверхностный Mn демонстрирует значительно более длительную спиновую динамику, чем внутренний Mn, из-за меньшего количества окружающих ионов Mn^{2+} . Обнаружены также комплексы взаимодействующих ионов Mn.

Сверхтонкие взаимодействия между поверхностными ионами Mn^{2+} и ядрами ^1H , относящимися к лигандам олеиновой кислоты, были измерены с помощью двойного электронно-ядерного резонанса. Метод ДЭЯР позволил оценить расстояния между поверхностными ионами Mn^{2+} и ядрами водорода, относящимися к пассивирующим поверхность лигандам олеиновой кислоты. Исследование показывает, что ионы Mn^{2+} могут служить зондами атомного размера для изучения прикрепления лиганда к поверхности нанопластинок [A17, A24].

Полученные результаты открывают новые возможности управления магнитооптическими свойствами коллоидных нанокристаллов с помощью контроля магнитных свойств их поверхности.

Заключение

Разработаны новые методики регистрации сигналов магнитного резонанса и на их основе создан лабораторно-исследовательский комплекс, состоящий из высокочастотного спектрометра ЭПР и ОДМР и конфокального сканирующего спектрометра ОДМР. Выполненные исследования ряда систем, перспективных для электроники, включая квантовые технологии, продемонстрировали уникальные возможности разработанного комплекса.

В широкозонном полупроводнике $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при облучении электронами высокой энергии и под действием света обнаружено изменение зарядового состояния ионов железа $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Локальные напряжения в алмазе и локальная концентрация азота могут быть определены из спектров ОДМР NV-центров. Разработан метод температурного сканирования магнитного резонанса. Показано, что в кристаллах 6H-SiC , при температуре 30 К происходит изменение знака сигнала ОДМР, связанное с изменением механизма оптического выстраивания уровней центров окраски V1/V3 со спином $S=3/2$. Установлены большие времена когерентности в кристаллах 6H-SiC , обогащенных изотопом ^{13}C с ядерным магнитным моментом, что показывает их применимость для квантовой информатики и сенсорики. В нанопластинках $\text{CdSe}/(\text{CdMn})\text{S}$ типа ядро/оболочка ионы Mn^{2+} находящиеся внутри оболочки CdS и на ее поверхности различаются сверхтонкими взаимодействиями и временами релаксации, что установлено при исследовании методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР.

Список сокращений

АПУ – антипересечение уровней

АСМ - Атомно-силовой микроскоп

ВИМС - вторичная ионная масс-спектрометрия

ВЧ - высокочастотный

ДЭЯР – двойной электронно-ядерный резонанс

ИАГ - иттрий-алюминиевый гранат

КРС - комбинационное рассеяние света

ФЛ – фотолюминесценции

ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс

СТ – сверхтонкое

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСЭ - электронное спиновое эхо

AFM — atomic-force microscope

CW - continuous wave (непрерывный режим)

ESE - electron spin echo (электронное спиновое эхо)

HF - hyperfine (сверхтонкий)

HPHT- High-Pressure High-Temperature growth (высокие давления и температуры)

LAC - level anticrossing (антипересечение уровней)

NV - nitrogen-vacancy (азотно-вакансионный)

SiC – карбид кремния

ML – monolayer (монослой)

NPLs - nanoplatelets (нанопластинки/наноплателеты)

ppm – parts per million ($1 \cdot 10^{-6}$)

SIMS - Secondary-Ion Mass Spectrometry (вторичная ионная масс-спектрометрия)

ZFS – zero field splitting (расщепление в нулевом поле)

ZPL - zero-phonon lines (бесфононная линия)

2D- двумерные материалы

Список литературы

- [1] Watkins G. D. Radiation damage in semiconductors. – 1965.
- [2] Spaeth J. M., Overhof H. Point defects in semiconductors and insulators: determination of atomic and electronic structure from paramagnetic hyperfine interactions. – Springer Science & Business Media, 2013. – Т. 51.
- [3] Baranov P. G. et al. Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures. – Vienna : Springer Vienna, 2017.
- [4] Stepanov S. et al. Gallium OXIDE: Properties and applica 498 a review //Rev. Adv. Mater. Sci. – 2016. – Т. 44. – С. 63-86.
- [5] Pearton S. J., Yang J., Patrick IV H. Cary IV, F. Ren, Jihyun Kim, Marko J. Tadjer, and Michael A. Mastro //Appl. Phys. Rev. – 2018. – Т. 5. – С. 011301.
- [6] Higashiwaki M., Jessen G. H. Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics //Applied Physics Letters. – 2018. – Т. 112. – №. 6..
- [7] Kuramata A. et al. High-quality β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth //Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Т. 55. – №. 12. – С. 1202A2.
- [8] Geller S. Crystal structure of β -Ga₂O₃ //The Journal of Chemical Physics. – 1960. – Т. 33. – №. 3. – С. 676-684.
- [9] Yeom T. H. et al. Electron paramagnetic resonance characterization of Cr³⁺ impurities in a β -Ga₂O₃ single crystal //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 93. – №. 6. – С. 3315-3319.
- [10] Meilman M. L. EPR OF FE³⁺ IONS IN BETA-GA₂O₃ CRYSTALS

//SOVIET PHYSICS SOLID STATE, USSR. – 1969. – T. 11. – №. 6. – C. 1403.

