

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

На правах рукописи

Анисимов Андрей Николаевич

**Магнито-оптическая резонансная спектроскопия и
микроскопия спиновых центров окраски в карбиде
кремния перспективных для создания квантовых сенсоров
магнитного поля и температуры**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., профессор П.Г. Баранов

Санкт-Петербург

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 – Современное состояние исследований и обзор литературы.....	14
Введение.....	14
1.1 Вакансионные дефекты в карбиде кремния.....	15
1.1.1 Вакансия кремния.....	16
1.1.2 Вакансия углерода.....	17
1.1.3 Дивакансия.....	19
1.1.4. Структура семейства спиновых центров окраски со спином $S = 1$ и $S = 3/2$	20
1.2 Оптические свойства карбида кремния и вакансионных спиновых центров.....	21
1.3 Энергетические уровни вакансии кремния в запрещенной зоне карбида кремния.....	24
Глава 2 Описание образцов и методика эксперимента	26
Введение.....	26
2.1 Описание образцов.....	26
2.1.1 Выращивание кристаллов карбида кремния с низким содержанием азота.....	26
2.1.2 Рост кристаллов редких политипов SiC.....	28
2.1.3 Технология получения спиновых центров.....	29
2.1.4 Контроль получения спиновых центров и изготовление нанокристаллов.....	30
2.2 Устройство экспериментальной установки.....	31
2.2.1 Конфокально-зондовый спектрометр магнитного резонанса для создания зондовых датчиков на базе спиновых центров в карбиде кремния.....	36
Глава 3. Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) спиновых центров окраски в SiC.....	41
Введение.....	41

3.1 Исследование спиновых центров в различных поли типах SiC методом ОДМР.....	42
3.2 Диагностика локального политипного состава с использование метода ОДМР.....	44
3.3 Выжигание провалов в ОДМР спектрах спиновых центров окраски.....	49
3.4 Выжигание провалов для управления спиновым кудитом.....	52
Глава 4. Исследования эффектов антипересечения уровней и кросс- релаксации для спиновых центров окраски в карбиде кремния.....	62
Введение.....	62
4.1 Исследование механизма антипересечения уровней и ОДМР.....	62
4.2 Исследование ориентационных зависимостей сигналов антипересечения уровней в магнитном поле.....	68
4.3 Исследование эффектов антипересечения уровней в возбужденном состоянии и эффектов кросс-релаксации и воздействия температуры на их свойства.....	74
Глава 5. Сенсоры на основе спиновых центров окраски.....	82
5.1 Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней.....	82
5.2 Оптический квантовый термометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней.....	88
5.3 Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении выжигания провалов в ОДМР спектре.....	94
Заключение.....	103
Список публикаций по теме диссертации.....	104
Список сокращений.....	107
Список литературы.....	108

Введение.

Актуальность темы

Создание квантовой механики явилось одним из самых ярких событий в XX веке. Появилось большое количество физических методов исследований, основанных на квантовой природе вещества. Одним из таких методов стал электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый в 1944 году Евгением Константиновичем Завойским. ЭПР и основанные на нем методы являются очень тонким инструментом для изучения малых расщеплений энергетических уровней различных систем под действием внешнего магнитного поля, а также воздействий внутри исследуемых систем [1,2]. Метод ЭПР является основным при определении электронной структуры различных парамагнитных дефектов. Обычная чувствительность метода ЭПР лежит в диапазоне от 10^9 - 10^{12} спинов/Гс. Для повышения чувствительности спектроскопии магнитного резонанса применяют метод двойного магнито-оптического резонанса, который называется оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) [3]. ОДМР обладает рядом преимуществ: высокая чувствительность, которая может достигать регистрации одиночного спина; хорошее разрешение по энергии, которое позволяет установить спиновую структуру уровней; пространственная селективность, которая на сегодняшний день достигает субмикронных объемов. Все эти преимущества позволяют эффективно использовать метод ОДМР для изучения наноструктур, таких как квантовые ямы, квантовые точки, сверхрешетки и нанокристаллы [4].

В последние два десятилетия особый интерес к ОДМР спектроскопии возник в связи с открытием уникальных спин-зависимых рекомбинационных процессов в дефектах широкозонных полупроводников, таких как алмаз и карбид кремния. Начало было положено в 1997 году, после опубликования работы [5], в которой был обнаружен при комнатной температуре оптически детектируемый магнитный резонанс на одиночном дефекте в алмазе, связанным с вакансией

углерода, в ближайшем окружении которой расположен атом азота, так называемый N-V дефект. Уникальные квантовые свойства азотно-вакансионных центров окраски (NV) в алмазе мотивировали исследования по поиску центров с функциональными квантовыми свойствами в карбиде кремния (SiC), которые могут качественно расширить возможности таких систем. Карбид кремния берет на себя новую роль гибкой и практичной платформы для использования в современных квантовых технологиях. Центры окраски атомных размеров в объемном и нанокристаллическом SiC являются перспективными системами для спинтроники, фотоники совместимой с волоконной оптикой, квантовой обработки информации и зондирования в условиях окружающей среды. Возможности высокотемпературных оптических спиновых манипуляций, как на спиновых ансамблях, так и на одиночных спинах, открыли новую эру в применении спиновых явлений, как в фундаментальной науке, так и в прикладных исследованиях. Было показано, что в SiC имеется, по крайней мере, два семейства центров окраски с $S = 1$ и $S = 3/2$ со структурой в виде комбинаций вакансий кремния и углерода, которые обладают свойством оптического выстраивания населенностей спиновых уровней и позволяют манипулировать спином при комнатных температурах. Изготовление различных типов микроструктур и наноструктур SiC с центрами окраски все больше привлекает внимание благодаря своим применениям в электронных и фотонных устройствах. Успешное использование метаматериалов с центрами NV дает основание предлагать аналогичную комбинацию для центров окраски в SiC, излучение которых простирается до ближнего инфракрасного диапазона 800-1600 нм, что является областью прозрачности для волоконной оптики и живых систем.

В мире проводятся активные исследования по улучшению чувствительности сенсоров на основе спиновых центров окраски в алмазах и карбиде кремния, применению различных квантовых систем на их основе в качестве кубитов и кудитов, работающих в условиях окружающей среды. Предполагается использование центров окраски в карбиде кремния, для создания на их основе: когерентных усилителей/генераторов СВЧ (мазеров), необходимых

для систем дальней космической связи, повышения чувствительности современной магнитно-резонансной томографии; источников одиночных фотонов в видимом и ближнем ИК диапазонах; разработки сенсоров для биологических и метрологических применений; магнитометрия с субмикронным пространственным разрешением, пространственный контроль температур на клеточном уровне; квантовых битов информации – кубитов.

Для выполнения упомянутых исследований необходимо уникальное для современной радиоспектроскопии оборудование. Оно должно объединять методы, позволяющие осуществлять спиновые манипуляции с субмикронным пространственным разрешением. Комбинирование методов атомно-силовой микроскопии и конфокальной оптической микроскопии с методами магнитного резонанса позволяет получить высокое пространственное разрешение и проводить регистрацию магнитных резонансов в субмикронных объемах карбида кремния или алмаза.

Цели и основные задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы заключалась в создание спиновых центров окраски в карбиде кремния, обладающих свойством оптического выстраивания населенностей спиновых уровней в широком диапазоне температур, и их исследование методами магнитно-резонансной оптической спектроскопии для разработки квантовых сенсоров магнитного поля и температуры на их основе.

Для достижения поставленных целей, решались следующие **задачи**:

1. Разработка и изготовление сканирующего спектрометра магнитного резонанса на основе комбинации конфокального и атомно-силового микроскопов для экспериментальных исследований спиновых центров окраски методами оптического детектирования магнитных резонансов по изменению интенсивности фотолюминесценции.
2. Введение в карбид кремния гексагональных и ромбических политипов (4H, 6H, 15R) спиновых центров окраски, обладающих свойством оптического

выстраивания населенностей спиновых уровней в широком диапазоне температур и эффективной фотолюминесценцией в ближней ИК области спектра (850-950 нм) с высоким квантовым выходом.

3. Осуществление оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) на спиновых центрах окраски путем резонансного воздействия радиочастотным излучением на эти центры в широком интервале температур, включая комнатные, с высокой чувствительностью, вплоть до регистрации счетного количества спинов.

4. Обнаружение и демонстрация эффекта выжигания узких провалов в неоднородно уширенных линиях ОДМР спиновых центров окраски в разных полиформах карбида кремния при воздействии резонансного радиочастотного излучения на двух частотах, осуществление спиновых манипуляций с выбранными спиновыми пакетами.

5. Наблюдение оптического отклика в магнитных полях, соответствующих антипересечению зеemanовских спиновых уровней основного и возбужденного состояний центров окраски со спином $S=3/2$ в карбиде кремния в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше, что позволяет реализовать полностью оптические квантовые сенсоры магнитных полей и температур с субмикронным пространственным разрешением.

6. Регистрация эффектов кросс-релаксации по оптическому каналу между спиновыми уровнями центров окраски с $S=3/2$, в которых происходит оптически индуцированное выстраивание спиновых уровней, и центрами окраски с $S=1$, в которых имеется Больцмановское распределение населенностей спиновых уровней, что позволяет реализовать полностью оптические квантовые сенсоры температуры с субмикронным пространственным разрешением, ввиду зависимости положения сигналов кросс-релаксации в магнитном поле от температуры.

7. Исследования эффектов ОДМР и антипересечения уровней для спиновых центров окраски в нанокристаллах карбида кремния и разработка сенсорных

устройств с помещением упомянутых нанокристаллов на зонд атомно-силового микроскопа, совмещенного с конфокальным микроскопом.

Методы исследования

Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), спектроскопия антипересечения уровней (АПУ), фотолюминесценция (ФЛ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия комбинационного рассеяние света (КРС).

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в том, что было впервые сделано:

1. Создан сканирующий спектрометр магнитного резонанса на основе комбинации конфокального и атомно-силового микроскопов для экспериментальных исследований спиновых центров окраски методами оптического детектирования магнитных резонансов, антипересечения зеэмановских спиновых уровней, эффектов кросс-релаксации по изменению интенсивности фотолюминесценции.

2. Обнаружены и исследованы эффекты резкого изменения фотолюминесценции в области антипересечения зеэмановских уровней в основном и возбужденном состояниях центров окраски со спином $3/2$ в карбиде кремния.

3. Оптически обнаружен эффект кросс-релаксации спиновых уровней оптически активных центров окраски со спином $3/2$ с центрами окраски в триплетном спиновом состоянии с температурно-зависимым расщеплением тонкой структуры.

4. Обнаружен и исследован эффект выжигания провалов в неоднородно-уширенной линии ОДМР центров окраски со спином $S=3/2$ в карбиде кремния разных политипов. Исследованы временные характеристики спин-зависимых рекомбинационных процессов с использованием импульсных методов ОДМР.

5. Разработаны новые оптические принципы работы квантовых сенсоров магнитного поля и температуры на базе спиновых центров окраски со спином $3/2$ в карбиде кремния. Рассчитаны рабочие параметры данных сенсоров. Разработан принцип использования промышленного конфокального микроскопа с атомно-силовым микроскопом для работы квантовых сенсоров на основе спиновых центров в кристаллах и нанокристаллах карбида кремния.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования

Спиновые центры окраски атомарных размеров в гексагональных и ромбических поли типах карбида кремния (4H, 6H, 15R) могут быть использованы в качестве сенсоров магнитного поля и температуры с субмикронным пространственным разрешением.

Спиновые центры окраски предполагается использовать в качестве элементной базы для квантовых вычислений. В многочисленных лабораториях в мире ведутся работы по манипулированию одиночными спинами и одиночными фотонами (кубитами) в карбиде кремния в условиях окружающей среды. Сверхтонкие взаимодействия с ядрами кремния Si-29 и углерода C-13, а также эффекты кросс-релаксации, могут быть использованы для осуществления квантовых алгоритмов и когерентного взаимодействия между кубитами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1 Спиновые центры окраски в гексагональных и ромбических поли типах карбида кремния (4H, 6H, 15R) обладают люминесценцией в ближней ИК области спектра (850-950 нм) с высоким квантовым выходом, оптическое возбуждение этих центров в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше, вызывает выстраивание спинов.
2. Воздействие резонансного радиочастотного излучения приводит к сильному изменению интенсивности фотолюминесценции спиновых центров окраски в широком диапазоне температур, включая комнатные и

выше, в результате оптически детектируется магнитный резонанс (ОДМР) с высокой чувствительностью, вплоть до регистрации счетного количества спинов. Воздействие резонансного радиочастотного излучения на двух частотах приводит к выжиганию узких провалов в неоднородно уширенной линии ОДМР и дает возможность осуществлять спиновые манипуляции с выбранным спиновым пакетом.

3. В магнитных полях соответствующих антипересечению спиновых уровней основного состояния центров окраски со спином $S=3/2$ в SiC регистрируется сильное изменение интенсивности фотолюминесценции этих центров в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше, что позволяет реализовать полностью оптические квантовые сенсоры магнитных полей с субмикронным пространственным разрешением.

4. В магнитных полях соответствующих антипересечению спиновых уровней возбужденного состояния центров окраски со спином $S=3/2$ в SiC, а также в полях, соответствующих кроссрелаксации, регистрируется сильное изменение интенсивности фотолюминесценции этих центров в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше, что позволяет реализовать полностью оптические квантовые сенсоры температурных полей с субмикронным пространственным разрешением в виду сильной зависимости точек антипересечения и кроссрелаксации от температуры.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием самых современных экспериментальных методов: конфокальной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптически детектируемого магнитного резонанса. Использованием образцов полученных различными компаниями и лабораториями. Анализом результатов исследований, проведенных в различных экспериментальных условиях, согласованностью с результатами, полученными с помощью других методов и другими научными группами, а также их

соответствием теоретическим расчетам, выполненным с помощью специальных компьютерных программ. Описываемые в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных конференциях.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертации доложены на конференциях, симпозиумах и семинарах: 16, 17, 18 Всероссийские молодежные конференции по физике полупроводников опто- и наноэлектронике СПб; в 2015, 2016, 2017 годах; Международная конференция Физика А.СПб в 2015, 2016, 2017 годах; Ion-Surface Interactions 2015; XX, XXI, XXII симпозиумах «Нанозифика и наноэлектроника» в Нижнем Новгороде 2016-2018 годах; «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития» 15-16 ноября 2016; ICDCMT 2016: 18th International Conference on Diamond, Carbon Materials and Technology; 25 and 24th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, в 2016 в 2017 годах в Санкт-Петербурге; ICONO/LAT 2016, September 26 – 30, 2016, Minsk, Belarus; ICQOQI'2017, November 20-23, 2017, Minsk, Belarus; HBSM'2018, August 6-12, Suzdal-Moscow, 2018; Низкоразмерный семинар ФТИ им. А.Ф. Иоффе 14 Мая 2018 года; Доклад на семинаре в КФТИ 7 июня 2018; Семинар E3 в ТУ Дортмунда 12.10.2018.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 13 статей в реферируемых журналах. По результатам работ получено 4 патента РФ. Список работ приведен в Заключении.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 115 страниц, включая 50 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 74 источника.

