

ОТЗЫВ

официального оппонента Вершовского Антона Константиновича

на диссертационную работу Бабунца Романа Андреевича

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

представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по
специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Бабунца Романа Андреевича посвящена разработке методов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) для исследования квантовых систем, перспективных в микроэлектронике, спинтронике и квантовой сенсорике.

Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) являются ключевым инструментом для исследования спиновых состояний в материалах, позволяя анализировать структуру парамагнитных центров, их взаимодействие с окружением и динамику релаксации. В современных условиях актуальность ЭПР возрастает в связи с развитием квантовых технологий, спинтроники и наноэлектроники, где контроль спиновых свойств становится критически важным. Традиционные методы ЭПР, однако, сталкиваются с ограничениями при изучении систем с малым числом спинов, нанометровым пространственным разрешением или сложной энергетической структурой. Оптическое детектирование магнитного резонанса (ОДМР) преодолевает эти ограничения, обеспечивая гигантское увеличение чувствительности за счет замены регистрации микроволновых квантов на оптические. Это позволяет детектировать даже одиночные спины, что принципиально для квантовых сенсоров и кубитов. Например, в NV-центрах алмаза ОДМР обеспечивает измерение спиновых состояний при комнатной температуре с субмикронным разрешением, открывая возможности для магнитометрии, термометрии и визуализации деформаций в наномасштабе. Кроме того, метод ОДМР совместим с конфокальной микроскопией, что делает его незаменимым для исследования гибридных квантовых систем и материалов с пространственной неоднородностью. Высокочастотный ЭПР (ВЧ-ЭПР) расширяет возможности спектроскопии, что критически важно для систем с гигантским расщеплением тонкой структуры, таких как некрамерсовы ионы или спиновые центры в широкозонных полупроводниках (β -Ga₂O₃, SiC). Высокая

частота улучшает спектральное разрешение, позволяя разделить перекрывающиеся сигналы и точно определить параметры спинового гамильтониана. ВЧ-ЭПР также обеспечивает изучение спиновой динамики в импульсных режимах (электронное спиновое эхо), что необходимо для оценки времен когерентности в кубитах. Комбинация ВЧ-ЭПР с оптическими методами и криогенными технологиями делает его незаменимым для разработки материалов микроэлектроники, квантовых сенсоров и устройств спинтроники, где требуются прецизионный контроль спиновых состояний и минимизация декогеренции.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью преодоления ограничений традиционных ЭПР-спектрометров X-диапазона при изучении наноструктур с квантово-механическими свойствами; потребностью в миниатюризации элементной базы и создании приборов нового поколения на основе спиновых эффектов; отсутствием аппаратуры, сочетающей высокочастотный ЭПР, импульсные методы и субмикронное пространственное разрешение.

Научная новизна диссертации заключается в следующем: впервые разработан приборный комплекс, включающий высокочастотный ЭПР/ОДМР-спектрометр (94/130 ГГц) с оптическим доступом, независимостью от криогенной инфраструктуры и режимом модуляции частоты и зондово-оптический спектрометр на базе конфокального микроскопа, обеспечивающий регистрацию ОДМР с субмикронным разрешением; Установлено поведение некрамерсовых ионов Fe^{2+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при облучении электронами и лазером, что раскрывает механизмы перезарядки в материалах для высоковольтной электроники; предложен неразрушающий метод оценки локальных напряжений и концентрации азота в алмазе на основе ОДМР NV-центров в нулевом магнитном поле; обнаружено температурно-индуцированное изменение схемы оптического выстраивания спиновых состояний в 6H-SiC , а также определены сверхтонкие взаимодействия с ядрами ^{13}C ; доказано распределение ионов Mn^{2+} в нанопластинах $\text{CdSe}/(\text{CdMn})\text{S}$ методом импульсного ЭПР, что важно для управления спиновыми свойствами наноструктур.

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что в ней расширены представления о спиновой динамике в некрамерсовых системах и вакансионных центрах алмаза/ SiC , а также систематизированы подходы к интерпретации спектров высокочастотного ЭПР/ОДМР в условиях квантового ограничения.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что разработанный в ее рамках приборный комплекс применен для исследований материалов микроэлектроники и квантовых сенсоров; методы диагностики алмазов и SiC могут быть использованы при создании кубитов и сенсоров магнитного поля; результаты по нанопластинам CdSe/(CdMn)S позволяют оптимизировать синтез спиновых материалов для оптоэлектроники.