- [11] Schlotter P., Schmidt R., Schneider J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes //Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1997. – T. 64. – №. 4.
- [12] Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG: Ce //Chemistry of Materials. – 2009. – T. 21. – №. 10. – C. 2077-2084.
- [13] Kolesov R. et al. Mapping Spin Coherence of a Single Rare-Earth Ion in a Crystal onto a Single Photon Polarization State //Physical Review Letters. – 2013. – T. 111. – №. 12. – C. 120502.
- [14] Siyushev P. et al. Coherent properties of single rare-earth spin qubits //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 3895.
- [15] Xia K. et al. All-optical preparation of coherent dark states of a single rare earth ion spin in a crystal //Physical review letters. – 2015. – T. 115. – №. 9. – C. 093602.
- [16] Breev I. D. et al. Inverted fine structure of a 6H-SiC qubit enabling robust spin-photon interface //npj Quantum Information. – 2022. – T. 8. – №. 1. – C. 23.
- [17] Baranov P. G. et al. EPR identification of the triplet ground state and photoinduced population inversion for a Si-C divacancy in silicon carbide //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2005. – T. 82. – C. 441-443.
- [18] Baranov P. G. et al. Spin polarization induced by optical and microwave resonance radiation in a Si vacancy in SiC: A promising subject for the

- spectroscopy of single defects //JETP Letters. – 2007. – T. 86. – C. 202-206.
- [19] Weber J. R. et al. Quantum computing with defects //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – T. 107. – №. 19. – C. 8513-8518.
 - [20] Koehl W. F. et al. Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide //Nature. – 2011. – T. 479. – №. 7371. – C. 84-87.
 - [21] Baranov P. G. et al. Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – T. 83. – №. 12. – C. 125203.
 - [22] Son N. T. et al. Divacancy in 4h-sic //Physical review letters. – 2006. – T. 96. – №. 5. – C. 055501.
 - [23] Vainer V. S., Il'in V. A. Sov. Phys. Solid State //Sov. Phys. Solid State. – 1981. – T. 23. – C. 2126.
 - [24] Cochrane C. J. et al. Vectorized magnetometer for space applications using electrical readout of atomic scale defects in silicon carbide //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 37077.
 - [25] Soltamov V. A. et al. Optically addressable silicon vacancy-related spin centers in rhombic silicon carbide with high breakdown characteristics and ENDOR evidence of their structure //Physical review letters. – 2015. – T. 115. – №. 24. – C. 247602.
 - [26] Christle D. J. et al. Isolated electron spins in silicon carbide with millisecond coherence times //Nature materials. – 2015. – T. 14. – №. 2. – C. 160-163.
 - [27] Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films //science. – 2004. – T. 306. – №. 5696. – C. 666-669.

- [28] Яковлев Д. Р., Родина А. В. Спины в полупроводниковых нанокристаллах //Природа. – 2018. – №. 9. – С. 22-31.
- [29] Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130. – №. 49. – С. 16504-16505.
- [30] Li Z., Peng X. Size/shape-controlled synthesis of colloidal CdSe quantum disks: ligand and temperature effects //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Т. 133. – №. 17. – С. 6578-6586.
- [31] Tessier M. D. et al. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets //ACS nano. – 2012. – Т. 6. – №. 8. – С. 6751-6758.
- [32] Delikanli S. et al. Mn²⁺-doped CdSe/CdS core/multishell colloidal quantum wells enabling tunable carrier–dopant exchange interactions //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 12. – С. 12473-12479.
- [33] Antanovich A. V. et al. Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing heteronanoplatelets //Nanoscale. – 2015. – Т. 7. – №. 17. – С. 8084-8092.
- [34] Delikanli S. et al. Ultrathin highly luminescent two-monolayer colloidal CdSe nanoplatelets //Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29. – №. 35. – С. 1901028.
- [35] Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors //Journal of Applied Physics. – 1988. – Т. 64. – №. 4. – С. R29-R64.
- [36] Салихов К. М., Семёнов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. – 1976.
- [37] Weber R.T. ELEXSYS E 580 Pulse EPR Spectrometer Users Manual. –

Bruker BioSpin Corporation, 2001.