Содержание работы

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, указывается научная новизна и практическая значимость работы, достоверность полученных результатов, формулируются основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о структуре диссертации, ее объеме и ее апробации.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный новому направлению в квантовой физике, развитому в последние 20 лет: фундаментальным и прикладным исследованиям спиновых центров окраски в двух широкозонных полупроводниках и наноструктурах на их основе, алмазе и карбиде кремния, изменивших наши представления о возможности спиновых манипуляций в условиях окружающей среды, включая и манипуляции одиночными спинами.

Вторая глава посвящена разработке и созданию новых экспериментальных установок по исследованию магнитного резонанса спиновых центров окраски на основе совмещенных оптического конфокального микроскопа с атомно-силовым микроскопом, позволяющим изучать низкие концентрации спинов в субмикронных объемах материала.

В этой главе описаны методы выращивания кристаллов карбида кремния гексагональных (4Н, 6Н) и ромбических (15R) политипов, контроля политипного и примесного состава кристалла методами оптической и рамановской спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Представлены методы введения в эти кристаллы спиновых центров окраски.

В третьей главе приводятся результаты исследований методом оптически детектируемого магнитного резонанс (ОДМР) спиновых центров окраски в SiC.

В четвертой главе приводятся результаты по обнаружению и исследованию оптическими методами эффектов антипересечения уровней и кросс-релаксационных резонансов в системе спиновых центров окраски в SiC в широком диапазоне температур.

В пятой главе приводятся описание возможностей использования спиновых центров окраски в карбиде кремния в качестве сенсоров магнитного поля и температуры с субмикронным пространственным разрешением.

В заключении сформулированы основные результаты работы и приведен список публикаций и патентов по теме диссертации.

Каждая глава, кроме главы 5 содержит вводный раздел и список литературы.

Формулы, таблицы и рисунки нумеруются по главам.

Глава 1

Современное состояние исследований и обзор литературы

Введение

Около 1892 года в окрестностях кратера Баррингера (Аризона, США) был обнаружен метеорит Cañon Diablo. В нем французский химик Генри Моисан обнаружил первые кристаллы карбида кремния [6]. В честь него природный карбид кремния также называют муассанитом. Карбид кремния представляет собой кристаллический полупроводник, состоящий из атомов кремния Si и углерода C . Такое соединение является единственным стабильным соединением этих двух элементов. Идеальный муассанит (SiC) имеет гексагональную структуру, в которой каждый атом тетраэдрически скоординирован, а углеродоемкие тетраэдрические слои располагаются идеально в двухслойной конфигурации [... ABAB ...] (Рисунок 1.1). Известно, что расстояние $Si-C$ 1,86 Å значительно больше, чем у полиморфов углерода из-за большего размера Si по сравнению с C [7].

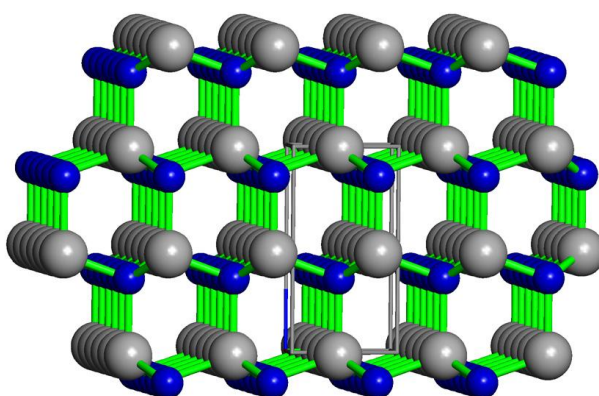


Рисунок 1.1 Кристаллическая структура муассанита (SiC) (гексагональная, пространственная группа $R\bar{3}m$; $a = 3.081$ Å; $c = 5,031$ Å; $Z = 2$). Углеродные и кремниевые атомы отмечены синем и серым цветом, соответственно [7].

Структура SiC состоит из двух идентичных плотных упаковок - атомов Si и атомов C , причем одна из них смещена относительно другой вдоль оси c на $1/3$

длины связи $Si-C$. Слои Si и C накладываются поочередно один на другой, каждый слой атомов $C(Si)$ занимает половину тетраэдрических пустот между слоями плотнейшей упаковки из атомов $Si(C)$.

Одной из самых удивительных свойств соединения SiC является способность кристаллизоваться в нескольких различных модификациях, такое свойство называется политипизм. Различные политипы состоят из идентичных слоёв атомов, наложенных один на другой с постоянным интервалом, и отличаются по типу решетки и числу слоёв в элементарной ячейке. Например, гексагональный политип $6H-SiC$ имеет общую гексагональную симметрию вокруг оси c . Каждый атом Si окружен четырьмя атомами C и наоборот; локальная симметрия узлов - C_{3v} . При рассмотрении вторых координационных сфер узлов в $6H-SiC$ можно выделить три неэквивалентных положения в решетке - два квазикубических ($k1$ и $k2$) и гексагональное (h). Для k -позиций двенадцать атомов во второй координационной сфере расположены как в кубической структуре цинковой обманки. Для h -позиций они расположены как в гексагональной вюрцитной структуре. Эти положения равномерно распределены между углеродной и кремниевой подрешетками.

1.1 Вакансионные дефекты в карбиде кремния

Вакансионные дефекты в кристаллах относятся к точечным дефектам: отсутствие атома (вакансия), группы вакансий и т. д. Первичными дефектами, образующимися под действием облучения, являются френкелевские пары в подрешетках Si и C , то есть вакансия кремния (V_{Si}) - междуузельный атом кремния (Si_i) и вакансия углерода (V_C) - междуузельный атом углерода (C_i). Дефекты в SiC стабильны при комнатной температуре и выше. Дефекты образуются во всех узлах различных политипов.

Основными экспериментальными методами для исследования дефектов в карбиде кремния являются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) [9-15].

1.1.1 Вакансия кремния

В настоящее время надежно установлены структуры нескольких дефектов: нейтральной вакансии кремния (V_{Si}^0) с электронным спином $S = 1$ или $S=0$ [10,13]; отрицательно заряженной вакансии кремния (V_{Si}^-) с электронным спином $S = 3/2$ [11,12]; отрицательно заряженной вакансии кремния (V_{Si}^{2-}) с электронным спином $S = 1$ [14]. Параметры вакансий приведены в таблице 1 и 2, а именно приведена группа симметрии вакансии, параметры тензора g-фактора, расщепление в нулевом магнитном поле. Данные таблицы были взяты из книги [14].

Таблица 1. Параметры кремниевой вакансии в карбиде кремния в 4H- и 6H-SiC $S=3/2$ [14].

Название	Модель	Симметрия	g-фактор	D	T (K)
4H					
V_{Si}	V_{Si}^-	C_{3v}	2.0034	0	300
$V_{Si}(I)$	$V_{Si}^-(h)$	C_{3v}	2.0028		300
$V_{Si}(II)$	$V_{Si}^-(k)$	C_{3v}	2.0028	0	300
6H					
V_{Si}	V_{Si}^-	C_{3v}	2.003	0	300
$V_{Si}(I)$	$V_{Si}^-(h)$	C_{3v}	2.0028	0	300
$V_{Si}(II)$	$V_{Si}^-(k1)$	C_{3v}	2.0028	0	300
	$V_{Si}^-(k2)$	C_{3v}			

Таблица 2. Параметры кремниевой вакансии в карбиде кремния в 4Н- и 6Н-SiC $S=3/2$ и $S=1$ [14].

Название	Модель, симметрия	Техника регистрации	g-фактор	D 10^{-4}cm^{-1}	T (K)
4Н					
T _{v2a}	V _{Si} ⁰ (h) S=1 C _{3v}	ОДМР	g _{iso} =2.004	23.2	2
T _{v2b}	V _{Si} ⁰ (c) S=1 C _{3v}	ОДМР	g _{iso} =2.004	12.1	2
	V _{Si} ⁰ (h) S=1 C _{3v}	ЭПР	g _{iso} =2.0032	22	300
	V _{Si} ⁰ (c) S=1 C _{3v}	ЭПР	g _{iso} =2.0032	13	300
T _{v2a}	V _{Si} ⁻ S=3/2 C _{3v}	Импульсный ЭПР		12.5	160
T _{v2b}	V _{Si} ⁻ S=3/2 C _{3v}	Импульсный ЭПР		7.1	160
6Н					
T _{v1a}	V _{Si} ⁰ (c1) S=1	ОДМР	g _{iso} =2.0035	9.2	2
T _{v2a}	V _{Si} ⁰ (h) S=1	ОДМР	g _{iso} =2.0035	42.8	2
T _{v3a}	V _{Si} ⁰ (c2) S=1	ОДМР	g _{iso} =2.0035	9.2	2
	V _{Si} ⁰ (h) S=1	ЭПР	g _{iso} =2.0032	42.8	300
	V _{Si} ⁰ (c1,c2) S=1	ЭПР	g _{iso} =2.0032	9	300

1.1.2 Вакансия углерода

Для вакансии углерода в карбиде кремния политипов 3С, 4Н и 6Н наблюдаются три парамагнитных состояния вакансии углерода: V_C⁺: S = 1/2, V_C⁰: S = 1 и V_C⁻: S = 3/2. Первое наблюдение положительно заряженной V_C было в политипе 3С [16]. В политипах 4Н и 6Н наблюдаются три центра, помеченных Ку1-Ку3 с очень сходными свойствами в 6Н. На основе модельных расчетов эти авторы смогли присвоить эти три спектра положительно заряженной вакансии углерода на трех разных узлах решетки. Соответствующие центры в 4Н обозначены E15 и E16 [17].

Таблица 3. Параметры углеродной вакансии в карбиде кремния в 3С, 4Н- и 6Н-
SiC S=1/2 [14].

Название	Модель	Симметрия	g-фактор	Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия 10^{-4}cm^{-1}	T (K)
3С					
	V_C^+ S=1/2	D_{2d}	$g_{ }=2.0064$ $g_{\perp}=2.0024$		4
4Н					
EI5	$V_C^+(k)$ S=1/2	C_{1h}	$g_1=2.0056$ $g_2=2.0048$ $g_3=2.0030$	$A_1=41.5$ $A_2=40.8$ $A_3=6.0$ (Si1)	5
EI6	$V_C^+(h)$ S=1/2	C_{3v}	$g_{ }=2.0026$ $g_{\perp}=2.0052$	$A_{ }=144.7$ $A_{\perp}=99.2$	10
	$V_C^-(k)$	C_{1h}	$g_1=2.0027$ $g_2=2.0038$ $g_3=2.0054$	$A_1=93.85$ $A_2=94.88$ $A_3=121.4$ (Si1,2) $A_1=8.13$ $A_2=7.95$ $A_3=10.5$ (Si3,4)	30
HEI1	$V_C^-(h)$ S=1/2	C_{1h}	$g_1=2.00287$ $g_2=2.00407$ $g_3=2.00459$	$A_1=72.5$ $A_2=72.5$ $A_3=94.1$ (Si1) $A_1=110.1$ $A_2=109.1$ $A_3=142.0$ (Si2)	
6Н					
Ky1	$V_C^+(k1)$ S=1/2	C_s	$g_1=2.0025$ $g_2=2.0026$ $g_3=2.0060$	$a_{iso}=-42.5$ $b=-11.2$ (Si1) $a_{iso}=-40.8$ $b=-10.6$ (Si2) $a_{iso}=-41.1$ $b=-10.8$ (Si3) $a_{iso}=-41.1$ $b=-10.8$ (Si4)	4
Ky2	$V_C^+(k2)$ S=1/2	C_s	$g_1=2.0023$ $g_2=2.0040$ $g_3=2.0050$	$a_{iso}=-47.1$ $b=-13.1$ (Si1) $a_{iso}=-33.6$ $b=-9.4$ (Si2) $a_{iso}=-41.2$ $b=-10.4$ (Si3) $a_{iso}=-41.2$ $b=-10.4$ (Si4)	4
Ky3	$V_C^+(h)$ S=1/2	C_{3v}	$g_{ }=2.0020$ $g_{\perp}=2.0046$	$a_{iso}=116.9$ $b=15.2$ (Si1)	15

1.1.3 Дивакансия

Образование дивакансий может быть достигнуто путем отжига при температурах, когда моновакансии становятся подвижными. Облучение высокой энергией частиц также может привести к прямому образованию дивакансии двойными смещениями.

Дивакансионные дефекты в SiC были зарегистрированы уже в ранних исследованиях ЭПР SiC [10]. Наблюдали большое количество различных центров со спином $S = 1$ в термически обработанном карбиде кремния 6H-SiC. Данным центрам (V_C-V_{Si}) были присвоены наименования P6 и P7 в осевой (P6) и базальной (P7). Далее было установлено различие вакансий от положения в узлах решетки (k1, k2, h) [18].

Таблица 4. Параметры дивакансий в карбиде кремния 4H- и 6H S=1 [14].

Название	Модель	Симметрия	g-фактор	Константа тонкой структуры расщепления в нулевом магнитном поле 10^4cm^{-1}	Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия 10^4cm^{-1}
P6b	$(V_C-V_{Si})^0$ (k-k) S=1	C_{3v}	2.003	D=436	$A_{xx}=15.7$ $A_{yy}=15.0$ $A_{zz}=34.7$
P6b	$(V_C-V_{Si})^0$ (h-h) S=1	C_{3v}	2.003	D=447	$A_{xx}=17.7$ $A_{yy}=16.7$ $A_{zz}=36.7$
P7b	$(V_C-V_{Si})^0$ (h-k) S=1	C_{1h}	2.003	D=408 E=10	$A_{xx}=17.3$ $A_{yy}=17.3$ $A_{zz}=36.7$
P7b	$(V_C-V_{Si})^0$ (k-h) S=1	C_{1h}	2.003	D=447 E=90	$A_{xx}=17.0$ $A_{yy}=17.3$ $A_{zz}=39.4$
P6	V_C-V_{Si} (h) S=1	C_{3v}	$g_{ }=2.0023$ $g_{\perp}=2.0024$	D=449	$A_{iso}=6.6$
P7	V_C-V_{Si} (basal) S=1	C_{1h}	$g_1=2.0033$ $g_2=2.0025$ $\theta=71^\circ$	D=-442 E=-35	$A_{iso}=6.8$

1.1.4. Структура семейства спиновых центров окраски со спином $S = 1$ и $S = 3/2$

В карбиде кремния имеется, по меньшей мере, два семейства центров окраски, которые обладают свойством оптического выравнивания спиновых уровней и позволяют манипулировать спиновым состоянием при высоких для спиновых систем температурах, достигающих 500К. Структура первого семейства окраски - это дивакансия кремний-углерод. Она состоит из вакансии кремния, рядом с которой расположена вакансия углерода. Спин этих центров окраски в основном состоянии равен $S=1$. Обозначаются эти центры как P6 и P7. Симметрия этого центра обусловлена направлением связи между кремнием и углеродом. Расщепление в нулевом поле для этих центров порядка 1 ГГц. Второе семейство спиновых центров окраски, образованных отрицательно заряженными вакансиями кремния V_{Si}^- в парамагнитном состоянии, которые связаны с нейтральной вакансией углерода V_C^0 , расположенной в соседнем узле вдоль оси c симметрии SiC с квадруплетным основным и возбужденным состояниями ($S = 3/2$).

