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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Научный консультант: Баранов Павел Георгиевич, д. ф.-м. н., профессор, зав.лаб. микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты:

Зубков Василий Иванович, д. ф.-м. н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники, руководитель Ресурсного Центра «Физика твердого тела» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Вершовский Антон Константинович, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник лаборатории атомной радиоспектроскопии ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Константинова Елизавета Александровна, д. ф.-м. н., профессор кафедры общей физики и наноэлектроники МГУ имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Защита состоится <u>20 марта 2025 г.</u> в ______ на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физикотехнического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, www.ioffe.ru.

Автореферат разослан _____

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета ФТИ 34.01.01

Калашникова А.М. PhD (ФИО, ученая степень)

Общая характеристика работы

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 ЭПP, магнитного резонанса, а именно оптического детектирования 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 квантовомеханических принципах. Квантовые эффекты пространственного ограничения наноструктурах существенно влияют распределение В на зарядов, транспортные свойства носителей и возрастание спин-зависимых процессов. Эти факторы играют ключевую роль для миниатюризации устройств микро- и области оптоэлектроники И создания приборов нового поколения В спинтроники.

<u>Цель работы</u>

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.

3

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 сенсорика: некрамерсовых 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 Х-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).

<u>Научная новизна</u>

В диссертации впервые получены следующие результаты:

1. Разработан изготовлен приборный комплекс, И 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 Fe²⁺ в кристаллах β-Ga₂O₃ n-типа, перспективных для сильноточной и высоковольтной электроники. Процессы перезарядки между

состояниями ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺ 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 \sim 30 К. Оптическим методом без использования микроволновой мощности определены сверхтонкие взаимодействия с ядрами изотопа ¹³C. Установлено, что времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в кристаллах, обогащенных изотопом ¹³C, близки к соответствующим временам таких центров в 6H-SiC с природным содержанием изотопов.

5. Исследование нанопластин CdSe/(CdMn)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 гелиевой инфраструктуры И от имеет возможность управления. Спектрометр ОДМР, базирующийся дистанционного на конфокальном сканирующем микроскопе, позволяет регистрировать спектры магнитного И антикроссинга уровней с субмикронным резонанса 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.

3. 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.

- 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.
- Обнаружено изменение зарядового состояния ионов железа Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ в широкозонном полупроводнике β-Ga₂O₃ под действием света и при облучении электронами высокой энергии, индуцирующими понижение уровня Ферми.
- Локальная концентрация азота в алмазе может быть определена из отношения интенсивностей центральных линий NV-центров в спектре ОДМР и сателлитных 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 связанно с изменением механизма оптического выстраивания уровней центров окраски V1/V3 со спином S=3/2.
- 5. В кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом ¹³C 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 Mn²⁺, находящиеся внутри оболочки CdS и на ее поверхности, различаются сверхтонкими взаимодействиями и временами релаксации, что установлено при исследовании методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР.

<u>Личное участие</u> заключалось в определении направления исследований, разработке, изготовлении, введении в эксплуатацию и тестировании оригинальной аппаратуры, разработке программного обеспечения, регистрации подавляющего большинства представленных в работе спектров ЭПР, ЭСЭ, ОДМР и ДЭЯР, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении полученных результатов в виде научных работ, представлении их на научных мероприятиях.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из шести глав, заключения, списка используемых сокращений, списка литературы, состоящего из 140 наименований, а также списка из 24 авторских трудов и 13 изобретений по теме диссертации. Общий объем диссертации составляет 211 страниц, включая 73 рисунка и 9 таблиц.

Глава 1 является введением, описывает методику эксперимента и содержит краткий обзор исследуемых материалов, обосновывает актуальность темы, цель и задачи работы. Также представлены новизна, научная и практическая значимость, достоверность и апробация работы. Приведены основные положения, представленные к защите.

В работе исследуются 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. Для использования их в сенсорике необходима информация о напряжениях и связанных с ними локальных деформациях вблизи NV-центра.

Несмотря на то, что некрамерсовы ионы ванадия, используемые для компенсации кристаллов SiC, исследуются на протяжении десятилетий, остаются вопросы относительно их применения для квантовых приложений. Длина волны ФЛ ванадия находится в полосе прозрачности волоконной оптики и охватывает весь спектр О-полосы (от 1278 до 1388 нм) в зависимости от положения иона в решетке 4H- и 6H-SiC [1].

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 магнитнооптическими 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.

Исследования систем с пониженной размерностью – активно развивающееся направление [2]. Изучение эффектов, связанных с пространственным ограничением волновых функций носителей, и других

9

особенностей поведения носителей в полупроводниковых наноструктурах крайне важно для разработки нового поколения полупроводниковых приборов.

Изучение эффектов размерного квантования началось в 1980-х годах. Интерес к исследованиям коллоидных нанокристаллов обусловлен не только фундаментальным характером задач и новых физических явлений, но и широким спектром практических применений в оптоэлектронике, фотовольтаике, биологии и медицине, а также для создания приборов и устройств наноэлектроники [2]. Свойства нанокристаллов во многом зависят от их формы и размеров. Интерес также представляют оборванные связи на поверхности, являющиеся локализованными парамагнитными центрами.