- [38] Sasaki K. et al. Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond //Review of Scientific Instruments. – 2016. – T. 87. – №. 5.
- [39] Titkov S. V. et al. NV– center in natural diamonds: Optically detected magnetic resonance study //Diamond and Related Materials. – 2023. – T. 136. – C. 109938.
- [40] Badalyan A. G. et al. Pulsed electron-nuclear double resonance diagnostics of Ce³⁺ emitters in scintillating garnets //physica status solidi (b). – 2017. – T. 254. – №. 5. – C. 1600631.
- [41] M. Yoganathan, A. Gupta , E. Semenas, E. Emorhokpor, C. Martin, T. Kerr, I. Zwieback, A.E. Souzis, T.A. Anderson, C.D. Tanner, J. Chen, D.L. Barrett, R.H. Hopkins, C.J. Johnson, Fei Yan, W.J. Choyke, R.P. Devaty, Mater. Res. Soc. Symp. P. 815, J5.9 (2004).
- [42] M. Bickermann, R. Weingärtner, A. Winnacher, J. Cryst. Growth 254, 390 (2003).
- [43] Schneider J. et al. Infrared spectra and electron spin resonance of vanadium deep level impurities in silicon carbide //Applied physics letters. – 1990. – T. 56. – №. 12. – C. 1184-1186.
- [44] Maier K., Müller H. D., Schneider J. Transition metals in silicon carbide (SiC): vanadium and titanium //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1992. – T. 83. – C. 1183-1194.
- [45] Maier K. et al. Electron spin resonance studies of transition metal deep level impurities in SiC //Materials Science and Engineering: B. – 1992. – T. 11. – №. 1-4. – C. 27-30.

- [46] Hobgood H. M. D. et al. Semi-insulating 6H-SiC grown by physical vapor transport //Applied physics letters. – 1995. – T. 66. – №. 11. – C. 1364-1366.
- [47] Jenny J. R. et al. On the compensation mechanism in high-resistivity 6H-SiC doped with vanadium //Journal of applied physics. – 1995. – T. 78. – №. 6. – C. 3839-3842.
- [48] Mitchel W. C. et al. Vanadium donor and acceptor levels in semi-insulating 4H-and 6H-SiC //Journal of applied physics. – 2007. – T. 101. – №. 1.
- [49] Stehr J. E. et al. Magneto-optical properties of Cr³⁺ in β -Ga₂O₃ //Applied Physics Letters. – 2021. – T. 119. – №. 5.
- [50] Lenyk C. A. et al. Deep donors and acceptors in β -Ga₂O₃ crystals: Determination of the Fe^{2+/3+} level by a noncontact method //Journal of Applied Physics. – 2019. – T. 126. – №. 24.
- [51] Dang T. et al. Modification of β -gallium oxide electronic properties by irradiation with high-energy electrons //Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2022. – T. 40. – №. 3.
- [52] Büscher R., Lehmann G. Correlation of zero-field splittings and site distortions. IX. Fe³⁺ and Cr³⁺ in β -Ga₂O₃ //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1987. – T. 42. – №. 1. – C. 67-71.
- [53] Tippins H. H. Optical and microwave properties of trivalent chromium in β -Ga₂O₃ //Physical Review. – 1965. – T. 137. – №. 3A. – C. A865.
- [54] Gustafson T. D. et al. Deep donor behavior of iron in β -Ga₂O₃ crystals: Establishing the Fe^{4+/3+} level //Journal of Applied Physics. – 2020. – T. 128. – №. 14.
- [55] Ingebrigtsen M. E. et al. Iron and intrinsic deep level states in Ga₂O₃

//Applied Physics Letters. – 2018. – T. 112. – №. 4.

- [56] Gunsser W., Rohwer K. Determination of the correlation between the crystal field axis system and the crystallographic axes in chromium-doped β -Ga₂O₃ by EPR //physica status solidi (b). – 1983. – T. 116. – №. 1. – C. 275-278.
- [57] Son N. T. et al. Electronic properties of the residual donor in unintentionally doped β -Ga₂O₃ //Journal of Applied Physics. – 2016. – T. 120. – №. 23.
- [58] McCluskey M. D. Point defects in Ga₂O₃ //Journal of Applied Physics. – 2020. – T. 127. – №. 10.
- [59] Kananen B. E. et al. Gallium vacancies in β -Ga₂O₃ crystals //Applied Physics Letters. – 2017. – T. 110. – №. 20.
- [60] Son N. T. et al. Electron paramagnetic resonance and theoretical study of gallium vacancy in β -Ga₂O₃ //Applied Physics Letters. – 2020. – T. 117. – №. 3.
- [61] Skachkov D. et al. Computational identification of Ga-vacancy related electron paramagnetic resonance centers in β -Ga₂O₃ //Journal of Applied Physics. – 2019. – T. 125. – №. 18.
- [62] von Bardeleben H. J. et al. Proton irradiation induced defects in β -Ga₂O₃: A combined EPR and theory study //APL Materials. – 2019. – T. 7. – №. 2.
- [63] Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR //Journal of magnetic resonance. – 2006. – T. 178. – №. 1. – C. 42-55.
- [64] Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. – OUP Oxford, 2012.