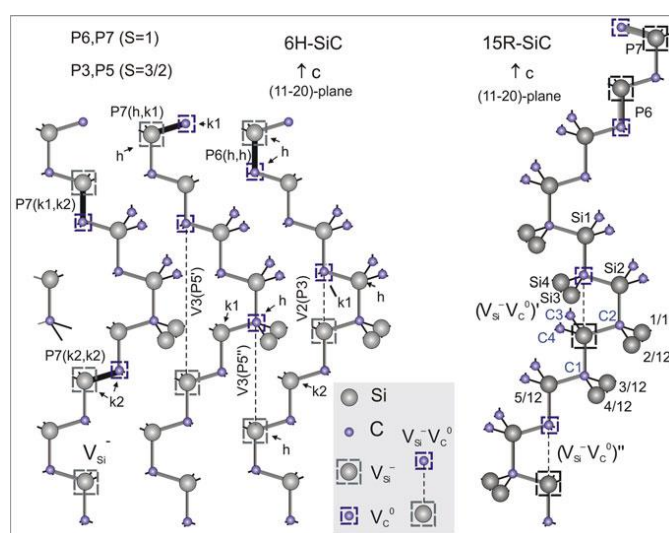


Рисунок 1.2 – Модель, показывающая два семейства V_{Si}^- -связанных центров в решетке 6H-SiC и 15R-SiC в плоскости (11-20): $S = 1$, дивакансия ближайшего соседа (NN) с молекулярной связью (P6, P7); $S = 3/2$, отрицательно заряженная

вакансия кремния, связанная с нейтральной вакансией углерода, расположенная в соседнем узле вдоль оси c (P3, P5).

На Рисунке 1.2 показаны центры P6 и P7, каждый тип центра P6 или P7 разделен на несколько возможных конфигураций, так как в кристалле имеются различные положения решетки (k_1, k_2, h в 6H-SiC и k_1, k_2, k_3, h_1 и h_2 в 15R-SiC). Второе семейство центров, обозначенное как V1, V3 (P5) и V2 (P3) в 6H-SiC, исследованию спиновых свойств которых посвящена диссертационная работа.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР), электронное спиновое эхо (ЭСЭ) и двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), позволили установить, что такие семейства центров обладают свойствами, аналогичными свойствам центра NV в алмазе. В зависимости от политипа SiC, типа дефекта, его кристаллического положения и температуры, были обнаружены две противоположные схемы для оптического выравнивания популяций спиновых подуровней основного состояния спиновых центров. Спиновый ансамбль спиновых центров получается в когерентной суперпозиции спиновых состояний даже при комнатной температуре, и регистрация ОДМР демонстрирует возможности манипуляции с популяцией спинов основного состояния путем применения поля радиочастот и использования инфракрасной оптической накачки. Поэтому спиновые центры в SiC благоприятный кандидат для создания приборов спинтроники, квантовой обработки информации, магнитометрии. В общем, точечные центры окраски в SiC можно рассматривать как перспективный базис для односпиновой однофотонной спектроскопии с контролируруемыми квантовыми состояниями при комнатной температуре.

1.2 Оптические свойства карбида кремния и вакансионных спиновых центров

Вакансионные дефекты в карбиде кремния обладают рядом оптических свойств, которые связаны с их энергетическими состояниями и его кристаллической структурой. На Рисунке 1.3 приведены спектры ФЛ образцов

двух политипов, которые перед облучением и отжигом проходили предварительный контроль методом комбинационного рассеяния света. На рисунке указаны нуль-фононные линии соответствующие определенному вакансионному спиновому центру. Типичные спектры комбинационного рассеяния света, полученные в образцах различных политипов, приведены на Рисунке 1.4. В таблице 5 указаны значения нуль фононных линий для 3-х политипов. В таблице 6 указаны значения мод комбинационного рассеяния света, по которым происходит характеристика политипов, данные взяты из статьи [8].

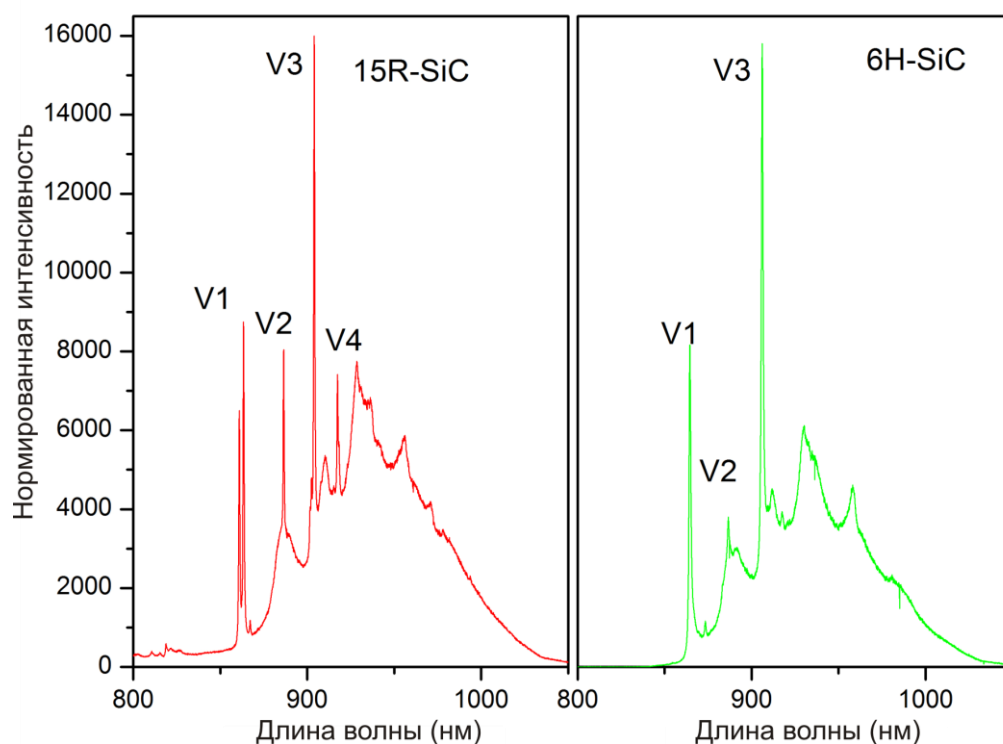


Рисунок 1.3 – Спектры низкотемпературной ФЛ карбида кремния для политипа 15R-SiC (слева) и политипа 6H-SiC (справа).

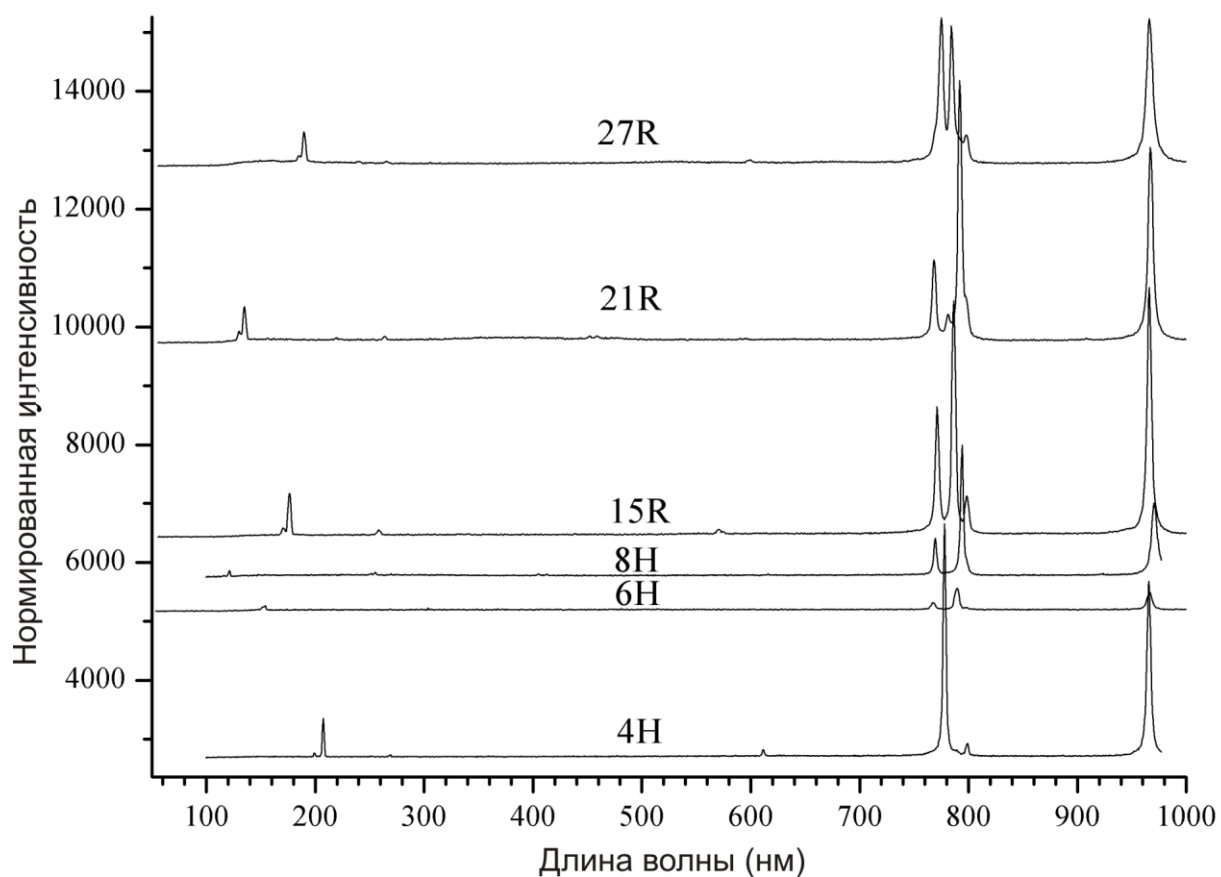


Рисунок 1.4 – Спектры комбинационного рассеяния света политипов 4H, 6H, 8H, 15R, 21R, 27R образцов полученных в лаб. Мохова Е.Н. ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Таблица 5. Значение нуль-фононных линий спиновых центров со спином 3/2 в политипах 4H, 6H, 15R SiC.

Политип	4H-SiC		6H-SiC			15R-SiC		
	V1	V2	V1	V2	V3	V2	V3	V4
Нуль-фононая линия								
E, eV/λ, эВ/нм (10 К)	1.43 8/86 2	1.352/9 17	1.433/8 65	1.397/8 87	1.368/9 06	1.399/886 .5	1.372/9 04	1.352/9 17

Таблица 6. Рамановские частоты сложенных мод для разных политипов SiC. Показаны сложенные поперечные моды с E (E₁, E₂) симметрией и сложенные продольные моды с A₁ симметрией [8].

Политип		Частота (см ⁻¹)			
		Планарная акустическая	Планарная оптическая	Осевая акустическая	Осевая оптическая
	$x = k/k_B$	Сложенная поперечная акустическая	Сложенная поперечная оптическая	Сложенная продольная акустическая	Сложенная продольная оптическая
3C	0	-	796	-	972
2H	0	-	799	-	968
	1	264	764	-	-
4H	0	-	796	-	964
	2/4	196,204	776	-	-
	4/4	266		610	838
6H	0	-	797	-	965
	2/6	145,150	789	-	-
	4/6	236,241		504,514	889
	6/6	266	767	-	-
8H	0	-	796	-	970
	2/8	112,117	793	-	-
	4/8	203		403,411	917,923
	6/8	248,252		-	-
	8/8	266	768	615	
15R	0	-	797	-	965
	2/5	167,173	785	331,337	932,938
	4/5	255,256	769	569,577	860

1.3 Энергетические уровни вакансии кремния в запрещенной зоне карбида кремния

На Рисунке 1.5 приведена система энергетических уровней для отрицательно заряженной вакансии кремния в гексагональных политипах 4H- и 6H-SiC, полученная в результате теоретических расчетов [19].

В вакансии кремния пять электронов распределены между подуровнями энергии ⁴A₂. Данное состояние имеет спин S=3/2. Также измерения в [19] показывают существование возбужденных состояний ниже дна зоны проводимости.

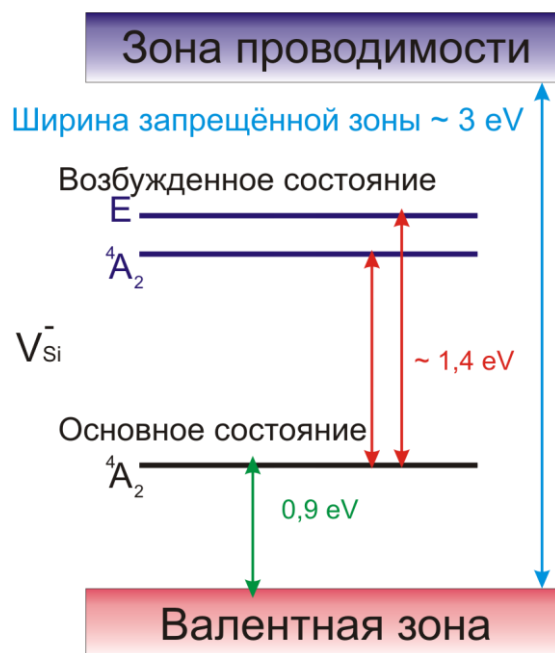


Рисунок 1.5 Схема энергетических уровней для основного и возбужденного состояний вакансии кремния в карбиде кремния [19].

Глава 2.

Описание образцов и методика эксперимента

Введение

В этой главе описаны методы выращивания кристаллов карбида кремния гексагональных (4Н, 6Н) и ромбических (15R) политипов, контроля политипного и примесного состава кристалла методами оптической и рамановской спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Представлены методы введения в эти кристаллы спиновых центров окраски.

Описан принцип работы новых экспериментальных установок по исследованию магнитного резонанса спиновых центров окраски на основе совмещенных оптического конфокального микроскопа с атомно-силовым микроскопом, позволяющих изучать низкие концентрации спинов в субмикронных объемах материала.