Во Второй главе представлены различные методики и решения для регистрации спектров ЭПР/ОДМР в конденсированных средах. Среди них:

- унифицированные, легко заменяемые 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 (рис. 1) 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). Его основными узлами являются СВЧ мосты, криомагнитная система, система подачи микроволновой мощности на образец, формирователь импульсной последовательности для регистрации электронного спинового эха и оригинальное программное обеспечение для управления

спектрометром и реализации различных режимов регистрации спектров ЭПР/ОДМР. Описаны основные преимущества: наличие оптического доступа к образцу, независимость от криогенной структуры, короткий микроволновый тракт, простая и быстрая процедура смены частоты, режим модуляции рабочей частоты. 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.



Рис. 1. Внешний вид высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР.

Также во второй главе приведено описание изготовленного зондовооптического спектрометра магнитного резонанса и экспериментального стенда ОДМР для исследования ансамблей NV-центров в алмазных пластинах.

Зондово-оптический спектрометр позволяет регистрировать спектры ФЛ, комбинационного рассеяния света, ОДМР в непрерывном и импульсном режимах, антипересечения уровней, определять рельеф поверхности с помощью АСМ. 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.

Третья глава посвящена исследованию некрамерсовых ионов (парамагнитных центров с целочисленным спином) в ряде перспективных для технических приложений систем. Вырождение энергетических уровней этих центров 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 расщепление уровней в нулевом поле.

В разделе 3.1 представлены результаты исследования некрамерсовых ионов железа в кристаллах β -Ga₂O₃. Основное внимание было уделено непреднамеренно легированным объемным подложкам β -Ga₂O₃ *n*-типа. Среди примесных элементов, определенных методом вторично-ионной массспектрометрии (ВИМС), в этих подложках были обнаружены хром и железо с довольно близкими концентрациями в диапазоне 0,25 - 0,8 ppm.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР трех образцов β -Ga₂O₃: #1 – необлученного, #2 – облученного электронами с энергией 2,5 МэВ дозой 1*10¹⁸ см⁻² и #3 – облученного дозой 3*10¹⁸ см⁻². Измерения проводились на частоте 94 ГГц в непрерывном режиме при температуре 2 К в магнитном поле, ориентированном вдоль направления [010].

Облучение электронами высокой энергией вызывает значительные изменения спектров ЭПР. Отсутствие линий Fe^{3+} в спектре необлученного образца #1 указывает на то, что все ионы железа в этом образце находятся в виде ионов Fe^{2+} . Линии Fe^{3+} в образце #2 также не наблюдаются. Показано, что облучение электронами с высокой энергией дозой $1*10^{18}$ см⁻² достаточно для удаления свободных электронов из зоны проводимости и смещения уровня Ферми глубже в запрещенную зону [3]. 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+} .



Рис. 2. Спектры ЭПР на частоте 94 ГГц образцов β -Ga₂O₃ #1, #2 и #3, измеренные в непрерывном режиме в магнитном поле, ориентированном вдоль оси кристалла [010] ($\theta = 0^0$).

Для наблюдения линий Fe³⁺ в спектре ЭПР требуется гораздо более сильное облучение электронами, приводящее к дальнейшему смещению уровня Ферми вниз. Тем не менее, линия Fe²⁺ из спектра ЭПР не исчезает полностью, что означает, что только часть ионов Fe²⁺ теряет электрон и переходит в состояние Fe³⁺. Таким образом, в полупроводнике Ga₂O₃ ионы Fe²⁺ ведут себя как глубокие доноры.

Во всех образцах наблюдается линия в области низких полей (рис. 2), которая относится к некрамерсовым ионам (S=2) с гигантским расщеплением тонкой структуры (D ~ 100 ГГц). Регистрация ЭПР при облучении образца лазером с длиной волны 405 нм подтверждает принадлежность низкопольной линии к ионам Fe^{2+} . Энергия фотонов (hv = 2.75 эВ) значительно меньше ширины запрещенной зоны (~ 4,7 эВ), поэтому они могут возбуждать электроны только из примесных состояний. Рис. 3,а демонстрирует влияние света на спектр ЭПР образца #2, в котором сигнал Fe^{3+} в темноте не наблюдается, но при облучении лазером появляются очень интенсивные линии ионов Fe^{3+} .



Рис. 3. (а) Влияние лазерного излучения с длиной волны 405 нм на спектры ЭПР ионов Fe³⁺ и Cr³⁺ в β -Ga₂O₃. Образец #2, $\theta = 75^{0}$ (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 охлаждением до 5 К (3). (b) Эволюция линий Fe²⁺ (1) и Fe³⁺ (2) в спектре непрерывного ЭПР образца #2 при 5 К после 10-секундного освещения.

Кинетика эффекта, представленная на рис. 3,b показывает, что включение света вызывает падение сигнала Fe^{2+} и одновременный подъем интенсивной линии Fe^{3+} . На вставке показан начальный участок кинетики с увеличением временного масштаба, синяя область отражает продолжительность лазерного облучения. Свет переносит один электрон от иона Fe^{2+} в зону проводимости, переводя ион в зарядовое состояние Fe^{3+} , что приводит к уменьшению концентрации Fe^{2+} и к увеличению концентрации Fe^{3+} .

Для описания наблюдаемых спектров ЭПР можно использовать сокращенный спиновый гамильтониан в стандартной форме согласно [4]:

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

где S = 3/2 для центра Cr³⁺ (3d³ конфигурация) и S = 5/2 для Fe³⁺ (3d⁵). 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.