- [65] Petrosyan A. G. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration //Journal of crystal growth. – 1994. – T. 139. – №. 3-4. – C. 372-392.
- [66] Lewis H. R. Paramagnetic resonance of Ce^{3+} in yttrium aluminum garnet //Journal of Applied Physics. – 1966. – T. 37. – №. 2. – C. 739-741.
- [67] Asatryan G. R. et al. Family of paramagnetic centers of Ce^{3+} ions in yttrium aluminum garnet //Physics of the Solid State. – 2014. – T. 56. – C. 1150-1156.
- [68] Vazhenin V. A. et al. High-spin europium and gadolinium centers in yttrium–aluminum garnet //Physics of the Solid State. – 2016. – T. 58. – C. 1627-1633.
- [69] Jewett J. W., Wigen P. E. EPR of Tb^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , and Eu^{3+} ions in single crystal $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ //The Journal of Chemical Physics. – 1974. – T. 61. – №. 8. – C. 2991-2995.
- [70] Tolmachev D. O. et al. Paramagnetic Ce^{3+} optical emitters in garnets: Optically detected magnetic resonance study and evidence of Gd-Ce cross-relaxation effects //Physical Review B. – 2017. – T. 95. – №. 22. – C. 224414.
- [71] Reyher H. J. et al. Optically detected magnetic resonance via the magnetic circular dichroism of absorption of cerium impurities in bulk paramagnetic terbium gallium garnet //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – T. 9. – №. 42. – C. 9065.
- [72] Liu X., Wang X., Wang Z. Selectively excited emission and $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ energy transfer in yttrium aluminum garnet //Physical Review B. – 1989. – T. 39. – №. 15. – C. 10633.

- [73] Brenner H. C. Energy transfer and coherence effects by ODMR //Triplet-State ODMR Spectroscopy (RH Clarke, ed.). – 1982. – C. 185-256.
- [74] Spindlberger L. et al. Optical properties of vanadium in 4H silicon carbide for quantum technology //Physical Review Applied. – 2019. – Т. 12. – №. 1. – C. 014015.
- [75] Vodakov Y. A. et al. Epitaxial growth of silicon carbide layers by sublimation „sandwich method” □ (I) growth kinetics in vacuum //Kristall und Technik. – 1979. – Т. 14. – №. 6. – C. 729-740.
- [76] Radovanova E. I., Verenchikova R. G., Vodakov Y. A. Determination of impurity concentration in n-type SiC by local breakdown of metal-semiconductor contact //Soviet Physics: Semiconductors. – 1983. – Т. 17. – №. 6. – C. 1115-1118.
- [77] Музафарова М. В. и др. Электронная структура и пространственное распределение спиновой плотности мелких доноров азота в кристаллической решетке SiC //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 12. – C. 2319-2335.
- [78] Gruber A. et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers //Science. – 1997. – Т. 276. – №. 5321. – C. 2012-2014.
- [79] Jelezko F. et al. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy //Applied physics letters. – 2002. – Т. 81. – №. 12. – C. 2160-2162.
- [80] Nizovtsev A. P. et al. NV centers in diamond: spin-selective photokinetics, optical ground-state spin alignment and hole burning //Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Т. 340. – C. 106-110.

- [81] Kennedy T. A. et al. Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 20. – C. 4190-4192.
- [82] Epstein R. J. et al. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond //Nature physics. – 2005. – T. 1. – №. 2. – C. 94-98.
- [83] Gaebel T. et al. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond //Nature Physics. – 2006. – T. 2. – №. 6. – C. 408-413.
- [84] Hoch M. J. R., Reynhardt E. C. Nuclear spin-lattice relaxation of dilute spins in semiconducting diamond //Physical Review B. – 1988. – T. 37. – №. 16. – C. 9222.
- [85] Felton S. et al. Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – T. 79. – №. 7. – C. 075203.
- [86] van Oort E., Stroome P., Glasbeek M. Low-field optically detected magnetic resonance of a coupled triplet-doublet defect pair in diamond //Physical Review B. – 1990. – T. 42. – №. 13. – C. 8605.
- [87] Simanovskaia M. et al. Sidebands in optically detected magnetic resonance signals of nitrogen vacancy centers in diamond //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2013. – T. 87. – №. 22. – C. 224106.
- [88] Acosta V. M. et al. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond //Physical review letters. – 2010. – T. 104. – №. 7. – C. 070801.

- [89] Barry J. F. et al. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry //Reviews of Modern Physics. – 2020. – T. 92. – №. 1. – C. 015004.
- [90] Bauch E. et al. Decoherence of ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond //Physical Review B. – 2020. – T. 102. – №. 13. – C. 134210.
- [91] Veinger A. I. Investigation of the temperature and concentration dependences of the hyperfine structure of the EPR spectrum of silicon carbide //SOVIET PHYSICS-SEMICONDUCTORS. – 1967. – T. 1. – C. 14-18.
- [92] Zaritskii I. M., Shulman L. A., Geifman I. N. Exchange interaction of nitrogen donors in silicon carbide //SOVIET PHYSICS SOLID STATE, USSR. – 1969. – T. 11. – №. 1. – C. 22.
- [93] Young C. F. et al. Electron paramagnetic resonance of nitrogen pairs and triads in 6H-SiC: Analysis and identification //Applied physics letters. – 1997. – T. 70. – №. 14. – C. 1858-1860.
- [94] Baranov P. G. et al. Electron paramagnetic resonance in neutron-transmutation-doped semiconductors with a changed isotopic composition //Physics of the Solid State. – 2003. – T. 45. – C. 1030-1041.
- [95] Doherty M. W. et al. Electronic properties and metrology applications of the diamond NV– center under pressure //Physical review letters. – 2014. – T. 112. – №. 4. – C. 047601.
- [96] Teissier J. et al. Strain coupling of a nitrogen-vacancy center spin to a diamond mechanical oscillator //Physical review letters. – 2014. – T. 113. – №. 2. – C. 020503.
- [97] Ovarthaiyapong P. et al. Dynamic strain-mediated coupling of a single diamond spin to a mechanical resonator //Nature communications. – 2014. –