2.1 Описание образцов

2.1.1 Выращивание кристаллов карбида кремния с низким содержанием азота

Для успешного создания спиновых центров в карбиде кремния необходимо выращивать кристаллы карбида кремния с низким содержанием фоновых примесей. Для такого роста в лаборатории Мохова Е.Н. в ФТИ им. А.Ф. Иоффе проводилось предварительное изготовление источников с низким содержанием фоновых примесей. Поликристаллические источники синтезировались из полупроводникового кремния и спектрально чистого углерода. В качестве исходного сырья выбирали поликристаллический кремний и спектрально чистый графит в виде порошка. Непосредственно перед синтезом тигель и внутренняя арматура печи обезгаживается при температуре 2200°C и вакууме 10^{-3} торр в

течение 2 часов в установке резистивного нагрева, после чего тигель загружается смесью порошков углерода и кремния в стехиометрическом соотношении.

Для изготовления тигля использовали графит с минимальным содержанием фоновых примесей, такой как Mersen 6516PT. Внутренняя поверхность тигля футеровалась танталовой фольгой с предварительным отжигом в среде аргона при температуре 2100 °С продолжительностью процесса около 30 часов.

Для минимизации натекаания азота из войлочной изоляции и графитовой арматуры в ростовую ячейку во время процесса синтеза порошка и роста кристаллов установлена система продувки инертного газа во время ростового процесса. Данная система выполнена с использованием двух регуляторов расхода газа (РРГ). Один РРГ управляет расходом газа на входе в камеру, второй РРГ регулирует скорость откачки газа. Скорость прокачки газа регулируется в пределах от 0,3-1 л/мин.

После выращивания кристалла карбида кремния проводят механическую обработку и резку на пластины и удаляют загрязнение с поверхности пластин. Далее оценивают концентрацию фоновых примесей методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС). Результаты измерений концентрации основных примесей представлены на Рисунке 2.1. Видно, что концентрация атомарного азота, в кристалле выращенного в атмосфере водорода составляет $7,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Такого типа кристаллы с низкой концентрацией фоновых примесей можно эффективно использовать для создания спиновых центров.

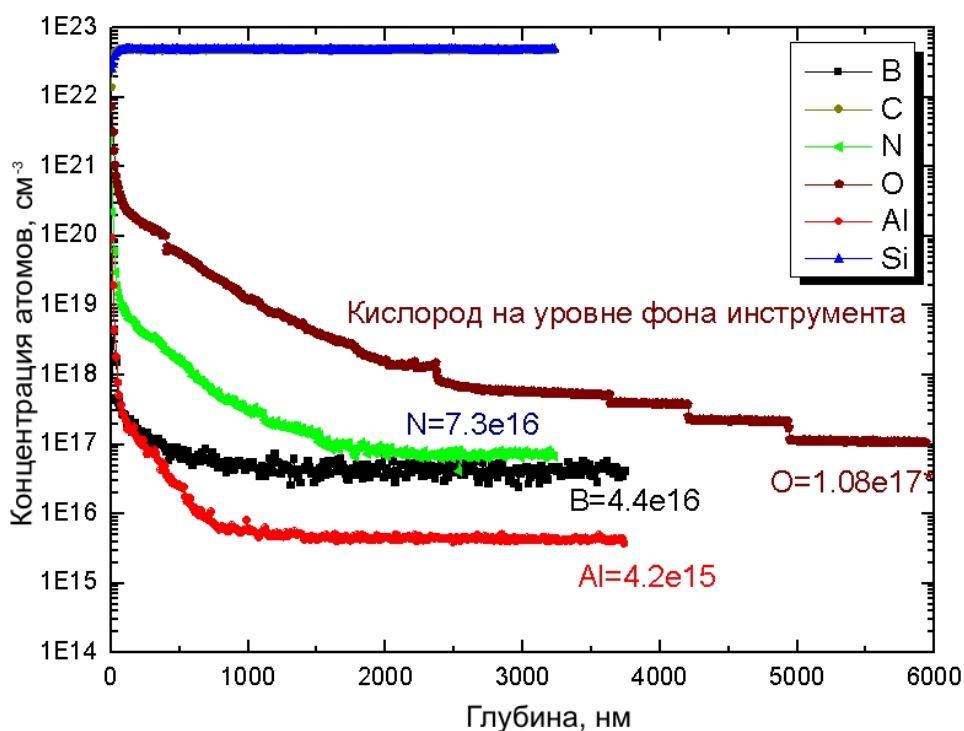


Рисунок 2.1 Концентрация основных примесей в SiC полученных методом ВИМС на установке ЦКП ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

2.1.2 Рост кристаллов редких политипов SiC

Известно более 200 политипов SiC, но большинство из них, в том числе политипы 8H, 10H, относятся к редким политипам. Кристаллы этих политипов выращиваются случайно при спонтанной кристаллизации методами Лели или Ачесона. Вероятность образования редких политипов чрезвычайно низка, значительно менее 1%. В литературе практически отсутствуют сведения об управляемом получении этих политипов.

Политип 15R не относится к редким политипам. Вероятность его образования при росте кристаллов Лели – около 10%. Но промышленное производство кристаллов этого политипа не освоено, хотя имеются отдельные публикации по их выращиванию.

Политипы SiC отличаются не только расположением атомов в направлении [0001]C, но и имеют различные полупроводниковые свойства – ширину

запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок, что позволяет их рассматривать как самостоятельные фазы со специфическими характеристиками.

Например, возможно вырастить политип 4Н на подложках 6Н путем введения в паровую фазу изовалентных примесей (например, Sn). Введение паров олова приводит к стабилизации роста политипа 4Н только в направлении [0001]C. В этом случае оказывается возможным вырастить политип 4Н не только на затравках 4Н, но и на базе других политипов. Оптимальная температура получения 4Н SiC – 2100 °С. При тех же условиях при росте в направлении [0001]Si более вероятно образование зародышей политипов - 15R или 27R SiC.

При введении избыточного кремния (или примесей, обогащающих паровую фазу кремнием, например Ta) растут более кубические политипы, такие как 3С, 8Н, 21R.

В каждом политипе вакансионные спиновые центры обладают разными спиновыми свойствами. Поэтому контроль политипного состава очень важен для получения спиновых центров создания квантовых сенсоров.

2.1.3 Технология получения спиновых центров

Кристаллы карбида кремния с контролируемым политипным составом выращивались в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в лаборатории Мохова Е.Н или произведены компанией Cree (США) (Рисунок 2.2). Спиновые центры вводились в карбид кремния различных политипов путем облучения электронами с разными энергиями от 1 до 2 МэВ. В результате такого облучения происходит создание вакансионных кремниевых центров в SiC. Далее проводится высокотемпературный отжиг в течении 60 минут при температуре 550⁰С, приводящий к возрастанию концентрации спиновых центров. На Рисунке 2.2 справа показан кристалл, который был подвержен облучению электронами с энергией 2 МэВ и дозой 10¹⁸ см⁻³.

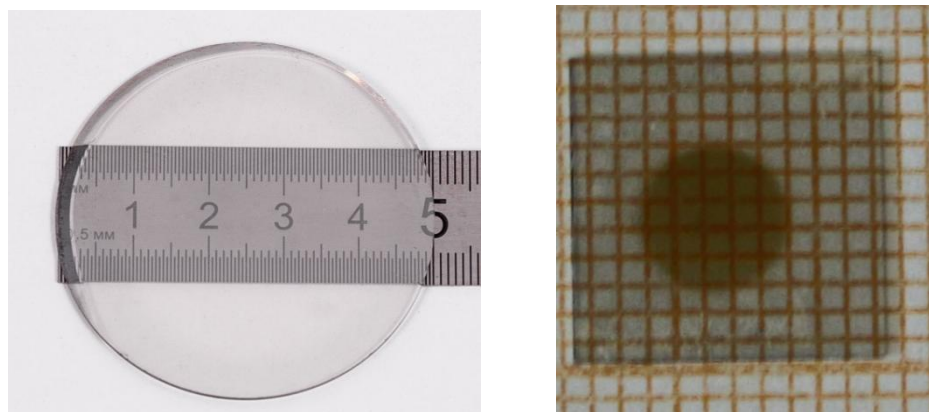


Рисунок 2.2 Слева показан кристалл SiC размером 2 дюйма, полученный методом сублимации в лаб. Мохова Е.Н. ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Справа показан кристалл после облучения электронами с энергией 2 МэВ расположенный на миллиметровой бумаге. На рисунке видно, что диаметр пятна облучения 5 мм и в данной области создается высокая концентрация центров окраски.

2.1.4 Контроль получения спиновых центров и изготовление нанокристаллов

Контроль процесса введения спиновых центров проводился методом фотолюминесценции как при комнатной температуре (грубая характеристика ввиду фонного уширения спектральной линии см. Рисунок 2.3 правая часть), так и при низких температурах. По результатам измерений отбирались образцы карбида кремния, отличающиеся наиболее яркой фотолюминесценцией спиновых центров.

Процесс изготовления нанокристаллов SiC состоит в следующем. Он начинается с роста высококачественного бездефектного материала SiC, с использованием хорошо зарекомендовавшего себя метода сублимации в атмосфере аргона при высокой температуре (2500-2600°C). Рост производился из специально приготовленного исходного чистого поликристаллического порошка SiC, синтезированного из кремниевой и углеродной смеси спектральной чистоты. В качестве подложек использовались графитовые пластины.

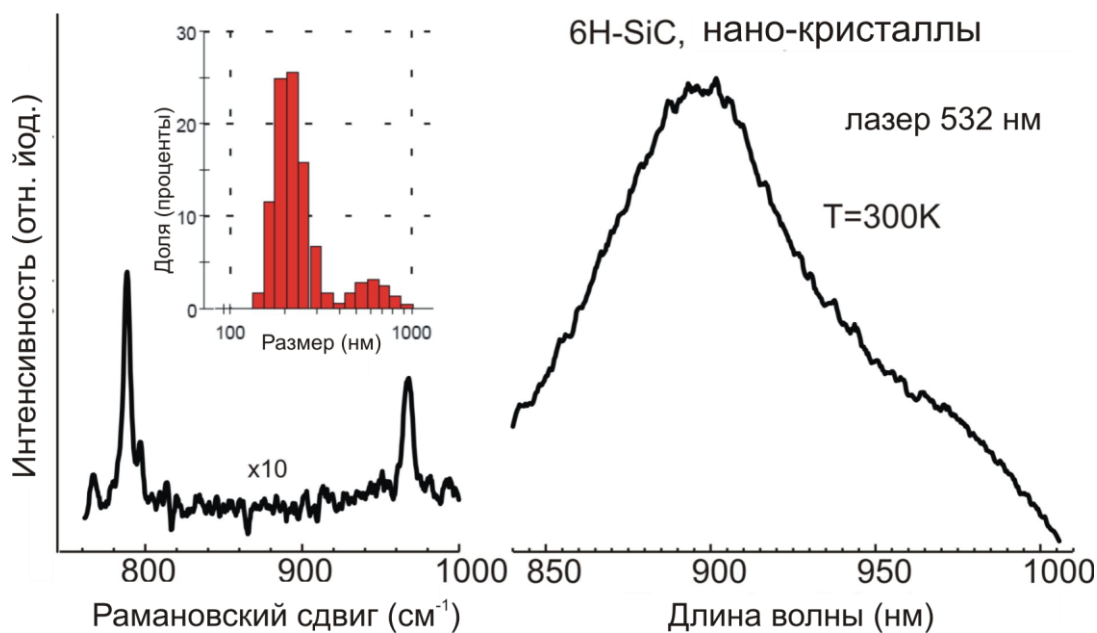


Рисунок 2.3 Оптическая характеристика наночастиц SiC с помощью комбинационного рассеяния света (слева) и фотолюминесценции спиновых центров (справа). На вставке слева приведены данные по распределению наночастиц по размерам.

Конечными продуктами были кристаллы SiC размером в миллиметр политипа 6H. Спиновые центры были созданы путем облучения электронами с энергией 2 МэВ с дозой 10^{18} на 1 см^2 . Было установлено, что после процесса измельчения кристаллическая структура совпадает с исходной политипной модификацией. Для контроля нанокристаллов был измерен спектр комбинационного рассеяния (показан на Рисунке 2.3). Полосы комбинационного рассеяния представляют собой характерные спектральные отпечатки комбинационного рассеяния света политипа 6H. Для контроля размеров частиц после измельчения проводились АСМ измерения (результаты измерения в виде гистограммы приведены на вставке Рисунка 2.3).

2.2 Устройство экспериментальной установки

Спектрометр ОДМР включает в себя лазер накачки, излучающий свет в инфракрасном (ИК) диапазоне, который через разветвитель луча в виде

полупрозрачного зеркала и объектива фокусирует лазерный луч на исследуемый кристалл карбида кремния. В объеме, выделяемом лазером, происходит измерение фотолюминесценции (ФЛ) активных спиновых центров с помощью фотодетектора. Интегральный сигнал ФЛ регистрируется с помощью фотодиода и синхронного детектора. На синхронный детектор подается опорная частота от низкочастотного (НЧ) генератора. Частота низкочастотного генератора может использоваться для модуляции:

- высокочастотного генератора накачки (регистрация ОДМР);
- высокочастотного генератора зондирования (регистрация ОДМР в режиме "выжигания" провалов);
- магнитного поля (регистрация ОДМР, АПУ) .

Подача ВЧ мощности на кристалл карбида кремния индуцирует переходы между уровнями спиновых центров в оптически выделенном объеме. При использовании метода выжигания провалов подается ВЧ мощность от двух ВЧ генераторов: зондирующего ВЧ генератора (частота которого $f(\text{зонд})$ может изменяться в пределах линии оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР)) и от ВЧ генератора накачки с постоянной частотой $f(\text{н})$ (находящейся в пределах линии ОДМР и которая используется для выжигания узких провалов в неоднородно-уширенном сигнале ОДМР). При подаче накачки образуются сателлиты сигнала на других частотах $f(\text{с})$, возникающих при расщеплении спиновых уровней в магнитном поле. Возможно использование пяти различных вариантов для проведения экспериментов:

- НЧ амплитудная модуляция мощности ВЧ генератора накачки;
- НЧ амплитудная модуляция мощности ВЧ генератора зондирования;
- НЧ модуляция значения частоты ВЧ генератора накачки;
- НЧ модуляция значения частоты ВЧ генератора зондирования;
- НЧ амплитудная модуляция магнитного поля.

В экспериментальной установке предусмотрена возможность подачи магнитного поля смещения и развертки. Данная экспериментальная установка изготовлена на базе сканирующего конфокального микроскопа, что позволяет

осуществлять возвратно-поступательное перемещение в двух взаимно перпендикулярных направлениях под действием управляющих напряжений стола с пьезоэлементом, на котором исследуемый образец. Сканирование по третьему направлению осуществляется путем возвратно-поступательного перемещения объектива. Всеми элементами экспериментальной установки управляет контроллер и программно-аппаратный блок управления в виде компьютера со специальным программным обеспечением.