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 Fe³⁺ в октаэдрическом положении: D = 6,32 ГГц, E = -2,55 ГГц, и g = [2,004 2,002 2,007], а для более слабого спектра ионов Fe³⁺ в тетраэдрическом положении: D = 4,28 ГГц, E = - 1,74 ГГц и g = [2,004 2,002 2,007]. Параметры D и E, относящиеся к ионам Fe³⁺, имеют противоположные знаки по сравнению с параметрами ионов Cr³⁺.



Рис. 4. Ориентационные зависимости сигналов ЭПР образца β-Ga₂O₃ #3 при 4 К. Пунктирными синими линиями показаны расчетные угловые зависимости положений линий ЭПР; зелеными линиями - угловые зависимости смоделированных спектров при низкой температуре. На вставке представлена геометрия вращения кристалла.

Значения *D* и *E* для Fe^{2+} получены из расчета угловой зависимости линии ЭПР. На рис. 4 показано отличное соответствие с расчетом при *D* = 102,29 ГГц и *E* = - 2,35 ГГц.

Раздел 3.2 посвящен исследованию некрамерсовых центров Tb³⁺ в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂. Образцы,

15

легированные Ce, Gd и Tb, были выращены из расплава методом вертикально направленной кристаллизации.

На рис. 5,а показана зависимость интенсивности ФЛ Се³⁺ на длине волны 580 нм от магнитного поля, измеренная при температуре 2 К с приложением микроволнового поля частотой 94 ГГц.



Рис. 5. (а) Зависимость интенсивности ФЛ Ce³⁺ на длине волны 580 нм от магнитного поля, измеренная при температуре 2 К с приложением микроволнового поля частотой 94 ГГц. На вставке показаны спектры ФЛ Ce³⁺ и Tb³⁺; (b) Сигнал ОДМР Tb³⁺ в увеличенном масштабе и спектр ЭПР Tb³⁺ при В||[100]; (c) Сигналы ОДМР и ЭПР Ce³⁺ в увеличенном масштабе при В||[100].

ФЛ возбуждалась σ⁺ - поляризованным светом полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм. Ориентация кристалла - В||[100]. В спектре ФЛ кристаллов YAG:Ce, Gd, Tb (вставка на рис. 5,а) наблюдаются широкие полосы, характерные для излучения Ce³⁺, обусловленного переходами 5d-4f.

Помимо сигналов ОДМР Се³⁺ и Gd³⁺ обнаружены резонансные линии, соответствующие ЭПР Tb³⁺. На рис. 5,b сигнал ОДМР Tb³⁺ в увеличенном масштабе сравнивается со спектром ЭПР тербия. Регистрация ОДМР Gd³⁺ по интенсивности ФЛ Се³⁺ объясняется эффектами кросс-релаксации. Наблюдение ОДМР Tb³⁺ по изменению интенсивности ФЛ Се³⁺ показывает, что населенность спиновых подуровней основного состояния Ce³⁺ зависит от спиновой поляризации Tb³⁺.

В разделе 3.3 рассматривается идентификация и разделение позиций ванадия и азота в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния методом высокочастотного ЭПР. Исследовались несколько серий образцов 6H-SiC, выращенных сублимационным сэндвич-методом [5], который заключается в том, что на подложке наращивается новый кристалл с заданными свойствами.

В 6H-SiC структуре политипа различают три неэквивалентные кристаллографические позиции: одна гексагональная (h) и две квазикубические (k1, k2). Кристалл SiC состоит из тетраэдров с четырьмя связями на каждый атом, две из которых лежат в плоскости $(11\overline{2}0)$, и в направлении оси *с* образуется лестничная структура. Различие между гексагональной 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.

На рис. 6 показаны спектры ЭПР ионов V³⁺ (электронная конфигурация $3d^2$), замещающих кремний в кристалле 6H-SiC. Измерения проводились на частоте 94 ГГц при температуре 1,5 К для четырех ориентаций магнитного поля относительно оси *с*. Имеется три набора спектров с характерной структурой, которая вызвана сверхтонким взаимодействием с ядерным спином I = 7/2 изотопа ⁵¹V. На вставках показаны энергетические уровни для двух ориентаций магнитного поля B||*c* и B⊥*c*, кружками показано больцмановское распределение населенностей триплетных уровней в сильных магнитных полях при низкой температуре.



Рис. 6. Спектры ЭПР ионов V^{3+} в кристалле 6H-SiC.

Спектры ЭПР описываются стандартным спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии со спином S = 1 и I = 7/2:

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

Из сравнения интенсивностей переходов $M_s=0$ - $M_s=+1$ и $M_s=0$ - $M_s=-1$ видно, что знак параметра тонкой структуры D для всех позиций ванадия V^{3+} положителен.

На рис. 7 представлены измеренные в диапазонах X, W и D спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC. Измерения проводились в непрерывном режиме для двух ориентаций магнитного поля в кристалле: B||с и B \perp c. Обозначены три неэквивалентные позиции азота в кристалле: одна гексагональная (h) и две квазикубические (k1, k2). Мелкие доноры азота используются в кристаллах карбида кремния основных политипов для создания проводимости n-типа. Рис. 7 наглядно демонстрирует не только увеличивающееся разрешение линий спектров ЭПР с увеличением частоты

регистрации, но и анизотропию g-факторов. Измерения в высокочастотном диапазоне позволили с большей точностью определить параметры спинового гамильтониана.