T. 5. – №. 1. – С. 4429.

- [98] Trusheim M. E., Englund D. Wide-field strain imaging with preferentially aligned nitrogen-vacancy centers in polycrystalline diamond //New Journal of Physics. – 2016. – Т. 18. – №. 12. – С. 123023.
- [99] Knauer S., Hadden J. P., Rarity J. G. In-situ measurements of fabrication induced strain in diamond photonic-structures using intrinsic colour centres //npj Quantum Information. – 2020. – Т. 6. – №. 1. – С. 50.
- [100] П.Г. Баранов, А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, А.А. Солтамова, Ф.М. Шахов, Способ получения алмазной структуры с азотно-вакансионными дефектами, патент РФ № 2448900 (приоритет изобретения 28.07.2010, зарегистрировано в Госреестре 27.04.2012).
- [101] Bradac C. et al. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds //Nature nanotechnology. – 2010. – Т. 5. – №. 5. – С. 345-349.
- [102] Siyushev P. et al. Monolithic diamond optics for single photon detection //Applied physics letters. – 2010. – Т. 97. – №. 24.
- [103] Soltamov V. A. et al. Room temperature coherent spin alignment of silicon vacancies in 4 h-and 6 h-sic //Physical review letters. – 2012. – Т. 108. – №. 22. – С. 226402.
- [104] Riedel D. et al. Resonant addressing and manipulation of silicon vacancy qubits in silicon carbide //Physical review letters. – 2012. – Т. 109. – №. 22. – С. 226402.
- [105] Kraus H. et al. Room-temperature quantum microwave emitters based on spin defects in silicon carbide //Nature Physics. – 2014. – Т. 10. – №. 2. – С. 157-162.

- [106] Widmann M. et al. Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature //Nature materials. – 2015. – Т. 14. – №. 2. – С. 164-168.
- [107] Tarasenko S. A. et al. Spin and optical properties of silicon vacancies in silicon carbide— A review //physica status solidi (b). – 2018. – Т. 255. – №. 1. – С. 1700258.
- [108] Soltamov V. A. et al. Excitation and coherent control of spin qudit modes in silicon carbide at room temperature //Nature communications. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 1678.
- [109] Singh H. et al. Experimental characterization of spin-3 2 silicon vacancy centers in 6 H-SiC //Physical Review B. – 2020. – Т. 101. – №. 13. – С. 134110.
- [110] Singh H. et al. Optical spin initialization of spin-3 2 silicon vacancy centers in 6 H-SiC at room temperature //Physical Review B. – 2021. – Т. 103. – №. 10. – С. 104103.
- [111] Anisimov A. N. et al. Physical foundations of an application of scanning probe with spin centers in SiC for the submicron quantum probing of magnetic fields and temperatures //JETP Letters. – 2018. – Т. 108. – С. 610-615.
- [112] Анисимов А. Н. и др. Оптический квантовый термометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней //Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – №. 7. – С. 70-77.
- [113] Breev I. D. et al. Optically Detected Magnetic Resonance Spectroscopy in Silicon Carbide using Temperature Sweep //Journal of Applied Spectroscopy. – 2020. – Т. 87. – №. 1. – С. 18-22.

- [114] Анисимов А. Н. и др. Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней //Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 12. – С. 22-29.
- [115] Анисимов А. Н. и др. Высокотемпературные спиновые манипуляции на центрах окраски в ромбическом политипе карбида кремния 21R-SiC //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 112. – №. 12. – С. 813-819.
- [116] Pezzagna S., Meijer J. Quantum computer based on color centers in diamond //Applied Physics Reviews. – 2021. – Т. 8. – №. 1.
- [117] Anisimov A. N. et al. High-temperature spin manipulation on color centers in rhombic silicon carbide polytype 21R-SiC //JETP Letters. – 2020. – Т. 112. – С. 774-779.
- [118] Ivády V. et al. Identification of Si-vacancy related room-temperature qubits in 4 H silicon carbide //Physical Review B. – 2017. – Т. 96. – №. 16. – С. 161114.
- [119] Csóré A., Son N. T., Gali A. Towards identification of silicon vacancy-related electron paramagnetic resonance centers in 4 H-SiC //Physical Review B. – 2021. – Т. 104. – №. 3. – С. 035207.
- [120] Wagner M. et al. Ligand hyperfine interaction at the neutral silicon vacancy in 4H-and 6 H– SiC //Physical Review B. – 2002. – Т. 66. – №. 15. – С. 155214.
- [121] Soltamov V. A. et al. Electron nuclear interactions in spin-3/2 color centers in silicon carbide: A high-field pulse EPR and ENDOR study //Physical Review B. – 2021. – Т. 104. – №. 12. – С. 125205.