На Рисунке 2.4 приведена схема работы ОДМР спектрометра, где: 1-лазер накачки (например, 785 нм или 808 нм); 2 – разветвитель луча; 3-объектив с возможностью поступательного движения при настройке и однокоординатным пьезоэлементом; 4-активный материал в виде кристалла карбида кремния SiC; 5-стол с пьезоэлементом; 6-ВЧ генератор зондирования; 7-ВЧ генератор накачки; 8-система подачи ВЧ мощности в виде витка или катушки; 9-фильтр, отсекающий возбуждающий свет; 10-фотодетектор; 11-генератор низкой частоты; 12-синхронный детектор; 13-компьютер; 14-блок питания электромагнита смещения; 15-исследуемый образец, например, в виде пленки, нанесенной на активный материал в виде карбида кремния или сам карбид кремния для регистрации спектров ОДМР спиновых центров; 16- соленоид для подачи магнитного поля смещения.

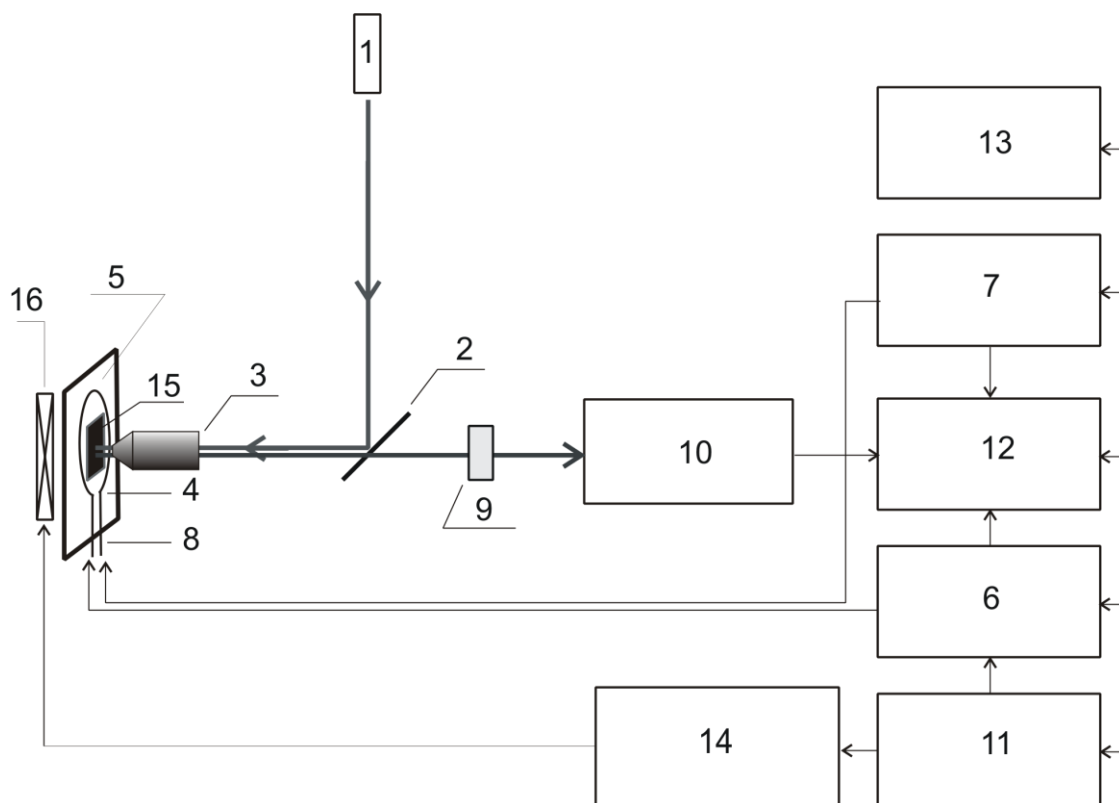


Рисунок 2.4 Схема ОДМР спектрометра.

Например, для регистрации спектров антипересечения уровней (АПУ) необходимо наличие стационарного магнитного поля, приводящего к зеемановскому расщеплению энергетических уровней в области антипересечения, в которых происходят переходы между спиновыми подуровнями. В спектрометре для оптической регистрации АПУ, кроме магнитной системы, создающей стационарное магнитное поле, используется также оптическая схема регистрации интенсивности или поляризации люминесценции. Для возбуждения спиновых центров используется лазер с длиной волны 808 нм. Фотолюминесценция (ФЛ) спиновых центров находится в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне. Диапазон регистрации выбирается с помощью оптического фильтра диапазон 850-950 нм и детектируется с использованием кремниевого фотодиода. Известно, что интенсивность ФЛ зависит от спинового состояния спиновых центров: V_2, V_3, V_4 . Лазерный луч фокусируется на образец с использованием оптического 20-ти кратного объектива с $N. A. = 0,3$, эффективного для ближнего ИК. Сбор ФЛ происходит по тому же оптическому каналу. Номинальный объем

возбуждения составляет 330 мкм^3 . Статическое магнитное поле B_z может быть приложено как вдоль выделенного направления, так и в произвольном направлении с использованием трехкоординатной катушки в сочетании с постоянным магнитом. Осуществляется модуляция магнитного поля по выделенному направлению $B_{\text{mod}} \cos \omega t$ на частоте синхронного детектирования ФЛ. Направление и точность поля калибруются с использованием 3-х координатного датчика Холла. На Рисунке 2.5 приведена схема эксперимента для регистрации АПУ в карбиде кремния.

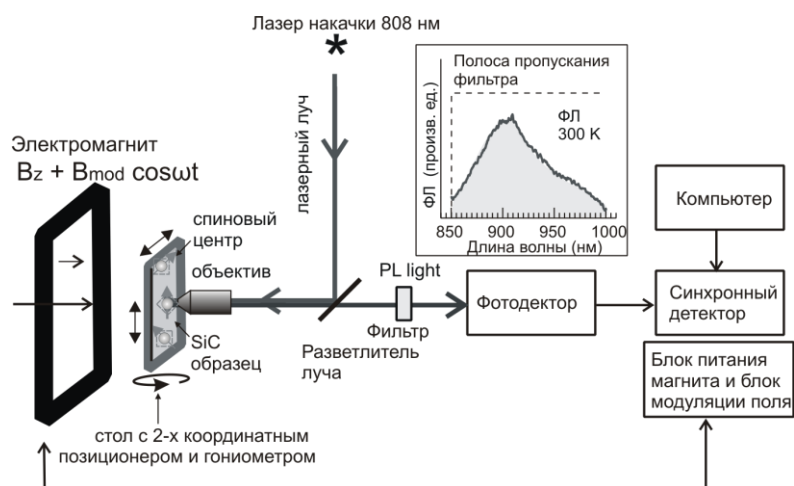


Рисунок 2.5 Схема эксперимента для регистрации АПУ. Регистрация сигнала АПУ происходит интегрально по полосе ФЛ, показанной на вставке с помощью кремниевого фотодетектора. Сигнал с детектора подается на синхронный детектор, который обрабатывает его на частоте модуляции магнитного поля $B_{\text{mod}} \cos \omega t$. Для записи ориентационных зависимостей и получения карт распределения сигналов интенсивности ФЛ и ее изменения предметный стол оборудован гониометром и плоскостным позиционером.

2.2.1 Конфокально-зондовый спектрометр магнитного резонанса для создания зондовых датчиков на базе спиновых центров в карбиде кремния

Метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), совмещенный с конфокальной оптической и зондовой микроскопией, открывает новые возможности исследования структуры и свойств живых и неживых объектов по отклику спиновых центров в карбиде кремния на слабые вариации магнитных полей и температур.

Перед разработчиками современной научной приборной базы стоит задача по изучению пространственного распределения магнитных, электрических, температурных полей, оптических свойств с микронным и субмикронным разрешением. Такие измерения становятся возможными с использованием квантовых сенсоров на основе спиновых центров окраски в нанокристаллах карбида кремния.

Развитие методов диагностики распределений магнитных и температурных полей с нанометровым пространственным разрешением актуально в исследованиях конденсированных сред, в том числе и биологических систем. Например, это проявляется во взаимодействии с парамагнитными центрами в алмазе [20], нейрон при возбуждении создает вокруг себя меняющиеся электрические и магнитные поля, - все это можно регистрировать по изменению сигнала ОДМР в спиновой метке [21].

Нанометровое пространственное разрешение обеспечивается методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Атомно силовой микроскоп (АСМ) основан на силовом

взаимодействии между зондом и поверхностью [22]. В нем используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью [23].

Чувствительность СЗМ к магнитному полю и температуре образца все ещё недостаточно высока и для регистрации слабых градиентов магнитных полей и температур. Поэтому есть потребность в новых типах сенсоров, в том числе и на основе метода ОДМР, совмещённого с методом СЗМ. С помощью такой комбинации становится возможно детектировать магнитные поля с чувствительностью ~ 100 нТл, что открывает доступ к информации о наличии неспаренных электронных спинов (радикалов, оборванных связей, парамагнитных примесей и т.д.) в изучаемых объектах.

В основе работы датчиков на основе вакансионных спиновых центров окраски в SiC лежит природный механизм выстраивания населенностей уровней. Осуществлять изменение этих населенностей можно: воздействуя резонансным радиочастотным излучением (ОДМР); создавая условия, которые приводят к антипересечению уровней (АПУ) или кросс-резонансу (КР). Изменение населенностей оказывает сильное воздействие на интенсивность фотолюминесценции (ФЛ). Изменения в локальном поле в области нахождения спиновых центров регистрируются оптическим методом по изменению ФЛ, в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне.

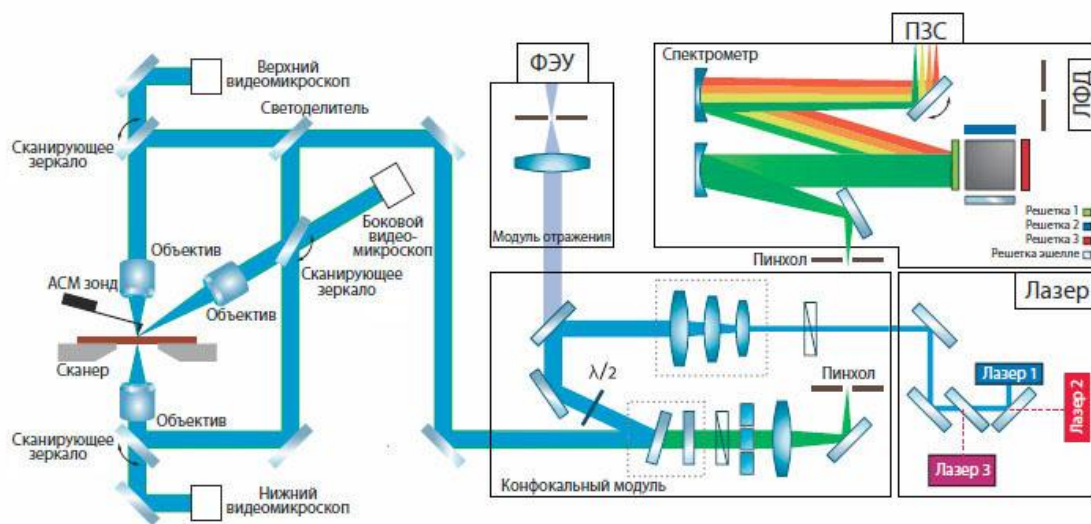


Рисунок 2.6 Схема промышленного спектрометра компании НТ-МДТ Спектрум Инструментс, применяемого для регистрации ОДМР и АПУ с использованием наночастиц.

Сенсоры на основе микро- или нанокристаллов SiC с ансамблем высоко локализованных спиновых центров окраски, помещенные на зонд атомно-силового микроскопа, могут быть размещены в непосредственной близости от внешних источников магнитного поля. Для исследований использовался радиоспектроскопический комплекс, включающий сканирующий спектрометр магнитного резонанса, созданный с использованием совмещенного АСМ и конфокального микроскопов компании НТ-МДТ Спектрум Инструментс. Схема спектрометра без использования ОДМР приведена на Рисунке 2.6. В качестве реализации метода массив спиновых центров окраски (вплоть до одиночного центра) вводится в наноразмерный кристалл SiC, закрепленный на острие зонда, который можно приблизить к источнику магнитного поля или к изучаемому объекту на расстояние в несколько нанометров. На Рисунке 2.7 приведена схема эксперимента с использованием конфокальной оптики. Показана радиочастотная антенна, по которой может подаваться РЧ поле для регистрации ОДМР. Схематично показан образец, в котором можно регистрировать распределение градиента магнитного поля. Стрелками отмечены спины находящиеся в кристалле

SiC. На рисунке схематично показано, что в области оптического возбуждения спины выстраиваются. На Рисунке 2.8 приведена схема эксперимента с использованием конфокальной оптики совмещенной с АСМ зондом. Показана упрощенная схема для регистрации изменения ФЛ спиновых центров.

На Рисунке 2.9 продемонстрирована манипуляция и захват на кончик зонда нано-чешуйки SiC. В ряду показаны АСМ изображения агломерата SiC (Рисунок 2.9 а) чешуек на Si подложке: (а) до манипуляции, (b) в ходе манипуляции и (с) после закрепления на острие зонда.

С помощью такого модифицированного АСМ зонда становится возможным проводить измерения магнитных и/или температурных полей с помощью магнитно-резонансных методов. Оптическое возбуждение ФЛ может осуществляться по разным схемам в зависимости от конструкции микроскопа. Важным достоинством метода является возможность использования одного и того же ансамбля спиновых центров для регистрации магнитных и температурных полей, при этом, в отличие от NV центров в алмазе, для этого используются разные состояния спиновых центров.

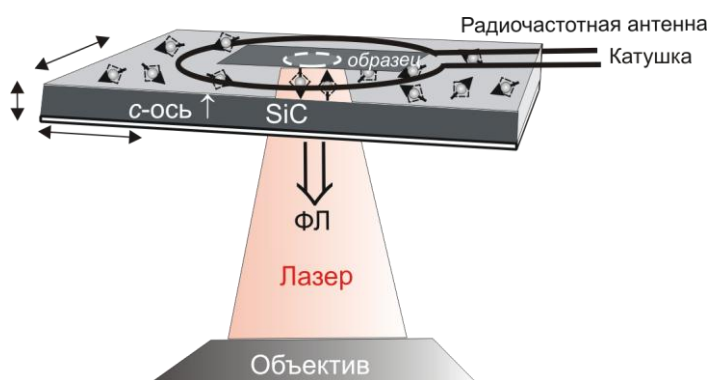


Рисунок 2.7 Схема эксперимента с использованием конфокальной системы.