Рис. 7. Спектры ЭПР мелких доноров азота N в кристалле 6H-SiC, измеренные на трех частотах: 9, 94 и 130 ГГц.

Спектры ЭПР доноров азота описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с S = 1/2:

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$
(3)

В табл. 1 и 2 приведены экспериментально определенные параметры ионов V^{3+} и мелких доноров N в кристалле 6H-SiC, которые занимают различные кристаллографические позиции атомов кремния.

позиция	D, мТл	g∥	${g_{\perp}}$	А _∥ , мТл	А⊥, мТл
h	+ 381	1,9682	1,9683	5,85	6,85
<i>k</i> 1	+ 107,5	1,9648	1,9679	6,23	6,37
k2	+ 26,7	1,9616	1,9653	6,48	6,4

Таблица 1. Характеристики ионов V^{3+} в кристалле 6H-SiC.

Таблица 2. Характеристики мелких доноров N в кристалле 6H-SiC.

позиция	Е _N , мэВ	g_	g_{\perp}	<i>а*</i> , МГц	<i>b*</i> , МГц
h	81	2,0048	2,0028	2,52	0,12
<i>k</i> 1	137,6	2,0040	2,0026	33,221	0,004
k2	142,4	2,0037	2,0030	33,564	0,009

* $A_{\parallel}=a+2b, A_{\perp\parallel}=a-b$

Глава 4 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 [6, 7].

При оптическом возбуждении NV- центра (например, лазером с длиной волны 532 нм) наблюдается выстраивание спинов в основном триплетном состоянии ³A с расщеплением в нулевом поле 2,87 ГГц. Это приводит к населению состояния $M_S = 0$, при этом опустошение уровней с $M_S = \pm 1$ происходит за времена порядка микросекунд. Магнитный резонанс в основном состоянии вызывает изменение населенности фотовозбужденного состояния ³E, что приводит к изменению интенсивности люминесценции. Таким образом, ОДМР NV- центров в основном состоянии может быть зарегистрирован по изменению интенсивности ФЛ.

Раздел 4.1 посвящен высокочастотной спектроскопии ЭПР/ОДМР NVцентров в алмазе.

Для регистрации спектров ОДМР, показанных на рис. 8, ФЛ возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм. Вращение монокристалла, выращенного методом НРНТ, осуществлялось вокруг оси <110>. Частота модуляции магнитного поля составляла 680 Гц, амплитуда модуляции - ~0,1 мТл. Пунктирными линиями обозначены расчетные зависимости положения сигналов ОДМР NV-центров с учетом четырех магнитно-эквивалентных

ориентаций центров вдоль осей <111>. На вставке в увеличенном масштабе показана высокопольная линия ОДМР, соответствующая ориентации магнитного поля вдоль оси <111>.



Рис. 8. Ориентационная зависимость спектров ОДМР, зарегистрированных в непрерывном режиме на частоте 130 ГГц, в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры.

Наблюдаются сверхтонкие лве компоненты, соответствующие взаимодействию неспаренных электронов с ядром изотопа ¹³С, находящимся в позиции одного из трех ближайших атомов углерода. Вероятность попадания изотопа ¹³С в ближайшее окружение вакансии повышается в 3 раза, поскольку углерода для рассматриваемой все три ориентации атома являются эквивалентными. Природное содержание изотопа ¹³С составляет 1,1 %, то есть отношение интенсивностей центральной линии к сателлитам теоретически составляет ~1/66.

В разделе 4.2.1 описан метод диагностики локальной концентрации азота в алмазе. Одним из основных параметров для использования NV-центров в квантовых операциях и датчиках является время когерентности (время спинспиновой релаксации T₂), которое зависит от расстояния между NV-центром и ближайшей парамагнитной примесью в виде глубоких доноров замещающего азота N (P1-центр). Концентрация азота в кристалле может быть неоднородна, что важно учитывать при исследованиях в малом объеме образца. Для достижения длительного времени когерентности концентрация замещающего азота N должна быть минимальной. Оценки показывают, что на расстоянии до ~15 нм между NV-центром и P1-центром последний является основным источником декогеренции. На больших расстояниях важную роль начинают играть магнитные моменты ядерных спинов изотопа углерода ¹³С.

Среднее расстояние между NV-центром и замещающим азотом N оценивается с использованием статистического распределения Пуассона - вероятности отсутствия соседнего центра на расстоянии r от NV-центра, равной 1/2 [8], $\exp[-(4\pi n_C r^3/3)] = 1/2$, где n_C – концентрация соответствующих типов дефектов в см³. Затем среднее расстояние R определяется путем преобразования концентраций в соответствии с соотношением:



$$R = 0.55 n_c^{-1/3},\tag{4}$$

Рис. 9. (а) Спектры ОДМР NV-центров серии эталонных образцов алмаза, зарегистрированные при комнатной температуре в нулевом магнитном поле. (b) Зависимость отношения интенсивностей сигналов ОДМР боковой линии к центральной линии от расстояния между NV-центром и P1-центром. Серым цветом обозначена область, в которой интенсивности внутренних сателлитов определяются преимущественно сверхтонким взаимодействием с 13 C.