Диссертация представлена в виде шести глав, заключения, списка используемых сокращений, списка литературы, а также списка из 24 авторских трудов и 13 изобретений по теме диссертации.

Глава 1 описывает методику эксперимента и содержит краткий обзор исследуемых перспективных материалов для электроники, квантовых технологий и сенсорики, включая β -оксид галлия (β -Ga₂O₃) для силовой электроники, кристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированные ионами Ce³⁺/Tb³⁺ для квантовых вычислений, NV-центры в алмазе для магнитометрии и гибридных квантовых систем, а также спиновые центры в SiC для спинтроники. Особое внимание уделено изучению некрамеровских ионов (Fe²⁺, V³⁺) и наноструктур (нанокристаллы CdSe/(CdMn)S) с акцентом на их спиновые свойства, влияние примесей на электропроводность и оптические характеристики. Работа обосновывает необходимость разработки новых методов высокочастотного ЭПР и ОДМР для анализа квантовых эффектов, размерного квантования и дефектов в материалах, что критически важно для создания приборов нового поколения.

Глава 2 посвящена разработке инновационного лабораторного комплекса для спектроскопии ЭПР/ОДМР, включающего высокочастотный спектрометр (94/130 ГГц) с магнито-оптическим криостатом замкнутого цикла, работающий в диапазоне полей ± 7 Тл и температур 1,5–300 К. Ключевые особенности: безрезонаторная подача мощности, цилиндрический волновод для упрощения конструкции, автоматическое переключение чувствительности усилителя, модуляция частоты и импульсные режимы (включая электронное спиновое эхо); программное обеспечение с функциями управления спектрометром, подстройки фазы сигнала, обработки данных и макросов для рутинных операций; зондово-оптический спектрометр на базе конфокального микроскопа, совмещающий методы ОДМР, ФЛ, антипересечения уровней и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с субмикронным разрешением. Комплекс обеспечивает оптический доступ к образцам, независимость от криогенной инфраструктуры и гибкость настроек,

что позволяет изучать спиновые свойства материалов для квантовых технологий, сенсорики и микроэлектроники. Его применение продемонстрировано на системах, включая алмазы с NV-центрами и сложные оксидные структуры.

В главе 3 продемонстрировано исследование некрамерсовых ионов в различных материалах. Особое внимание уделено изучению некрамерсовых ионов Fe^{2+} в кристаллах β -оксида галлия ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) — перспективного материала для силовой электроники. Посредством высокочастотного ЭПР (на частоте 94 ГГц) и комбинации методов облучения электронами (дозы до $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) и лазером (405 нм) исследованы зарядовые состояния железа. Установлено, что в необлученных образцах доминируют ионы Fe^{2+} , а облучение электронами смещает уровень Ферми. Лазерное возбуждение ($h\nu = 2.75 \text{ эВ}$) индуцирует перенос электронов из Fe^{2+} в зону проводимости, что приводит к резкому росту концентрации Fe^{3+} , подтвержденному кинетикой изменения сигналов ЭПР. Результаты демонстрируют, что Fe^{2+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ выступают глубокими донорами, ограничивающими электропроводность, а управление их зарядовым состоянием через оптические и радиационные методы открывает возможности для проектирования полуизолирующих материалов с заданными свойствами, критически важных для микроэлектроники нового поколения.

Глава 4 исследует NV-центры в алмазе — ключевую систему для квантовых технологий, где спиновые манипуляции возможны даже при комнатной температуре. Методами ЭПР и ОДМР изучено поведение центров: оптическое возбуждение (532 нм) индуцирует спиновое выстраивание в основном состоянии ^3A с расщеплением 2.87 ГГц, а резонансные переходы фиксируются через изменение фотолуминесценции. Разработаны методы диагностики локальных параметров: (1) оценка концентрации азота (P1-центров), критической для времени когерентности T_2 , где расстояние до 15 нм между NV-центром и азотом определяет декогеренцию; (2) анализ локальных напряжений через изменение параметров D и E спинового гамильтониана, чувствительных к деформациям кристалла. Предложен инновационный подход — регистрация ОДМР сканированием температуры при фиксированном поле/частоте, использующий температурную зависимость констант D и E. Результаты позволяют оптимизировать алмазные сенсоры и кубиты, управляя примесями и деформациями, что открывает перспективы для создания устройств квантовой сенсорики и обработки информации.