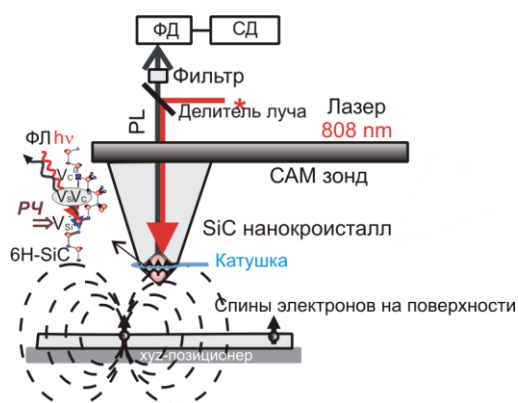


Рисунок 2.8 Схема эксперимента с использованием конфокальной системы совмещенной с АСМ.

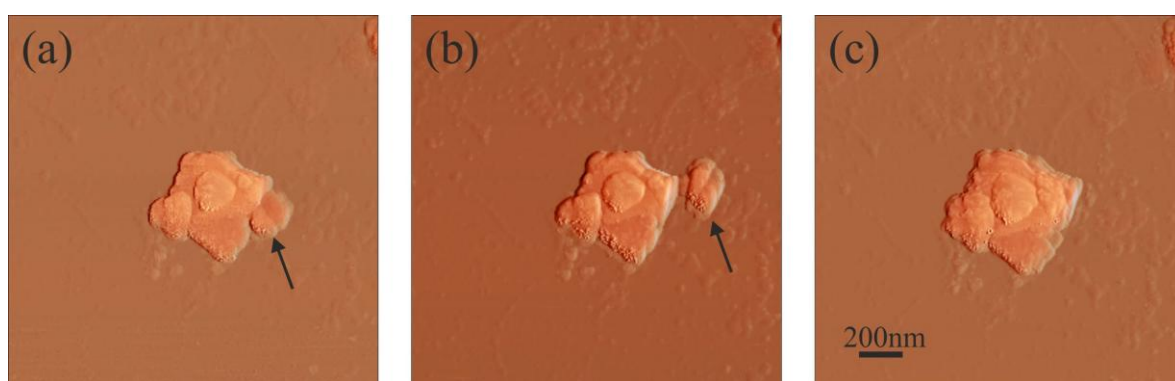


Рис. 2.9 Манипуляция и захват на кончик зонда nano-чешуйки SiC указанной стрелкой. На рисунке показано АСМ изображение агломерата SiC чешуек на Si подложке: слева направо: до манипуляции (a), в ходе манипуляции (b), после закрепления в результате манипуляции (c). Масштаб для всех трех изображений приведен снизу на (c).

В данном разделе приведен пример используемого в работе сканирующего устройства. Кратко описаны экспериментальные методы и приведены экспериментальные схемы. Ансамбли спиновых центров, помещенные на острие кантилевера атомного силового микроскопа, могут служить в качестве чувствительных сенсоров градиента магнитных полей и температуры.

Глава 3

Оптически детектируемы магнитный резонанс (ОДМР) спиновых центров окраски в SiC

Введение

Возможности высокотемпературных оптических спиновых манипуляций, как на спиновых ансамблях, так и на одиночных спинах, продемонстрированные на спиновых центрах окраски в алмазе [5, 24, 14] и карбиде кремния (SiC) [14, 25-30], открыли новую эру в применении спиновых явлений, как в фундаментальной науке, так и в прикладных исследованиях [31-33]. Снято температурное ограничение в проведении квантовых операций в живых системах, включая сети нейронов, поскольку все эти явления происходят при комнатной температуре и выше.

Спиновые манипуляции осуществлялись с использованием методов оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) [31-33,34], антипересечения уровней и с помощью представленных в этой главе новых методов: совмещение сигнала ОДМР с сигналом антипересечения уровней; ОДМР с выжиганием провалов в неоднородно уширенной линии магнитного резонанса регистрируемой оптически; эффектов кросс - релаксации в системе спиновых центров. Упомянутые новые методы позволили значительно уменьшить ширину линий оптического отклика при синхронном детектировании и тем самым существенно повысить чувствительность измерений. Эти эффекты также перспективны при разработке аппаратного обеспечения (кубитов, кудитов) для квантовых вычислений в условиях окружающей среды.

В основе возможности спиновых манипуляций лежит природный механизм выстраивания населенностей на спиновых уровнях центров окраски в SiC, представляющих собой комбинацию вакансий, под действием оптического возбуждения. Изменения этих населенностей в результате воздействия резонансного радиочастотного излучения в ОДМР, либо в силу физических явлений, таких как антипересечение уровней или кросс- релаксация, оказывают

сильное воздействие на интенсивность фотолюминесценции (ФЛ). Изменения в локальном поле в области нахождения спиновых центров регистрируются оптическим методом по изменению фотолюминесценции $\Delta\text{ФЛ}$ в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, важной особенностью данного диапазона является полоса прозрачности живой материи.

3.1 Исследование спиновых центров в различных поли типах SiC методом ОДМР

На Рисунке 3.1 показаны сигналы ОДМР и антипересечения уровней в кристаллах 6H-SiC и 15R-SiC, зарегистрированные при 310 К по изменению ФЛ спиновых центров в ближнем ИК-диапазоне. Наблюдаемые сигналы описываются спиновым гамильтонианом

$$H = g\mu_B \mathbf{S}_z B + D[\mathbf{S}_z^2 - 1/3S(S + 1)],$$

где B – постоянное магнитное поле, \mathbf{S}_z – оператор проекции электронного спина $S = 3/2$ на направление внешнего магнитного поля; $g = 2,002$ – электронный g -фактор; μ_B – магнетон Бора, D – параметр расщепления тонкой структуры спинового центра в аксиальном кристаллическом поле в SiC.

На спектре ОДМР (см. Рисунок 3.1) мы регистрируем изменение ФЛ спиновых центров V1, V3, V2 в монокристалле 6H-SiC и V2, V4, V3 в монокристалле 15R-SiC при развертке постоянного радиочастотного поля модулированного по амплитуде. При подаче слабого магнитного поля, направленного вдоль c -оси кристаллов SiC, мы регистрируем эффект Зеемана, описываемый формулой (1). Расчет схемы энергетических уровней спиновых центров показан на вставке Рисунка 3.1, где стрелками обозначены наблюдаемые ОДМР переходы. В спектре ОДМР мы также наблюдаем линии, связанные со сверхтонким взаимодействием спиновых центров с изотопом Si-29.

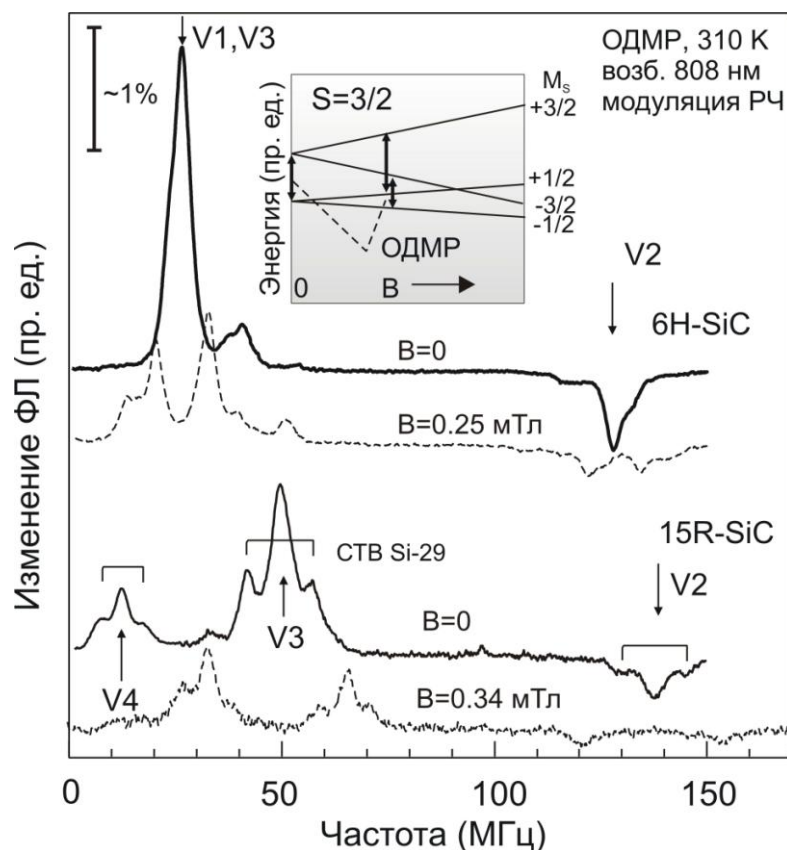


Рисунок 3.1 Спектры ОДМР спиновых центров V1, V3, V2 в монокристалле 6H-SiC и V2, V4, V3 в монокристалле 15R-SiC, зарегистрированные при 310 К.

Сплошные линии показывают спектр ОДМР в нулевом магнитном поле.

Пунктирные линии показывают спектр ОДМР в слабом магнитном поле смещения, направленном вдоль с-оси. На вставке показана схема энергетических уровней спиновых центров и стрелками обозначены наблюдаемые ОДМР переходы. На нижнем спектре также показаны положения линий связанных со сверхтонким взаимодействием с изотопом Si-29.

По экспериментальным данным, полученным с помощью метода ОДМР, вычислены данные для расщепления в нулевом поле при комнатной температуре для спиновых центров V1, V2, V3 и V4 (эти обозначения соответствуют идентификации нуль-фононных линий фотолюминесценции [34]). Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Расщепление в нулевом поле при комнатной температуре для семейства спиновых центров V1, V2, V3 и V4 с $S = 3/2$ в кристаллических решетках 6H-SiC и 15R-SiC.

Политип	6H-SiC			15R-SiC		
Наименовани	V1	V2	V3	V2	V3	V4
$\Delta\nu=2 D $ MHz	27	128	27	139	11	50

3.2 Диагностика локального политипного состава с использованием метода ОДМР

Особенностью SiC является наличие различных политипов, среди которых наиболее востребованы гексагональные политипы 4H и 6H, ромбический политип 15R. Существует более 250 структурных модификаций SiC, и хотя все политипы SiC состоят из 50% кремния и 50% атомов углерода, каждый политип имеет свои особенности. В процессе роста кристаллов определенного политипа, как правило, образуются включения микронных и субмикронных размеров других политипов, контроль над которыми представляет собой важную технологическую проблему. В зависимости от политипа, свойства спиновых центров окраски будут уникальными и, более того, даже в одном политипе центр может находиться в разных неэквивалентных положениях решетки.

Монокристаллы 15R-SiC с низкой концентрацией азота ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) выращивались сублимационным методом физического переноса паров. Спиновые центры со спином $S=3/2$ были введены при облучении кристалла электронами с энергией 1,4 МэВ, плотность 10^{18} см^{-2} . Возбуждение в область фотонного поглощения данных центров проводилось с помощью лазера с длиной волны 808 нм с мощностью нескольких сотен мВт, а фотолюминесценция (ФЛ) регистрировалась в спектральном диапазоне от 850 до 1000 нм. Для уменьшения объема детектирования до примерно 1 мк^3 использовался сканирующий

конфокальный микроскоп компании NT-MDT Spectrum Instruments. Для концентрации спиновых центров около 10^{16} - 10^{17} см^{-3} , которая использовалась в наших экспериментах, в объеме ~ 1 мк^3 имеется около 10^4 - 10^5 центров.

Рамановское рассеяние, являющееся важным методом диагностики политипического состава SiC, характеризует политипную композицию в области сфокусированного лазерного излучения. Использование конфокального микроскопа позволяет уменьшить размер пятна возбуждения на половину длины волны возбуждающего света, и в этой области диагностируется средняя политипическая композиция. Спиновые центры с атомным размером чувствительны к политипной композиции в пределах нескольких постоянных решетки, т.е. эффективное разрешение значительно увеличивается в десять раз. Также важно, чтобы измеренные значения расщепления в нулевом поле Δv характеризовались набором разных частот, свойственных определенному политипу, которые легко разделяются во время измерений.

На Рисунке 3.2 (а) показаны спектры оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), зарегистрированные по изменению интенсивности ФЛ спиновых центров при температуре 310 К в кристалле 15R-SiC. Кристалл имеет форму пластины с плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси c , ФЛ возбуждался сфокусированным лазерным лучом в двух точках, изолированных в сканирующем конфокальном микроскопе с возбуждаемым объемом около 1 мкм^3 (см. верхний левый угол вставка Рисунка 3.2). В точке 1 можно видеть, что сигналы ОДМР, характерные только для политипа 15R-SiC, а в точке 2 наряду с этими сигналами видны линии ОДМР для политипа 6H-SiC (см. Таблицу 1). Как будет показано ниже, в этих точках наблюдались сигналы комбинационного рассеяния только политипа 15R-SiC. Таким образом, предложен метод диагностики политипной композиции на микронном и субмикронном уровнях. Этот метод более информативен, чем существующие методы. Небольшие расщепления каждой линии порядка МГц обусловлены нескомпенсированным внешним магнитным полем Земли и окружающих объектов, но эти расщепления не влияют на идентификацию политипов.

Дополнительные возможности для увеличения разрешения сигналов ОДМР из разных политипов обнаруживаются при приложении магнитного поля. В этом случае по спектру ОДМР можно однозначно идентифицировать политип. На вставке на Рисунок 3.2 (а) показана условная схема уровней энергии для спинового центра с переходами ОДМР в нулевом и произвольном магнитном поле и уровень антипересечения спиновых уровней (АПУ).

Наряду с ОДМР, политипическая композиция может быть диагностирована с помощью эффекта антипересечения спиновых подуровней (АПУ) в магнитном поле из-за резкого изменения фотолюминесценции в точках АПУ. В этом случае нет необходимости использовать радиочастоту, то есть выполняется полностью оптический контроль политипического состава карбида кремния. Соответствующие магнитные поля для точек АПУ $M_S = -3/2$ и $M_S = +1/2$ спиновых уровней составляют $B_{\text{АПУ}} = D/g\mu_B$.

На Рисунке 3.2 (б) показаны сигналы антипересечений, зарегистрированные при 310 К от изменения интенсивности фотолюминесценции (ДФЛ) в области антипересечения уровней (АПУ), с использованием модуляции магнитного поля с амплитудой $\sim 0,05$ мТл и частотой 1 кГц в том же кристалле, что и на Рисунок 3.2 (а) в точке 1. Радиочастота не применялась. Пунктирная линия на Рисунке 3.2 (а) и (б) иллюстрирует сигналы ОДМР и АПУ, записанные двумя способами в тех же условиях, где дополнительная линия появляется вблизи сигнала V4 в политипе 15R-SiC.