На Рис. 9,а показаны сигналы ОДМР NV-центров шести образцов монокристаллов алмаза, синтезированных методом НРНТ, с различными

концентрациями азота, указанными на рисунке справа. Кроме центральной линии в спектре могут наблюдаться две пары сателлитных линий. Внешние сателлиты обосновываются взаимодействием NV-центра с азотом. Внутренние сателлиты, представленные на Рис. 9,а, объясняются взаимодействием NV-центра с изотопом углерода ¹³С и, как показали расчеты, совпадают с линиями, обусловленными взаимодействием с парами азота. Спектры зарегистрированы при комнатной температуре в нулевом магнитном поле. Слева показаны отношения интенсивностей внутренних сателлитов к центральной линии. Зависимость отношения I(sat)/I(centr) от расстояния между NV-центром и P1-центром, показанная на Рис. 9,b, непосредственно связана с концентрацией замещающего азота и может служить для оценки его концентрации. Способ определения расстояния между NV-центром и замещающим азотом N в кристалле алмаза запатентован [В3].

В разделе 4.2.2 представлен метод диагностики локальных напряжений в алмазе, которые приводят к изменению величин параметров D и E. Наличие напряжений вносит незначительную относительную вариацию параметра D, тогда как изменения величины Е носят абсолютный характер, так как нулевого значения. При деформации отсчитываются OT кристалла, нарушающей тригональную симметрию центра, вырождение подуровней $M_{\rm S} = -\pm 1$ снимается с дальнейшим расщеплением, зависящим OT напряжения/деформации $\Delta = 2E$ [9].

На рис. 10,а приведены сигналы ОДМР NV-центров серии образцов алмазов и наноалмазов с разными напряжениями, в которые NV-центры были введены различными методами. Спектры зарегистрированы при комнатной температуре в нулевом магнитном поле.

ОДМР NV-центров как метод измерения напряжений использовался в условиях внешнего гидростатического давления до 60 ГПа [10]. Введем две предельные величины внутренних локальных напряжений/деформаций в кристалле алмаза. Первая - идеальная структура, полученная CVD методом, в которой отсутствуют напряжения (образец 1), то есть параметр спинового гамильтониана E=0 рассматривается в качестве нулевой точки отсчета. За максимальную предельную точку берется расщепление между уровнями M_S=-1

и M_s =+1, равное $\Delta = 2E = 46 M\Gamma$ ц [11], в детонационном наноалмазе диаметром ~5 нм (образец 11), которое является максимальным значением, зарегистрированным для внутренних локальных напряжений/деформаций в алмазе в месте расположения NV- центра.



Рис. 10. (а) Спектры ОДМР NV- центров в серии образцов алмазов и наноалмазов с разными напряжениями и концентрациями азота и NV- центров. (b) Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ε от величины расщепления между уровнями M_s =+1 и M_s =-1 Δ = 2E.

Градуировочная кривая зависимости напряжения σ и относительной деформации ε от величины Δ =2Е представлена на рис. 10,b. Линией показан результат расчета с использованием формулы σ (МПа) = 28,5 Δ (МГц), которая позволяет определять напряжения/деформации в области расположения NV-центра.

Способ определения локальных напряжений/деформаций в кристалле алмаза с использованием ОДМР NV-центров запатентован [B1].

В разделе 4.3 представлен новый метод детектирования магнитного резонанса с температурной разверткой - регистрация ОДМР сканированием температуры при фиксированном магнитном поле и фиксированной частоте. Необходимым условием для применения этого метода является наличие параметров спинового гамильтониана, чувствительных к температуре,

например, аксиальной (D) и поперечной (E) констант расщепления в нулевом поле. Спектры ОДМР объемного алмаза HPHT, зарегистрированные по интенсивности бесфононной линии NV-центров на длине волны 637 нм и фононных повторений при двух различных температурах, представлены на рис 11.



Рис. 11. (а) Спектры ОДМР NV-центров в нулевом магнитном поле, измеренные при 25°C и 260°C. На вставках изображены низкочастотная и высокочастотная боковые полосы, записанные в увеличенном масштабе при 25°C. (b) Спектры ОДМР NV-центров, взаимодействующих с атомами замещающего азота, зарегистрированы в нулевом магнитном поле на фиксированных частотах, указанных на рис. 11,а, при 25 °C со сканированием температуры. (c) Для сравнения представлена центральная часть измеренного при 25°C спектра ОДМР рис. 11,а.

ФЛ возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм, сигналы регистрировались путем сканирования частоты при постоянной температуре в нулевом магнитном поле. Спектры, зарегистрированные при температурах 25 °С (синяя линия) и 260 °С (красная линия), имеют практически одинаковую форму, но смещены друг относительно друга на величину порядка 30 МГц. Кроме двух интенсивных центральных линий, наблюдаются две относительно слабые полосы по обе стороны от основной линии. Эти полосы показаны в увеличенном масштабе на вставках к рис. 11,а. Центральные линии, низкочастотная (LF) и высокочастотная (HF) полосы были зарегистрированы при фиксированных частотах 2860, 2803 и 2931 МГц соответственно. Видно, что центральный сигнал, низкочастотная и высокочастотная полосы имеют схожую температурную зависимость. Это позволяет сделать вывод, что сигналы принадлежат одной парамагнитной системе.

Способ температурного сканирования магнитного резонанса запатентован [В10].

Пятая глава посвящена спиновым центрам в кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом ¹³C.