Глава 5 посвящена исследованию спиновых центров ($S = 3/2$) в монокристаллах 6H-SiC с модифицированным изотопным составом (^{13}C до 15%, ^{29}Si), созданными облучением электронами (2 МэВ, доза $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Методами ОДМР и антипересечения уровней (LAC) изучены центры V1/V3 и V2, имеющие аксиальную симметрию вдоль оси кристалла. Эксперименты выявили температурно-зависимое поведение: при $\sim 30 \text{ К}$ наблюдается перевернут фазы сигнала ОДМР для V1/V3 центров, связанный с изменением схемы оптического выстраивания спиновых состояний. Установлено, что времена спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной релаксации в обогащённых ^{13}C кристаллах близки к значениям для образцов с природным изотопным составом, несмотря на усиление сверхтонких взаимодействий с ядрами ^{13}C . Это указывает на устойчивость спиновых свойств к изменению изотопного окружения, что критически важно для использования SiC в квантовой сенсорике и гибридных квантовых системах, где контроль декогеренции и управление спиновыми состояниями являются ключевыми задачами.

В главе 6 исследуются нанопластины (NPLs) CdSe с оболочками (Cd,Mn)S и (Cd,Zn,Mn)S, содержащими марганец (1–4%), методами ЭПР и электронного спинового эха (ЭСЭ). Установлено, что ионы Mn^{2+} локализуются как внутри оболочки, демонстрируя сверхтонкое расщепление ($A = 7.0 \text{ мТл}$, близко к объёмному материалу), так и на поверхности NPLs ($A = 9.3 \text{ мТл}$), что подтверждено анализом спектров в импульсном режиме. Хаотическая ориентация нанопластин позволила моделировать спектры методом усреднения по всем направлениям, характерным для порошковых образцов. Результаты доказывают, что марганец успешно интегрируется в структуру, а его поверхностная локализация создаёт дополнительные спиновые степени свободы, что важно для разработки материалов спинтроники и квантовых сенсоров с управляемыми магнитными свойствами.

Высокая степень достоверности полученных результатов 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.

Следует отметить высокий по мировым меркам уровень экспериментальных исследований, представленных в работе. Существенно, что все представленные экспериментальные результаты, помимо самостоятельной научной ценности, служат для

демонстрации предложенных и разработанных автором методов, и эту демонстрацию следует признать полностью убедительной и успешной.

Тем не менее, у меня есть ряд вопросов и замечаний как по существу материала, так и по его изложению:

1. В работе отсутствует описание используемых методов, таких, как ОДМР или ЭСЭ.
2. Не везде приводятся достаточно полные параметры экспериментов. Примеры: Раздел 5.1 «Полностью оптическая регистрация...» не содержит указаний на параметры оптического излучения. В разделе 5.2 приведена длина волны излучения, но не интенсивность и поляризация. Также не указана поляризация СВЧ поля, которая имеет решающее значение при исследовании эффектов ориентации/выстраивания.
3. На стр. 21 сказано: «Оба спектра будут иметь эффективную симметрию $2/m-C2h$ и одну общую магнитную ось, параллельную оси b кристалла». Что такое «магнитная ось спектра», при этом не поясняется.
4. На стр. 145, 147 и др. упоминается оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней, однако не приводятся аргументы в пользу того, что представленные сигналы являются сигналами именно выстраивания, а не ориентации. Также не приводятся объяснения физической природы инвертирования фаз сигналов.
5. Имеется ряд замечаний к использованию терминов в тексте, а также к оформлению рисунков и подписей к ним, например:
 - при описании величин спин-спиновых взаимодействий использован термин «константа тонкой структуры» (стр. 91) или «постоянные тонкой структуры» (стр. 134) вместо термина «параметр тонкой структуры», а еще более точно – «параметр продольного/поперечного расщепления»;
 - в тексте встречаются повторы, например, при описании NV дефекта (стр. 129);
 - рисунки зачастую перегружены (пример – Рис. 5.1.1, 5.1.3.), в подписях к ряду рисунков не хватает пояснений (пример – Рис. 2.13 или Рис. 4.2.1.2, где на природу 12-ти дополнительных линий указывает только надпись « $\times 10$ » в углу рисунка).

Перечисленные замечания не снижают общую высокую оценку работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Содержание работы соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Считаю, что диссертационная работа Бабунца Романа Андреевича отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Бабунц Роман Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Официальный оппонент

Вершовский Антон Константинович
д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории
Атомной радиоспектроскопии
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

04 марта 2025 г.

Подпись Вершовского А.К. удостоверяю
Ученый секретарь ФТИ им. А. Ф. Иоффе
кандидат физико-математических наук

М. И. Патров