

ОТЗЫВ

официального оппонента Константиновой Елизаветы Александровны 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»

Диссертация Бабунца Романа Андреевича посвящена фундаментальным и прикладным исследованиями наноструктурированных полупроводников и диэлектриков с использованием специально разработанного приборного комплекса, обеспечивающего возможность исследования высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в непрерывном и импульсном режимах в широком диапазоне температур и магнитных полей, а также аппаратуры для регистрации оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) с высоким пространственным разрешением. Материал диссертации содержит ряд приоритетных данных в сфере систем пониженной размерности и методов их диагностики, представляющих несомненный научный интерес. Предложенные методы исследования открывают широкие возможности их применения в изучении объектов, перспективных для квантовых технологий, наноэлектроники и наносенсорики. Достоверность полученных данных подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов и согласованием экспериментальных и теоретических результатов. Основные научные достижения широко освещены в опубликованных трудах – высокорейтинговых статьях и патентах.

Актуальность выполненной работы не вызывает сомнений. В диссертации на базе разработанного и изготовленного приборного комплекса, состоящего из высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра и зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса, исследуются особенности спиновых центров в перспективных для электроники, квантовых технологий и квантовой сенсорики материалах: оксиде галлия, карбиде кремния, алмазах, нанопластинках $\text{CdSe}/(\text{CdMn})\text{S}$ типа ядро/оболочка. Применение оригинального радиоспектроскопического оборудования 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. Полученные результаты дают ключ к пониманию микроскопических механизмов взаимодействия спинов в объектах, перспективных для создания приборов нового поколения в области спинтроники.

Научная новизна представленных соискателем результатов не вызывает сомнения. Разработана и изготовлена научная установка, в которую входит зондово-оптический спектрометр магнитного резонанса с высоким пространственным разрешением и высокочастотный ЭПР, ОДМР спектрометр. Данный приборный комплекс превосходит промышленные аналоги по ряду таких параметров как оптический доступ 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. Методом высокочастотного ЭПР зарегистрированы и изучены некрамерсовы ионы Fe^{2+} в кристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ n-типа, имеющих важное значение для высоковольтной электроники. Обнаружено, что процессы перезарядки состояний ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} наблюдаются при облучении образцов электронами высокой энергии, и также при возбуждении лазерным излучением с энергией фотонов меньше ширины запрещенной зоны. Разработан неразрушающий метод определения локальной концентрации азота и также локальных напряжений в алмазах. В кристаллических структурах 6H-SiC выявлено изменение схемы оптического

выстраивания спиновых состояний электронов и ядер вакансий. Без использования микроволновой мощности, применяя только оптический метод, выявлено сверхтонкое взаимодействие с ядрами изотопа ^{13}C . Обнаружено, что времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации парамагнитных центров в образцах, обогащенных изотопом ^{13}C , близки к соответствующим временам таких центров в 6H-SiC с природным содержанием изотопов. С помощью высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах в процессе исследования нанопластин $\text{CdSe}/(\text{CdMn})\text{S}$ установлено, 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 данной работы состоит в создании приборного комплекса, состоящего из зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса и высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра. Спектрометр ОДМР на основе конфокального сканирующего микроскопа позволяет регистрировать спектры магнитного резонанса и антикроссинга уровней с субмикронным пространственным разрешением. С помощью высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра детектируют магнитный резонанс по микроволновому и оптическому каналам. Появляется возможность дистанционного управления и независимость от гелиевой инфраструктуры. На основе оптического детектирования магнитного резонанса NV-центров в нулевом магнитном поле при комнатной температуре предложены неразрушающие методы выявления локальных напряжений и определения локальной концентрации азота в алмазах. Предложен новый метод регистрации магнитного резонанса, в основе которого лежит температурная зависимость параметров спинового гамильтониана изучаемой спиновой системы. Метод позволяет выделить чувствительные к температуре компоненты спектра магнитного резонанса.