В разделе 5.1 центры со спином S=3/2 в монокристаллах 6H-SiC с модифицированным изотопным составом, ¹³C и ²⁹Si, исследовались методами ОДМР и антипересечения уровней (LAC). Эти центры были введены в карбид кремния с низкой концентрацией азота путем облучения кристалла электронами с энергией 2 МэВ и дозой ~10¹⁸ см⁻². Центры окраски в 6H-SiC со спином S=3/2 обладают аксиальной симметрией вдоль оси *с* кристалла и их принято обозначать по соответствующим бесфононным линиями ФЛ: V1, V2, V3 центры.

На Рис. 12 показаны спектры ОДМР, зарегистрированные на частоте 94 ГГц по ФЛ спиновых центров с S=3/2 при нескольких температурах, в монокристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ¹³C до 15% при возбуждении лазером с длиной волны 808 нм. Внизу для сравнения показаны спектры ЭПР, зарегистрированные по сигналу ЭСЭ 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. Для V1/V3 центров наблюдается переворот фазы сигнала ОДМР в области температуры ~30 К. Этот переворот условно показан инвертированием синего и красного цветов для сигналов выше и ниже этой температуры. Синий цвет соответствует поглощению, а красный – излучению микроволновой мощности.



Рис. 12. Спектры ОДМР были зарегистрированы на частоте 94 ГГц по ФЛ спиновых центров с S=3/2 в монокристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ¹³C (~15%), при нескольких температурах. Стрелками отмечены переходы для V2 и V1/V3 центров, а также для нескольких сверхтонких компонент от взаимодействия с четырьмя атомами углерода, ближайшими к вакансии кремния.

То есть, для V1/V3 центров изменяется схема оптического выстраивания спиновых состояний электронов и ядер, при этом для V2 центров существенных изменений в спектрах ОДМР не происходит.

На вставках приведены схемы энергетических уровней в магнитном поле и кружками условно показано оптически индуцированное выстраивание

населенностей спиновых уровней. Видна инвертированная система уровней для V1/V3 центров и изменение населенностей уровней при температурах выше 30 К и ниже этой температуры.

На Рис. 13, а представлены энергетические уровни в магнитном поле для V2-центров с учетом сверхтонких взаимодействий с изотопом ¹³С (I=1/2) в ориентации В||*с*.



Рис. 13. Схемы энергетических уровней (а) при ориентации $B\parallel c$ и сигналы антипересечения уровней (b), зарегистрированные на спиновых центрах V2 с S=3/2 в кристалле 6H-SiC, выращенном с обогащенным содержанием изотопа ¹³C (~15%).

Открытыми ромбиками обозначены антипересечения электронных и ядерных состояний. Серыми кружками условно показаны оптически индуцированные населенности уровней с M_S=±3/2 для каждой проекции

ядерного магнитного момента, при этом уровни с M_S=±1/2 практически не населены.

Сигналы антипересечения уровней V1/V3 центров представлены на Рис. 13,b. Оптическое проявление сигналов антипересечения уровней с переворотом и без переворота ядерного спина позволяет судить о выстраивании ядерных спиновых состояний под действием оптического возбуждения.

Кружком на Рис 13,а,b обозначено первое антипересечение с изменением проекции электронного спина $\Delta M_s = \pm 2$ (запрещенный переход), квадратом - второе антипересечение с изменением проекции электронного спина $\Delta M_s = \pm 1$ (разрешенный переход). Открытыми ромбиками обозначены антипересечения электронных и ядерных состояний с учетом взаимодействия с изотопом ¹³С.

В разделе 5.2 представлены результаты исследований релаксационных процессов в триплетных центрах в кристаллах 6H-SiC с обогащенным изотопным составом ¹³C (до 12%).

На Рис. 14. показан зарегистрированный по ЭСЭ спектр ЭПР на 94 ГГц нейтральных дивакансий V_{Si} - V_C (Р6-центр) с S = 1 в кристалле 6H-SiC, при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм при В||*с* (красная линия) и без света (черная линия).

В отсутствие света все линии ЭПР имеют одинаковую фазу, так как характеризуют оптическое поглощение микроволновой мощности. Оптическое возбуждение приводит к резкому усилению сигнала ЭПР вследствие изменения больцмановского распределения населенностей спиновых уровней и к инвертированию фазы сигналов ОДМР для высокопольных переходов.

В спектрах ЭПР (рис. 14) отчетливо проявляется сверхтонкая (СТ) структура ¹³С для семейства Р6 центров в результате взаимодействия с тремя атомами углерода, расположенными в ближайшем окружением вакансии кремния, входящей в нейтральную дивакансию V_{Si} -V_C. Атомы углерода находятся в эквивалентных позициях вдоль связей, повернутых на 70° от оси *с*.

Для спиновых центров окраски в кристаллах SiC с природным содержанием изотопов времена релаксации T₁ и T₂ составляют 0.76 мс и 6.2 мкс, соответственно [12].

Наблюдаются три центра из семейства Р6: Р6', Р6'', Р6''' (см. вставку), при этом центр Р6''' не является оптически активным при возбуждении лазером с длиной волны 808 нм.



Рис. 14. Спектр ЭПР нейтральных дивакансий V_{Si} - V_C с S = 1 в кристалле 6H-SiC, зарегистрированный по ЭСЭ на 94 ГГц, при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм при В||*с* (красная линия). Черной линией показан спектр ЭПР в отсутствии оптического возбуждения.

На Рис. 15 приведены результаты измерения времен релаксации T_1 и T_2 для нейтральной дивакансии V_{Si} - V_C с S = 1 в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ¹³C (12%), при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм при $B \parallel c$ и 150 К.