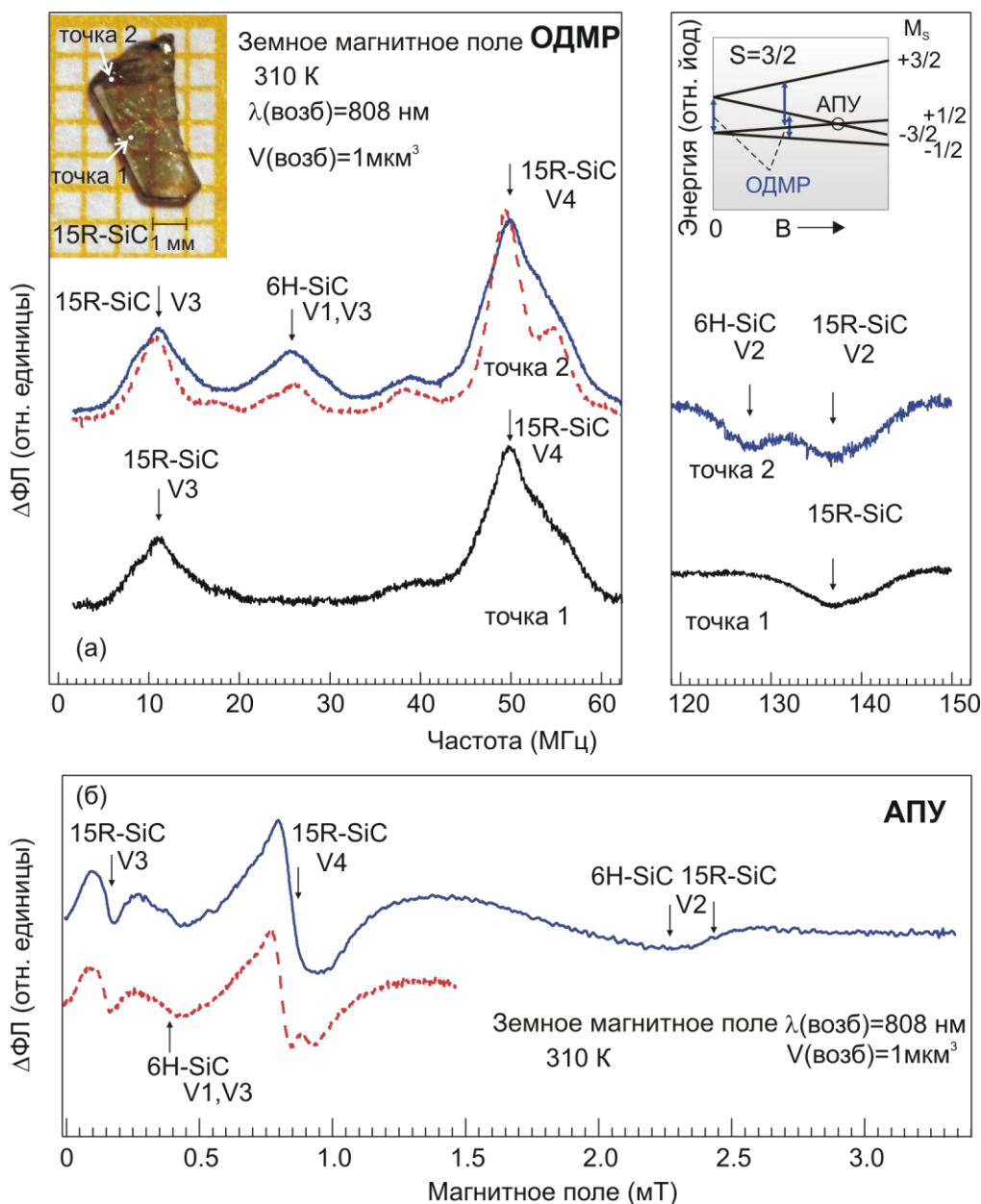


Рисунок 3.2 Спектры ОДМР (а) и АПУ (б) зарегистрированные при изменении интенсивности фотолюминесценции ($\Delta\text{ФЛ}$) спиновых центров при температуре 310 К в кристалле политипа 15R-SiC в виде пластины (см. вставку слева вверху), в двух точках с конфокальным объемом $\sim 1 \text{ мкм}^3$. (а) В точке 1 видны только сигналы, принадлежащие спиновым центрам в политипе 15R-SiC, тогда как в точке 2 вместе с сигналами от 15R-SiC наблюдаются линии, присущие спиновым центрам в 6H-SiC. Сверху справа на вставке (а) показана условная схема энергетических уровней для спиновых центров с переходами ОДМР в нулевом и произвольном магнитном поле и положение АПУ спиновых уровней.

На рисунке 3.3 показан спектр комбинационного рассеяния, записанный в точке 2 кристалла 15R-SiC при 300 К, точно такой же спектр регистрировался в точке 1 (не показан). Спектр комбинационного рассеяния, записанный в кристалле 6H-SiC при 300 К, показан для сравнения пунктирными линиями. Видно, что политип 6H-SiC не появляется в спектрах комбинационного рассеяния в точке 2. Рассмотренный метод более эффективен для контроля микронных и субмикронных областей с другим политипом, то есть для локального политипического контроля карбида кремния при комнатной температуре. Такой контроль может быть выполнен путем регистрации линий нуль-фононной фотолюминесценции соответствующих спиновых центров при низких температурах, при которых нуль-фононные линии будут достаточно узкими, чтобы обеспечить их спектральное разрешение для спиновых центров в разных политипах.

В настоящем разделе описан пример диагностики одного кристалла 15R-SiC, продемонстрированы возможности нового диагностического метода для определения включений другого политипа 6H-SiC.

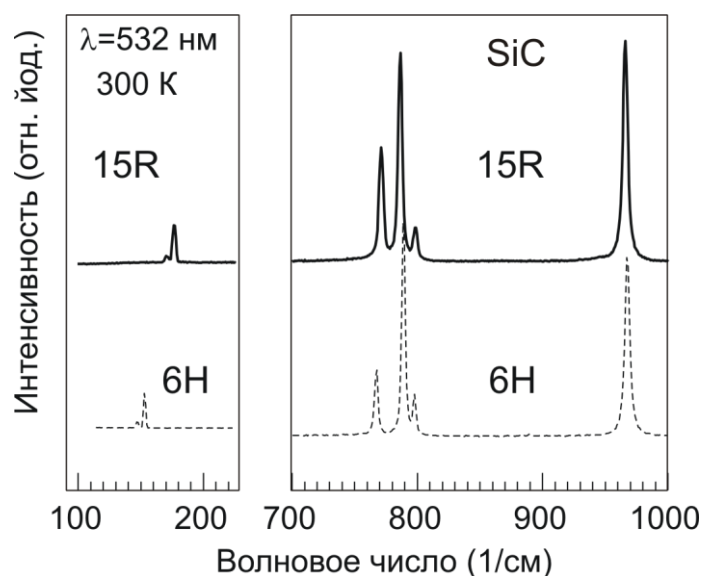


Рисунок 3.3 Сверху показан спектр комбинационного рассеяния, записанный в точке 1 и 2 кристалла 15R-SiC при 300 К. Спектр комбинационного рассеяния, записанный в другом кристалле политипа 6H-SiC при 300 К, показан для сравнения пунктирными линиями.

3.3 Выжигание провалов в ОДМР спектрах спиновых центров окраски

Был обнаружен эффект выжигания провалов в линиях ОДМР спиновых центров в SiC при приложении двух радиочастот (РЧ) одновременно при комнатной температуре. На основе этого эффекта разработаны новые методы измерения магнитных полей, которые продемонстрированы на Рисунке 3.4. Эти методы позволили значительно уменьшить ширины линий оптического отклика при синхронном детектировании и тем самым существенно повысить чувствительность измерений. На Рисунке 3.4 (а) приведены результаты выжигания провалов в неоднородно уширенной линии ОДМР в кристалле 15R-SiC при комнатной температуре для двух частот накачки $f(n)$, обозначенных на рисунке; вверху показаны уровни спиновых центров. РЧ накачка на частоте $f(n)$ насыщает спиновый переход $M_S=-1/2 \leftrightarrow M_S=-3/2$ с одним конкретным D. Из-за спиновой релаксации он воздействует на переход $M_S=+1/2 \leftrightarrow M_S=+3/2$ с тем же D. Следовательно, спутник должен появиться при $f(c1)=f(n)+2\gamma B$. Если неоднородное уширение больше зеемановского расщепления, то та же накачка также насыщает переход $M_S=+1/2 \leftrightarrow M_S=+3/2$, но с другим D. Соответственно, он влияет на переход $(M_S=-1/2 \leftrightarrow M_S=-3/2)$, а другой спутник появляется при $f(c2)=f(n)-2\gamma B$. Таким образом, коэффициент для линейной зависимости от магнитного поля равен 2γ , то есть в два раза выше по сравнению с использованием стандартного ОДМР, где соответствующий коэффициент равен γ . Оба спутника могут использоваться для измерения магнитного поля (на Рисунок 3.4 (а) видны только высокочастотные спутники), причем расстояние между ними $f(c1) - f(c2) = 4\gamma B$, то есть коэффициент для линейной зависимости от магнитного поля повышается еще в два раза и равен 4γ . Таким образом, для измерения магнитного поля измеряются частоты спутников, зависящие от расщепления зеемановских уровней для основного состояния $S=3/2$. По разности частот между ними измеряется величина магнитного поля, в точке выбираемой с помощью сфокусированного лазера.

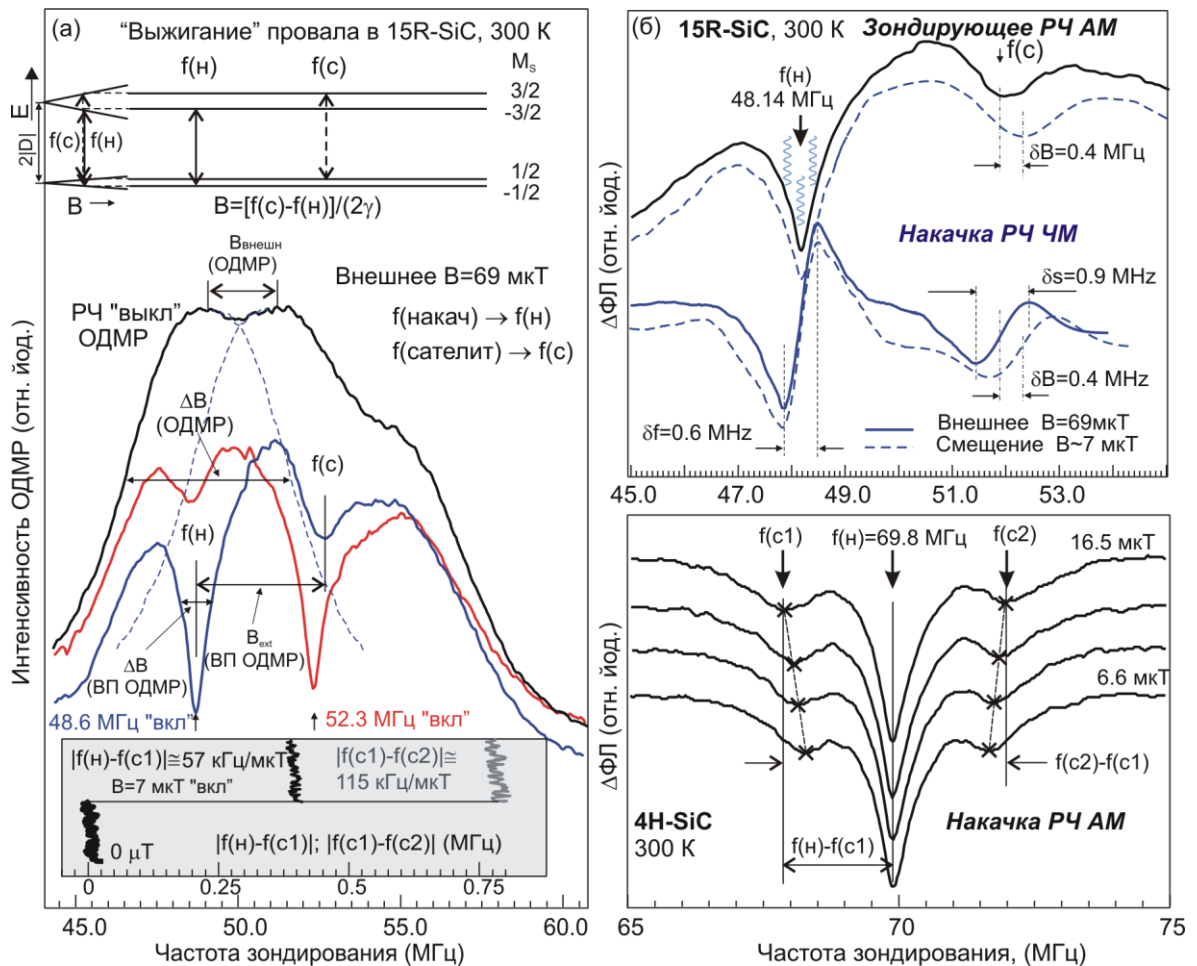


Рисунок 3.4 (а) Демонстрация выжигания провалов в неоднородно уширенной линии ОДМР в кристалле 15R-SiC при комнатной температуре, сверху показаны уровни спиновых центров, поясняющие принцип выжигания провалов; (вставка) зависимости разности частот провалов при ступенчатом изменении внешнего магнитного поля. (б, верх) Две модуляционные схемы регистрации выжигаемых провалов с модуляцией зондирующей частоты. Пунктиром обозначены измерения при подаче дополнительного поля. (б, низ) Пример третьей модуляционной схемы с модуляцией частоты накачки и регистрацией двух спутников в кристалле 4H-SiC.

На Рисунке 3.4 (б, верх) показаны в увеличенном масштабе две схемы регистрации по изменению интенсивности ФЛ с применением синхронного детектирования: (i) мощность РЧ зондирования модулируется на низкой частоте, прикладывается постоянная РЧ накачки, $f(h) = 48.14$ МГц, (ii) частота РЧ зондирования модулируется на низкой частоте, прикладывается постоянная РЧ

накачки; там же приведена частота сателлита $f(c)$, которая соответствует некомпенсированному внешнему магнитному полю 69 мкТл. Для обеих схем регистрации показаны спектры, зарегистрированные с подачей дополнительного внешнего магнитного поля 7 мкТл (пунктир), где виден сдвиг частоты сателлитов. Частотная модуляция позволяет получить сигнал в виде производной, что упрощает схему регистрации и повышает точность измерений сдвига линии в магнитном поле. Внизу, на Рисунке 3.4 (б) приведены измерения, проведенные при 300 К на спиновых центрах V2 в кристалле 4H-SiC с использованием схемы регистрации с модуляцией мощности РЧ на частоте накачки. В этом случае видны оба сателлита, что позволяет вычислять магнитное поле по двум возможностям $|f(n)-f(c1)|$ и $|f(c2)-f(c1)|$.

На вставке Рисунок 3.4 (а) представлены зависимости разности частот $|f(n)-f(c1)|$ и $|f(c2)-f(c1)|$, которые используются для определения локального магнитного поля в объеме, возбуждаемом сфокусированным лазерным лучом, при ступенчатом изменении внешнего магнитного поля на 7 мкТл. Чувствительность при определении изменения магнитного поля $\sim 1 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$.