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 представляет собой введение в тему работы. В ней описывается методика эксперимента, содержится краткий обзор исследуемых материалов. В главе 1 обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов. Приведена информация о методологии и методах, использованных в работе, о разработанном оригинальном приборном комплексе. Представлены выносимые на защиту научные положения, описана степень достоверности результатов и их апробация, охарактеризован личный вклад автора. Описаны материалы и системы, перспективные для электроники, квантовых технологий и квантовой сенсорики. Оксид галлия в β -фазе является полупроводником со сверхширокой запрещенной зоной, который представляет интерес благодаря перспективам применения в области силовой электроники, фотоприемников и других важных приложений. Ионы переходных металлов, введенные в оксид галлия, в значительной степени определяют электрические и оптические свойства оксида галлия. Переходные металлы могут образовывать глубокие уровни в широкозонных полупроводниках, ограничивая их электропроводность. Эти примеси, особенно железо, в настоящее время используются для получения полуизолирующих материалов. Кристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесями церия и гадолиния перспективны для многочисленных применений, например, в качестве сцинтилляторов для позитронно-эмиссионной томографии. Они представляют также интерес для квантовой обработки информации. Близкая к единице квантовая эффективность ионов Ce^{3+} может быть использована для регистрации состояний других ионов, выбранных в качестве кубитов, например, ионов тербия Tb^{3+} . Уникальные излучающие свойства NV-центров в алмазе позволяют оптически детектировать магнитный резонанс в основном состоянии при комнатной температуре. NV-центры применяются в

магнитометрии, термометрии, пьезометрии, квантовой оптике, биомедицине, а также для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов и одиночных фотонов. Оптически активные спиновые центры окраски в карбиде кремния (SiC) в настоящее время рассматриваются в качестве материальной платформы для спинтроники, сенсорики, квантовой обработки информации, разработки гибридных квантовых систем. В SiC имеются два семейства спиновых центров со спинами $S = 1$ и $S = 3/2$, которые обладают уникальными магнитно-оптическими свойствами. В основе возможности управления спиновым состоянием по оптическому и микроволновому каналам, т.е. спиновых манипуляций, лежит природный механизм выстраивания населенностей уровней таких центров окраски под действием оптического возбуждения. Изменение населенностей уровней в результате воздействия резонансного микроволнового излучения позволяет осуществить оптическое детектирование магнитного резонанса по изменению интенсивности ФЛ с гигантским увеличением чувствительности, вплоть до возможности регистрировать одиночные спины.

Вторая глава характеризует различные методики и решения для регистрации спектров ЭПР/ОДМР в конденсированных средах. Можно выделить следующие: унифицированные, высокочастотные СВЧ мосты; магнито-оптический криостат замкнутого цикла; безрезонаторная система подачи мощности на образец; цилиндрический волновод для упрощения конструкции гониометра; автоматическое переключение чувствительности усилителя синхронного детектора во время регистрации спектров; подстройка фазы сигнала как во время, так и после регистрации спектров; регистрация ЭПР/ОДМР с модуляцией рабочей частоты. Предложено применение сканирующего конфокального микроскопа в качестве основы зондово-оптического спектрометра магнитного резонанса. На основе вышеизложенных методов разработан и изготовлен лабораторно-исследовательский комплекс, применение которого успешно продемонстрировано на различных системах. Высокочастотный спектрометр ЭПР/ОДМР на базе автономной магнитно-оптической системы замкнутого цикла позволяет регистрировать магнитный резонанс по микроволновому и оптическому каналам, работает на частотах 94 и 130 ГГц в непрерывном и импульсном режимах в широком диапазоне магнитных полей с плавным переходом через нулевое поле (от -7 до $+7$ Тл) и температур (1,5 - 300 К). Программное обеспечение позволяет подстраивать фазы во время и после записи спектров, работать со множеством спектров одновременно, использовать макросы для рутинных операций и обеспечивает большой динамический диапазон благодаря автоматическому изменению чувствительности синхронных усилителей.

Третья глава посвящена исследованию некрамерсовых ионов (парамагнитных центров с целочисленным спином) в ряде перспективных для технических приложений систем. 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+. С помощью высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР изучена электронная структура некрамерсовых центров Tb³⁺ в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. Зарегистрирован ОДМР Tb³⁺-центров с разрешенной сверхтонкой структурой по

интенсивности люминесценции Ce^{3+} , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом. Получены доказательства переноса энергии и спина от Tb^{3+} к Ce^{3+} -центрам. В кристаллах и гетероструктурах карбида кремния идентифицированы и разделены позиции примесных донорных центров азота и глубокой компенсирующей примеси ванадия. Установлена структура энергетических уровней ванадия V^{3+} .