При увеличении содержания изотопов 13 С ожидалось уменьшение времен спиновой релаксации, как в случае NV-центров в алмазе. Однако полученные для кристалла, обогащенного изотопом 13 С (12%), значения времен спинспиновой и спин-решеточной релаксации 5 мс и 15 мкс, указывают на то, что в SiC увеличение содержания изотопа 13 С оказывает меньшее влияние на времена релаксации по сравнению с NV-центрами в алмазе.



Рис. 15. (а) Релаксация поперечной намагниченности M_{\perp} нейтральной дивакансии V_{Si} - V_C с S = 1 (Р6-центр) в кристалле 6H-SiC, обогащенном изотопом ¹³C (12%), при непрерывном оптическом возбуждении лазером с длиной волны 808 нм при В||с и 150 К. (b) Восстановление намагниченности M_z после π импульса СВЧ.

То есть появляется возможность применения спиновых центров в SiC, обогащенном изотопом ¹³C, в качестве сенсоров и кубитов, где для управления ядерными и электронными спиновыми состояниями, необходимы большие времена релаксации.

Шестая глава посвящена исследованию нанопластинок (наноплателетов, NPLs) типа ядро/оболочка - CdSe/(CdMn)S с использованием широкого круга методик: ЭПР в непрерывном и импульсном режимах, измерение времен релаксации и ДЭЯР. Синтез коллоидных NPLs проводился в соответствии с методом, описанным в [13]. Для исследования были выбраны два образца: CdSe/(Cd,Mn)S (образец #1) и CdSe/(Cd,Zn,Mn)S (образец #2), состоящие из ядра CdSe толщиной в 2 монослоя, покрытого оболочкой из 5 монослоев CdS или (CdZn)S, содержащей примесь марганца с номинальной концентрацией 1% в образце #1 и 4% в образце #2. До сих пор не было полной уверенности, что марганец вошел в кристаллическую решетку NPLs.

NPLs представляют собой двумерные системы, подобные квантовым ямам. Они имеют толщину в несколько монослоев и поперечные размеры в десятки нм [14]. В таких системах возникает аксиальное кристаллическое поле. Для парамагнитных ионов Mn^{2+} со спином S = 5/2 изменения кристаллического поля, вызванные деформациями, приводят к расщеплению энергетических уровней в нулевом магнитном поле и появлению тонкой структуры в спектрах ЭПР. Поскольку при исследованиях наноплателеты ориентированы хаотически, спектры ЭПР можно рассчитывать, используя методику моделирования спектров порошкообразных образцов с усреднением по всем ориентациям.

Для измерения спиновой динамики ионов Mn^{2+} использовался режим ЭСЭ. На рис. 16,а представлены спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные на спектрометре W-диапазона Bruker в непрерывном (спектры 3 и 7) и импульсном (спектры 1, 2, 4–6) режимах. Спектры ЭСЭ были зарегистрированы с использованием двухимпульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$. Длительность $\pi/2$ -импульса составляла 16 нс, интервал τ 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. Ионы Mn^{2+} внутри оболочки NPLs имеют константу сверхтонкой структуры, близкую к константе объемного материала (6,9 мТл), поскольку ион Mn^{2+} имеет сильно локализованную электронную оболочку. Спектры ЭПР с большим значением константы сверхтонкого взаимодействия относятся к ионам Mn^{2+} на поверхности NPLs.

Измерения времен спин-решеточной (Т1) и спин-спиновой (Т2) релаксации ионов Mn^{2+} проводились в магнитном поле $B_T = 3,348$ Тл, отмеченном на рис. 16,а стрелкой. В этом поле линии ЭПР для внутреннего и поверхностного марганца практически совпадают. Они соответствуют электронному переходу $M_{\rm S} = -1/2 \rightarrow M_{\rm S} = +1/2$ и одинаковой проекции ядерного спина на магнитное Экспериментальные поле. 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 «быстрой» релаксации И «медленной» времена для компонент, соответствующими двум типам ионов марганца, а C_F и C_S – вклады двух процессов (Таблица 3).

Параметр)	Значение (мкс)	Вклад
Время спин-	$T_{1,F}$	7	0,75
решеточной релаксации	T _{1,S}	88	0,25
Время спин-спиновой	T _{2,F}	0,3	0,80
релаксации	T _{2,8}	1,7	0,20

Таблица 3. Времена релаксации ионов Mn^{2+} в образце #2.



Рис. 16. (а) Спектры ЭПР образца #2, зарегистрированные при T = 8 и 15 К в импульсном (1, 2, 4–6) и непрерывном (3 и 7) режимах. (b) Экспериментальная кривая затухания сигнала ЭСЭ, использованная для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 . (c) Экспериментальная кривая восстановления сигнала ЭСЭ, использованная для измерения спин-решеточной релаксации T_1 .

На рис. 17,а показаны спектры ЭПР, зарегистрированные на частоте 93,9 ГГц и при T = 15 К в образце #1: В верхней части рисунка представлен сигнал ЭПР, зарегистрированный по ЭСЭ, а в нижней части – ЭПР в непрерывном режиме. В этих спектрах преобладает вклад ионов Mn^{2+} , находящихся на поверхности NPLs (surface Mn).

Для измерения ДЭЯР магнитное поле устанавливалось на низкопольную линию ЭПР секстета поверхностного Mn (отмечена стрелкой). Применялась трех импульсная последовательность Мимса.