- [122] Soltamov V. A. et al. Relaxation processes and high-field coherent spin manipulation in color center ensembles in 6 H-SiC //Physical Review B. – 2021. – T. 103. – №. 19. – C. 195201.
- [123] Baranov P. G. et al. Spin polarization induced by optical and microwave resonance radiation in a Si vacancy in SiC: A promising subject for the spectroscopy of single defects //JETP Letters. – 2007. – T. 86. – C. 202-206.
- [124] De Raedt H. et al. Quantum simulations and experiments on Rabi oscillations of spin qubits: Intrinsic vs extrinsic damping //Physical Review B— Condensed Matter and Materials Physics. – 2012. – T. 85. – №. 1. – C. 014408.
- [125] Yang L. P. et al. Electron spin decoherence in silicon carbide nuclear spin bath //Physical Review B. – 2014. – T. 90. – №. 24. – C. 241203.
- [126] Balasubramanian G. et al. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond //Nature materials. – 2009. – T. 8. – №. 5. – C. 383-387.
- [127] Rodina A., Efros A. L. Magnetic properties of nonmagnetic nanostructures: dangling bond magnetic polaron in CdSe nanocrystals //Nano Letters. – 2015. – T. 15. – №. 6. – C. 4214-4222.
- [128] Biadala L. et al. Magnetic polaron on dangling-bond spins in CdSe colloidal nanocrystals //Nature Nanotechnology. – 2017. – T. 12. – №. 6. – C. 569-574.
- [129] Shornikova E. V. et al. Surface spin magnetism controls the polarized exciton emission from CdSe nanoplatelets //Nature Nanotechnology. – 2020. – T. 15. – №. 4. – C. 277-282.
- [130] Sharma M., Delikanli S., Demir H. V. Two-dimensional CdSe-based nanoplatelets: their heterostructures, doping, photophysical properties, and

applications //Proceedings of the IEEE. – 2019. – T. 108. – №. 5. – C. 655-675.

- [131] Dorain P. B. Electron paramagnetic resonance of manganese (II) in hexagonal zinc oxide and cadmium sulfide single crystals //Physical Review. – 1958. – T. 112. – №. 4. – C. 1058.
- [132] Šimánek E., Müller K. A. Covalency and hyperfine structure constant A of iron group impurities in crystals //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1970. – T. 31. – №. 5. – C. 1027-1040.
- [133] Qazzaz M. et al. Electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ in strained-layer semiconductor superlattices //Solid State Communications. – 1995. – T. 96. – №. 6. – C. 405-409.
- [134] Grachev V. G. Correct expression for the generalized spin Hamiltonian for a noncubic paramagnetic center //Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1987. – T. 65. – №. 5. – C. 1029.
- [135] Yakovlev D. R., Ossau W. Magnetic polarons //Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. – C. 221-262.
- [136] Shornikova E. V. et al. Magneto-optics of excitons interacting with magnetic ions in CdSe/CdMnS colloidal nanoplatelets //ACS nano. – 2020. – T. 14. – №. 7. – C. 9032-9041.
- [137] Bindra J. K. et al. Spin dynamics in Mn: ZnSe quantum dots: A pulsed high-frequency EPR study //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – T. 124. – №. 35. – C. 19348-19354.
- [138] Strassberg R. et al. Persuasive evidence for electron–nuclear coupling in diluted magnetic colloidal nanoplatelets using optically detected magnetic

resonance spectroscopy //Journal of Phys. Chemistry Letters. – 2019. – T. 10. – №. 15. – C. 4437-4447.

[139] Tolmachev D. O. et al. Optically detected magnetic resonance in CdSe/CdMnS nanoplatelets //Nanoscale. – 2020. – T. 12. – №. 42. – C. 21932-21939.

[140] Edinach E. V. et al. Evidence of the Excitation of Mn $2+$ Spin-Dependent Photoluminescence in Manganese-Doped Yttrium Aluminum Garnets //Applied Magnetic Resonance. – 2019. – T. 50. – C. 1315-1324.

Список авторских трудов и изобретений по теме диссертации

А. Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

- A1** Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Гурин А.С., Намозов Б.Р., Романов Н.Г., Баранов П.Г.

Линейка высокочастотных спектрометров электронного парамагнитного резонанса с микроволновым и оптическим каналами регистрации //Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – №. 8. – С. 63-70.

- A2** Babunts R.A., Badalyan A.G., Gurin A.S., Romanov N.G., Baranov P.G., Nalivkin A.V., Bogdanov L.Yu., Korneev D.O.

Capabilities of Compact High-Frequency EPR/ESE/ODMR Spectrometers Based on a Series of Microwave Bridges and a Cryogen-Free Magneto-optical Cryostat //Applied Magnetic Resonance. – 2020. – Т. 51. – С. 1125-1143.

- A3** Бабунц Р.А., Гурин А.С., Успенская Ю.А., Асатрян Г.Р., Толмачев Д.О., Романов Н.Г., Бадалян А.Г., Баранов П.Г.