Глава четвертая посвящена спектроскопии ЭПР/ЭСЭ/ОДМР NV-центров в алмазе, которые являются одной из немногих твердотельных систем, где при комнатной температуре возможно осуществлять спиновые манипуляции даже со спином единичного локализованного электрона. Показано, что для NV-центров в алмазе в сильных ($\sim 3-5$ 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 $M_S=\pm 1$. Это позволяет регистрировать ОДМР по изменению интенсивности фотолюминесценции, достигающим 10% в момент резонанса. 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 быть использовано для оценки концентрации P_1 центров. 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. Разработан новый метод регистрации сигналов магнитного резонанса с разверткой температуры основанный на температурной зависимости параметров спинового гамильтониана исследуемой парамагнитной системы.

Пятая глава посвящена спиновым центрам в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ^{13}C . 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. Продemonстрированы когерентные спиновые манипуляции ансамблей нейтральных дивакансий со спином $S=1$ в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ^{13}C (12%) в сильных магнитных полях. Известно, что при малых концентрациях азота (<1 ppm) содержание изотопа ^{13}C существенно изменяет времена спиновой релаксации NV-центров в алмазе. Показано, однако, что 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. Продemonстрирована 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 .

Шестая глава посвящена исследованию нанопластинок типа ядро/оболочка - CdSe/(Cd,Mn)S с использованием широкого круга методик: ЭПР в непрерывном и импульсном режимах (94 ГГц), измерение времен релаксации и ДЭЯР. 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 протонами, 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. Полученные результаты открывают новые возможности управления магнитооптическими свойствами коллоидных нанокристаллов с помощью контроля магнитных свойств их поверхности.

В заключении подведен итог диссертационной работы, сформулированы основные результаты и выводы.

Основные результаты диссертации Бабунца Р. А. являются оригинальными и актуальными. Высокая степень достоверности результатов исследований определяется использованием современных методов исследования, соответствием с теоретическими расчетами, воспроизводимостью. Работа прошла апробацию на большом числе международных и российских конференций, защищена 13 патентами. Результаты работы можно использовать в сфере квантовых технологий и квантовой сенсорики.

Работа носит законченный, фундаментальный характер, а её результаты не вызывают сомнений с точки зрения научной новизны, значимости и обоснованности положений, выносимых на защиту.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В тексте диссертации присутствуют опечатки, неудачные выражения мыслей, повторы абзацев. Например, в Оглавлении: **некрамеровы** ионы; на стр.112 в формуле потерялась концентрация n_c ; стр.11: «Метод ЭПР позволяет изучать **тонкие детали** строения кристаллической решетки...»; стр. 29: «...**выдающиеся** электронные и оптические свойства...»; стр.104: «...**NV-центры** в алмазе **являются перспективными материалами**...»; на рис. 4.3.2 не указаны пункты а), б); стр. 20 и 65 – повтор одинаковых абзацев текста.
2. Оглавление оформлено неудачно. В нем отсутствует слово глава во всех разделах, есть только цифры и название. Однако в конце пунктов с соответствующей нумерацией идет пункт «Выводы к главе» и указывается номер главы.
3. В п.3.1 несколько раз встречается утверждение «электроны проводимости полностью удаляются из зоны проводимости», но достаточное объяснение этого отсутствует.
4. Стр. 79, на рис. 3.1.7 опечатка в указании переходов между уровнями энергии на 94 ГГц.
5. Стр. 74. Указано, что электроны захватываются другими ловушками. Их природа не изучалась?
6. Главы 3 и 5 логичнее было расположить последовательно (то есть не разрывать другой главой), поскольку они посвящены исследованию одного и того же материала – карбида кремния.
7. Во второй половине диссертации текст с обсуждением рисунков оторван на половину страницы и более от самих рисунков, что усложняло чтение диссертации.

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

Диссертация Бабунца Р. А. «Резонансная микроволново-оптическая спектроскопия широкозонных материалов и наноструктур и развитие приборной базы для этих исследований» удовлетворяет всем требованиям к докторским диссертациям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. и

Положением о присуждении ученых степеней Федерального государственного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а автор работы, Бабунц Роман Андреевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:
профессор кафедры Общей физики и
нанoeлектроники Физического факультета
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
доцент Константинова Елизавета Александровна

Контактные данные:

119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.2

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Физический факультет

Сл. Телефон: +7 (495) 939-19-44

Электронная почта: konstantinova@physics.msu.ru

Я, Константинова Елизавета Александровна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Адрес организации: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Ленинские горы д.1, строение 2,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Физический факультет
+7 (495) 939-16-82 email: info@physics.msu.ru

Подпись Константиновой Е.А. удостоверяю:

И. о. декана Физического факультета МГУ

профессор Белокуров В.В.

Дата _____

М.П. _____