В спектре ДЭЯР присутствуют несколько пар линий, расположенных симметрично относительно ларморовской частоты ядра водорода ¹Н в магнитном поле f_L , которое отмечено стрелкой на рис. 17,а. Каждая пара линий соответствует сигналу ДЭЯР с частотой: $f_{ENDORi}=f_L \pm A_i$ /2, где A_i - константа сверхтонкого взаимодействия с i-м ядром водорода. То есть каждое ядро ¹Н вызывает два перехода ДЭЯР.



Рис. 17. (а) Спектры ЭПР образца #1 на частоте 93,9 ГГц и при T = 15 К. (b) Спектр ДЭЯР, зарегистрированный по ЭСЭ в магнитном поле, которое соответствует ЭПР поверхностных ионов Mn^{2+} . (c) Зависимость константы сверхтонкого взаимодействия водорода A_i от расстояния R между спином электрона Mn^{2+} и i-м ядром ¹H. (d) Структура оболочки наноплателетов CdSe/(Cd,Mn)S и лигандов олеиновой кислоты, пассивирующих поверхность наноплателет.

Результат разложения сигнала ДЭЯР на гауссовы линии представлен на рис. 17,b тонкими линиями. 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+} (удаленные ядра H1).

Для магнитного момента электрона и i-го ядра ¹H, находящегося на расстоянии R_i и связанных диполь-дипольным взаимодействием, константа сверхтонкого взаимодействия A_i определяется уравнением: $A_i=(\mu_0/4\pi h) g_e \mu_B g_I$

 μ_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. 17,с. Точки соответствуют определенным по спектру ДЭЯР значениям A₁, A₂ и A_d. Отсюда следует вывод, что ион марганца на поверхности исследуемых NPLs 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 H1 – $R_d > 0.53$ нм. Это позволило смоделировать прикрепление лигандов к поверхности наноплателетов. На рис. 17,d показана оболочка NPLs, состоящая из 5 монослоев CdS, легированных ионами Mn^{2+} . Условно изображены олеиновой лиганды кислоты, пассивирующие поверхность NPLs, показаны атомы кислорода и водорода в цепи лиганда.

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 β-Ga₂O₃ при облучении электронами высокой энергии и под действием света обнаружено изменение зарядового состояния ионов железа $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$. Локальные напряжения в алмазе и локальная концентрация азота могут быть определены из спектров ОДМР NV-Разработан температурного сканирования центров. метод 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 6Н-SiC, обогащенных изотопом ¹³C с ядерным магнитным моментом, что показывает их применимость для квантовой информатики и сенсорики. В нанопластинках CdSe/(CdMn)S типа ядро/оболочка ионы Mn²⁺ находящиеся внутри оболочки CdS и на ее поверхности различаются сверхтонкими взаимодействиями и временами релаксации, что установлено при исследовании методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР.

- Wolfowicz G. et al. Vanadium spin qubits as telecom quantum emitters in silicon carbide //Science advances. – 2020. – T. 6. – №. 18. – C. eaaz1192.
- [2] Яковлев Д. Р., Родина А. В. Спины в полупроводниковых нанокристаллах //Природа. – 2018. – №. 9. – С. 22-31.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Vodakov Y. A. et al. Epitaxial growth of silicon carbide layers by sublimation "sandwich method" (I) growth kinetics in vacuum //Kristall und Technik. – 1979. – T. 14. – №. 6. – C. 729-740.
- [6] Jelezko F. et al. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy //Applied physics letters. – 2002. – T. 81. – №. 12. – C. 2160-2162.
- [7] 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. T. 340. C. 106-110.
- [8] 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.
- [9] Tessier M. D. et al. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets //ACS nano. 2012. T. 6. – №. 8. – C. 6751-6758.
- [10] 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.
- [11] Bradac C. et al. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds //Nature nanotechnology. – 2010. – T. 5. – №. 5. – C. 345-349.
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] Delikanli S. et al. Mn2+-doped CdSe/CdS core/multishell colloidal quantum wells enabling tunable carrier–dopant exchange interactions //ACS nano. – 2015. – T. 9. – №. 12. – C. 12473-12479.

А. Список публикаций по теме диссертации

А1 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. T. 51. C. 1125-1143.
- АЗ 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. – T. 55. – №. 4. – C. 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. T. 132. №. 15.
- Аб 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. T. 100. №. 10. C. 104435.
- А8 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.
- А9 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 of Applied Physics. 2022. T. 132. №. 17.
- А11 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. - T. 95. - C. 429-432.
- А13 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 центрах В кристаллах 6H-SiC с спиновых ^{13}C модифицированным составом //Письма Журнал изотопным В экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 114. – №. 8. – С. 533-540.

А14 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 ¹³C //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 116. – №. 11. – С. 763-769.

- А15 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 ¹³C //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2022. Т. 116. №. 7. С. 481-489.
- А16 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 Mn2+ ions in CdSe/CdMnS nanoplatelets //ACS nano. 2023. T. 17. №. 5. C. 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. – T. 87. – №. 1. – C. 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 β-Ga₂O₃: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. – T. 41. – C. 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. T. 38. C. 887-890.
- А22 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. C. 1-20.
- А24 Родина А.В., Головатенко А.А., Калитухо 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.

- ВЗ 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.
- Вабунц 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.
- Вабунц 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.