Особенности высокочастотного спектрометра электронного парамагнитного резонанса с модуляцией частоты //Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – №. 9. – С. 47-50.

- A4** Babunts R.A., Gurin A.S., Uspenskaya Y.A., Likhachev K.V., Yakovleva V.V., Batueva A.V., Skomorokhov A.M., Veyshtort I.P., Uchaev M.V., Eseev M.K., Vins V.G., Yelisseyev A.P., Urmantseva Z.F., Baranov P.G.

Magnetic resonance express analysis and control of NV– diamond wafers for quantum technologies //Applied Magnetic Resonance. – 2024. – Т. 55. – №. 4. – С. 417-428.

- A5** Babunts R.A., Gurin A.S., Edinach E.V., Drouhin H.-J., Safarov V.I., Baranov P.G.

Non-Kramers iron S=2 ions in β -Ga₂O₃ crystals: High-frequency low-temperature EPR study //Journal of Applied Physics. – 2022. – Т. 132. – №. 15.

- A6** Бабунц Р.А., Гурин А.С., Единач Е.В., Успенская Ю.А., Баранов П.Г.

Особенности зарядовых состояний железа в полуизолирующем β -Ga₂O₃:Fe, идентифицированные методом высокочастотного электронного парамагнитного резонанса//Письма в ЖТФ. – 2023. – Т. 49. – вып. 21.

- A7** Edinach E.V., Uspenskaya Y.A., Gurin A.S.; Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Badalyan A.G., Baranov P.G.

Electronic structure of non-Kramers Tb³⁺ centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce³⁺ emitters //Physical Review B. – 2019. – Т. 100. – №. 10. – С. 104435.

- A8** Единач Е.В., Криворучко А.Д., Гурин А.С., Музафарова М.В., Ильин И.В., Бабунц Р.А., Романов Н.Г., Бадалян А.Г., Баранов П.Г. Применение высокочастотной ЭПР спектроскопии для идентификации и разделения позиций азота и ванадия в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния //Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54. – №. 1. – С. 103-110.

- A9** Бабунц Р.А., Крамущенко Д.Д., Гурин А.С., Бундакова А.П., Музафарова М.В., Бадалян А.Г., Романов Н.Г., Баранов П.Г.

Особенности высокочастотной ЭПР/ЭСЭ/ОДМР спектроскопии NV-дефектов в алмазе //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 11. – С. 1807-1815.

- A10** Babunts R.A., Breev I.D., Kramushchenko D.D., Bundakova A.P., Muzafarova M.V., Anisimov A.N., Baranov P.G.

Interaction between NV centers and substituting nitrogen complexes in diamond as a diagnostic probe of the local nitrogen concentration //Journal

- A11** Бабунц Р.А., Гурин А.С., Бундакова А.П., Музафарова М.В., Анисимов А.Н., Баранов П.Г.

Методы диагностики локальных напряжений/деформаций в алмазе при комнатной температуре на основе оптического детектирования магнитного резонанса NV-дефектов //Письма в ЖТФ. – 2023. – Т. 49. – №. 1.

- A12** Babunts R.A., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Soltamov V.A., Gurin A.S., Anisimov A.N., Preobrazhenskii V.L., Baranov P.G.

Temperature-scanned magnetic resonance and the evidence of two-way transfer of a nitrogen nuclear spin hyperfine interaction in coupled NV-N pairs in diamond //JETP letters. – 2012. – Т. 95. – С. 429-432.

- A13** Бабунц Р.А., Анисимов А.Н., Бреев И.Д., Гурин А.С., Бундакова А.П., Музафарова М.В., Мохов Е.Н., Баранов П.Г.

Полностью оптическая регистрация сверхтонких электронно-ядерных взаимодействий в спиновых центрах в кристаллах 6H-SiC с модифицированным изотопным составом ^{13}C //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 114. – №. 8. – С. 533-540.

- A14** Бабунц Р.А., Успенская Ю.А., Бундакова А.П., Мамин Г. В., Анисимов А.Н., Баранов П. Г.

Релаксационные процессы и когерентные спиновые манипуляции для триплетных Si-C дивакансий в карбиде кремния, десятикратно обогащенном изотопом ^{13}C //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 116. – №. 11. – С. 763-769.

- A15** Бабунц Р.А., Успенская Ю.А., Гурин А.С., Бундакова А.П., Мамин Г.В., Анисимов А.Н., Мохов Е.Н., Баранов П.Г.

Проявления электронно-ядерных взаимодействий в спектрах высокочастотного ДЭЯР/ОДМР для триплетных Si-C дивакансий в SiC,

обогащенном изотопом ^{13}C //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 116. – №. 7. – С. 481-489.

- A16** Бабунц Р. А. и др. Идентификация оптически активных квартетных спиновых центров на основе вакансии кремния в SiC, перспективных для квантовых технологий //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2023. – Т. 118. – №. 9. – С. 639-648.

- A17** Babunts R.A., Uspenskaya Y.A., Romanov N.G., Orlinskii S.B., Mamin G.V., Shornikova E.V., Yakovlev D.R., Bayer M., Isik F., Shendre S., Delikanli S., Demir H.V., Baranov P.G.

High-frequency EPR and ENDOR spectroscopy of Mn^{2+} ions in CdSe/CdMnS nanoplatelets //ACS nano. – 2023. – Т. 17. – №. 5. – С. 4474-4482.

- A18** Breev I.D., Anisimov A.N., Babunts R.A., Baranov P.G.

Optically Detected Magnetic Resonance Spectroscopy in Silicon Carbide using Temperature Sweep //Journal of Applied Spectroscopy. – 2020. – Т. 87. – №. 1. – С. 18-22.

- A19** Babunts R.A., Gurin A.S., Edinach E.V., Uspenskaya Yu.A., Baranov P.G.

Features of the iron charge states in semi-insulating $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Fe}$ identified by high-frequency electron paramagnetic resonance. Tech. Phys. Lett., v.49, 11, 2023, p. 12 – 14

- A20** Бабунц Р.А., Музафарова М.В., Анисимов А.Н., Солтамов В.А., Баранов П.Г.

Diagnostics of NV defect structure orientation in diamond using optically detected magnetic resonance with a modulated magnetic field //Technical Physics Letters. – 2015. – Т. 41. – С. 583-586.

- A21** Babunts R.A., Badalyan A.G., Romanov N.G., Gurin A.S., Tolmachev D.O., Baranov P.G.

A noncavity scheme of optical detection of high-frequency magnetic and cyclotron resonances in semiconductors and nanostructures //Technical Physics Letters. – 2012. – Т. 38. – С. 887-890.

- A22** Лихачев К.В., Скоморохов А.М., Учаев М.В., Успенская Ю.А., Козловский В.В., Левинштейн М.Е., Елисеев И.А., Смирнов А.Н., Крамущенко Д.Д., Бабунц Р.А., Баранов П.Г.

Локальная диагностика спиновых дефектов в облученных SiC-диодах Шоттки. Письма ЖЭТФ, т.120, 5, 2024, с. 367 - 373

- A23** Baranov P. G., Babunts R. A., Romanov N. G.

Magnetic Resonance of Excited States in Semiconductors and Related Nanostructures //Applied Magnetic Resonance. – 2024. – С. 1-20.

- A24** Родина А.В., Головатенко А.А., Калитуха И.В., Лукошкин В.А., Афанасьев М.М., Калевич В.К., Яковлев Д.Р., Кусраев Ю.Г., Бабунц Р.А., Баранов П.Г.

Спин-фотонные взаимодействия в полупроводниковых наноструктурах.

В книге (сборнике): ФТИ им. А.Ф. Иоффе – 105 лет, 2023, с. 76 - 80

В. Патенты и иные результаты РИД

- В1** Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2798040
Способ определения локальной деформации в кристалле алмаза с использованием оптически детектируемого магнитного резонанса NV дефектов
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Заявка № 2022129649 от 15.11.2022; Зарегистрировано в Госреестре 14.06.2023.
- В2** Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2022669432
тип: Программа для ЭВМ
Программа для увеличения динамического диапазона высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Заявка № 2022667811 от 29.09.2022; Зарегистрировано в Госреестре 19.10.2022.
- В3** Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2775869
Способ определения расстояния между NV дефектом и замещающим азотом N в кристалле алмаза
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Заявка № 2021134108 от 22.11.2021; Зарегистрировано в Госреестре 11.07.2022.
- В4** Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2020660966
тип: Программа для ЭВМ
Программа для просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР спектров
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Заявка № 2020660028 от 04.09.2020; Зарегистрировано в Госреестре 15.09.2020.
- В5** Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2019666685
тип: Программа для ЭВМ
Программа автоматизации высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Заявка № 2019665890 от

- 04.12.2019; Зарегистрировано в Госреестре 13.19.2019.
- В6 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2711228
Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного
резонанса
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
14.06.2019; Зарегистрировано в Госреестре 15.01.2020.
- В7 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2711345
Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного
резонанса
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
11.06.2019; Зарегистрировано в Госреестре 16.01.2020.
- В8 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2634075
Спектрометр электронного парамагнитного резонанса
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
05.09.2016; Зарегистрировано в Госреестре 23.10.2017.
- В9 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2634076
Спектрометр электронного парамагнитного резонанса
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
28.07.2016; Зарегистрировано в Госреестре 23.10.2017.
- В10 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2483316
Способ оптического детектирования магнитного резонанса и
устройство для его осуществления
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
24.11.2011; Зарегистрировано в Госреестре 27.05.2013.
- В11 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2411530
Спектрометр электронного парамагнитного резонанса (варианты)
Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения
24.11.2009; Зарегистрировано в Госреестре 10.02.2011.
- В12 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2411529

Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения

24.08.2009; Зарегистрировано в Госреестре 10.02.2011.

В13 Бабунц Р.А. и др. Патент на изобретение РФ № 2394230

Способ калибровки спектрометра электронного парамагнитного резонанса и калибровочный образец для его осуществления

Правообладатель: ФТИ им. А.Ф. Иоффе; Приоритет изобретения

08.06.2009; Зарегистрировано в Госреестре 10.07.2010.