Следует отметить, что возможность когерентного управления спинами на двух частотах при комнатной температуре для системы с $S=3/2$, которую можно рассматривать как двойной кубит или кудит, перспективна при разработке аппаратного обеспечения для квантовых вычислений. Более того, возможность перевести выстраивание населенностей спиновых уровней в поляризацию должна привести к ядерной поляризации, что сейчас рассматривается как спиновая память при квантовых вычислениях.

Мониторинг изменения частоты ОДМР обнаруживает магнитное поле, создаваемое, например, оборванными связями на поверхности или поля, создаваемые ферромагнитными наноструктурами. Возможна также экспериментальная реализация на основе сканирующего ближнепольного оптического микроскопа, нанокристалл SiC может быть прикреплен непосредственно на конце изогнутого и конусного оптического волокна. В этом случае используется уникальное свойство ФЛ и ее возбуждения в SiC, когда

длины волн для возбуждения и регистрации ФЛ этих центров лежат в полосе прозрачности волоконной оптики и биологических объектов.

3.4 Выжигание провалов для управления спиновым кудитом

Квантовый бит или кубит - это двухуровневая система, которая создает основу для квантовых вычислений, моделирования, связи и генераций запутанных состояний [35]. Квантовые состояния более высокой размерности, т. е. кутрит ($N=3$) и особенно кудит ($N = 4$ и больше), имеют существенные преимущества. В частности, они могут обеспечить шумозащищенную квантовую криптографию [36], упростить квантовую логику [37] и улучшить квантовую метрологию [38]. На основе фотонных микросхем [39] и сверхпроводящих схем [40] уже реализованы устройства, работающие по квантовым алгоритмам. Тем не менее, по-прежнему условия работы данных устройств требуют сверхнизких температур, и при комнатной температуре практически отсутствуют системы с большими временами когерентности и высоким спектральным разрешением. В этом отношении весьма интересны центры вакансий кремния в карбиде кремния (SiC) со спином $S = 3/2$ [31], но до сих пор они рассматривались как каноническая система кубитов [41, 42]. В данной главе применяется двухчастотный протокол для возбуждения и считывания нескольких спиновых пакетов кудита в ансамбле спиновых центров в SiC при комнатных температурах. Их спектральная ширина примерно на порядок меньше, чем неоднородное уширение ОДМР линии. Применяя интерферометрию Рамсея к этим спиновым пакетам, мы получаем спектральную селективность 600 кГц и спектральное разрешение 30 кГц. В качестве одного из применений получаемого результата - это возможность повышения чувствительности для магнитометрии.

Спиновый центр в SiC находящиеся в разном изотопном окружении представляют несколько спиновых пакетов, которые могут быть селективно разделены, и их состояние может быть считано с помощью оптическое детектирование магнитного резонанса (ОДМР). Электронная конфигурация

спиновых центров формируется 5 электронами в состоянии с полным спином $3/2$ [43].

Спиновые центры в SiC, обладающие спином $S = 3/2$ (кудит), обеспечивают дополнительную функциональность по сравнению с центрами с $S = 1/2$ (кубит). Это связано с тем, что они могут быть в нескольких суперпозициях четырех базисных состояний в гильбертовом пространстве со спиновыми проекциями $m_S = \pm 3/2; \pm 1/2$. Подобно атомным орбиталям, ансамбль таких спиновых квантов может быть описан линейно независимыми сферическими мультиполями, причем тремя компонентами являются спин-дипольные P, спин-квадрупольные D, и спин-октупольные F [44].

Экспериментально визуализировать квантовые моды спиновых центров можно с помощью ОДМР, как описано в [29, 32, 42, 45]. Оптическая накачка центров приводит к преимущественной популяции состояний $m_S = \pm 3/2$ или $m_S = \pm 1/2$ (в зависимости от политипа SiC и кристаллографического состояния V_{Si}). Применение сильного микроволнового поля на частоте накачки смешивает состояния с $m_S = \pm 3/2$ и $m_S = \pm 1/2$, что также приводит к возбуждению других состояний с другой частотой перехода, которые исследуются как относительная зависимость спин-зависимой фотолюминесценции $\Delta\text{ФЛ}/\text{ФЛ}$ при подаче второй зондирующей радиочастоты $f(z)$. Этот механизм был описан подробно в предыдущем разделе данной главы и продемонстрирован с помощью Рисунка 3.4.

На Рисунке 3.4 (а и б) было показано применение накачки на различных частотах, которые приводят к насыщению спин перехода, который рассматривается как выжигание провалов [46]. Резонанс ОДМР неоднородно уширен и объединяет во многие однородные спиновые пакеты с различными резонансными частотами. Электромагнитная накачка возбуждает спиновые пакеты, которые обнаруживаются как уменьшение сигнала ОДМР на определенных частотах. В нулевом магнитном поле все возбужденные моды вырождены и проявляют себя как единственный спектральный провал. Примечательно, что ширина провала может достигать 250 кГц.

Для регистрации возбужденных мод мы модулируем частоту накачки, и регистрируем ОДМР с использованием метода синхронного детектирования. Индуцированные накачкой провалы в спектре ОДМР представлены на Рисунке 3.6 для магнитных полей с шагом равным 3.3 мкТ, направленных вдоль с-оси SiC.

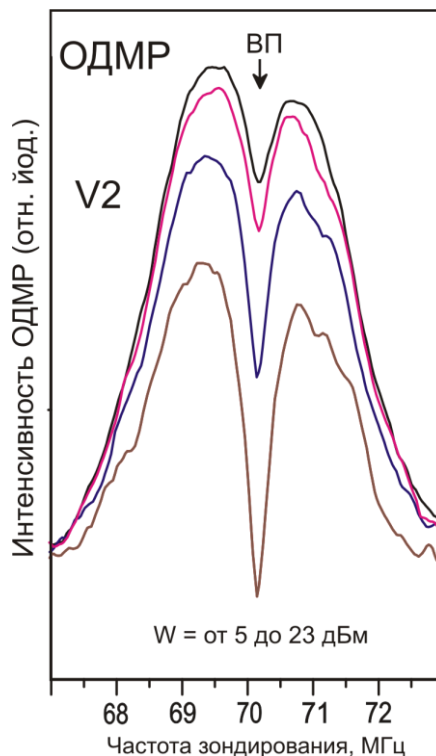


Рисунок 3.5 Выжигание провалов в ОДМР спектрах с помощью двухчастотной ОДМР-спектроскопии для V2 при разной мощности накачки. Мощность зондирования составляет $W = 7$ дБм.

Рассмотрим неоднородное уширение спектра ОДМР, вызванное магнитными флуктуациями (например, из-за ядерных полей). При приложении магнитного поля вдоль c -оси, один спиновый пакет характеризуется четырьмя резонансами, линейно сдвигающимися с магнитным полем как $2D = \pm\gamma B_z$ и $2D = \pm 2\gamma B_z$. Здесь $\gamma = 28$ МГц/мТ - гиромагнитное отношение. Другой спиновый пакет чувствует другое локальное магнитное поле B_z . Среднее значение δB определяет неоднородную ширину линии ОДМР.

Предположим, что электромагнитное поле накачки находится в резонансе с одним из спиновых переходов конкретного спинового пакета. Тогда другие три

спиновых резонанса одного и того же спинового пакета будут вызваны возбуждением и релаксацией спиновых мультиполей, что приведет к появлению мод. Их спектральное положение по отношению к частоте накачки симметрично относительно нуля. В более сильном магнитном поле $B_z=222$ мкТл, когда зеемановское расщепление больше неоднородного уширения, видно, что переходы остаются такими же. На Рисунке 3.7 (а) показаны относительные положения подуровней спина V_{Si} , рассчитанные для этой конфигурации поля. Спектр ОДМР состоит из четырех линий, а соответствующие спиновые переходы, от 1 до 4, показаны стрелками. Внутренние переходы 1, 2 сильнее внешних переходов 3, 4.

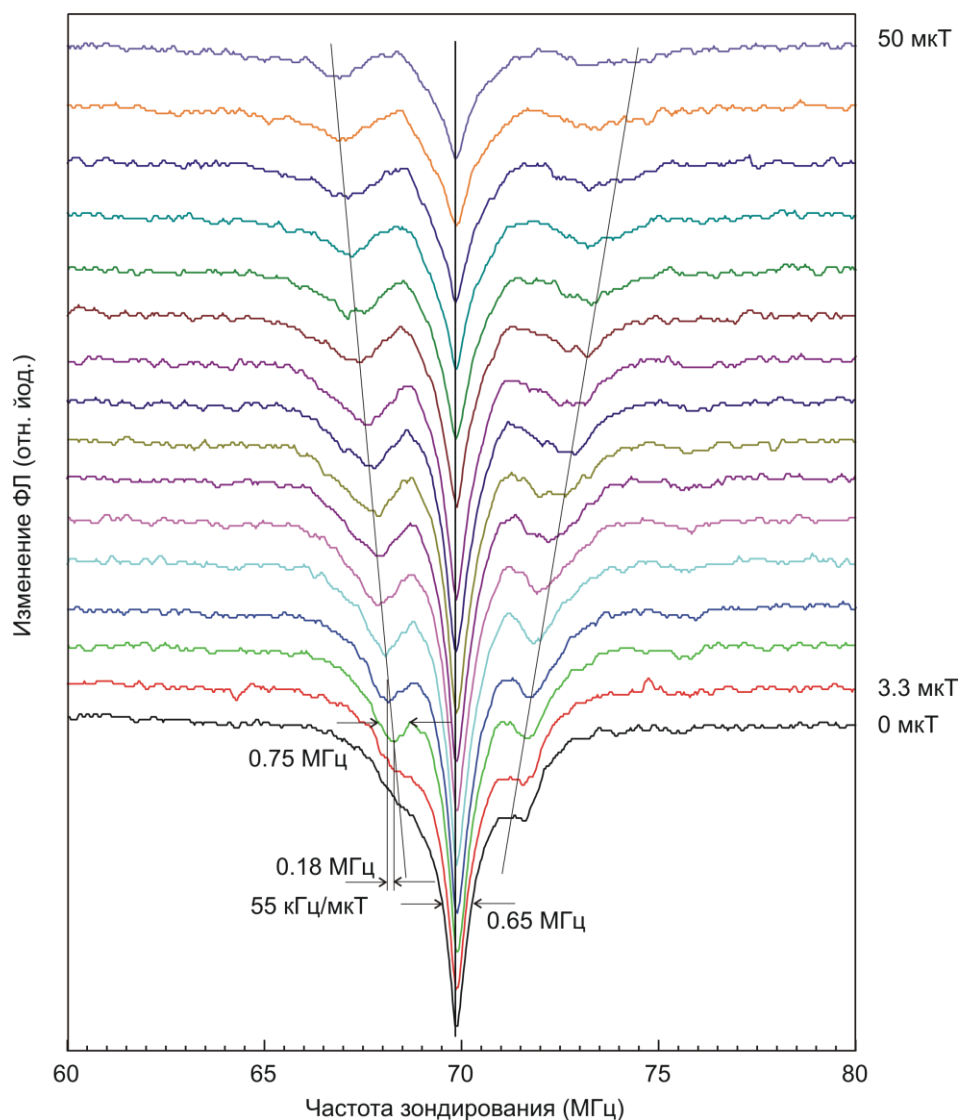


Рисунок 3.6 Двухчастотная ОДМР-спектроскопия в 4H-SiC. Визуализация возбужденных квантовых мод. На рисунке подписаны полуширины линий и показан сдвиг мод в слабых магнитных полях в неоднородно уширенном спиновом ансамбле. Снизу вверх спектры ОДМР отличаются величиной внешнего магнитного поля на 3.3. мкТ.

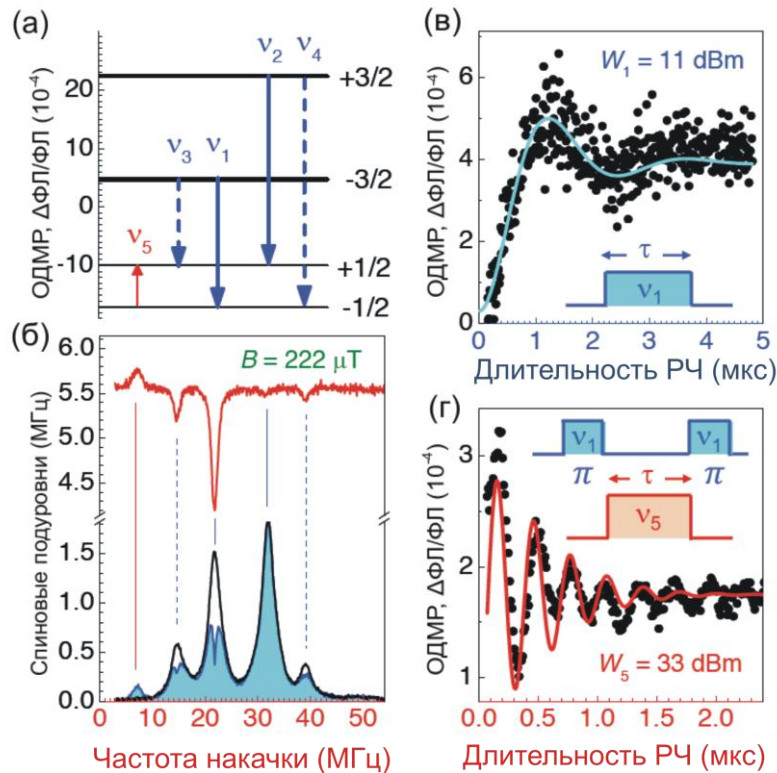


Рисунок. 3.7 Когерентное манипулирование квантовыми модами спинового пакета. (а) радиочастотные индуцированные переходы между различными спиновыми уровнями после оптической накачки в состояния $m_S = \pm 3/2$. Сплошные и пунктирные стрелки соответствуют переходам с большими и малыми матричными элементами соответственно. (б) Спектры ОДМР в магнитном поле 222 мкТ с и без накачки 21.8 МГц. Верхняя кривая показывает спектр возбужденных квантовых мод. (в) Осцилляции Раби в резонансе, обусловленные мощностью накачки $W_1 = 11 \text{ dBm}$ с соответствующей длительностью импульса 1.2 мкс. (г) Осцилляции-Раби спинового пакета в резонансе перехода 5, обусловленного мощностью накачки $W_5 = 33 \text{ dBm}$.

Теперь мы выжигаем провал при накачке перехода 1 (частота накачки 21.8 МГц), как показано на Рисунке 3.7 (б). Происходит возбуждение квантовых мод, которое приводит к появлению спектральных провалов при переходах 2, 3 и 4 (см. верхнюю кривую на Рисунке 3.7 (б)). Их спектральные положения линейно сдвигаются с изменением частоты накачки, сохраняя разность частот. Это особенно заметно в другом образце с большим неоднородным уширением, в изотопно-очищенном $4\text{H-}^{28}\text{SiC}$ (см. Рисунок. 3.8).

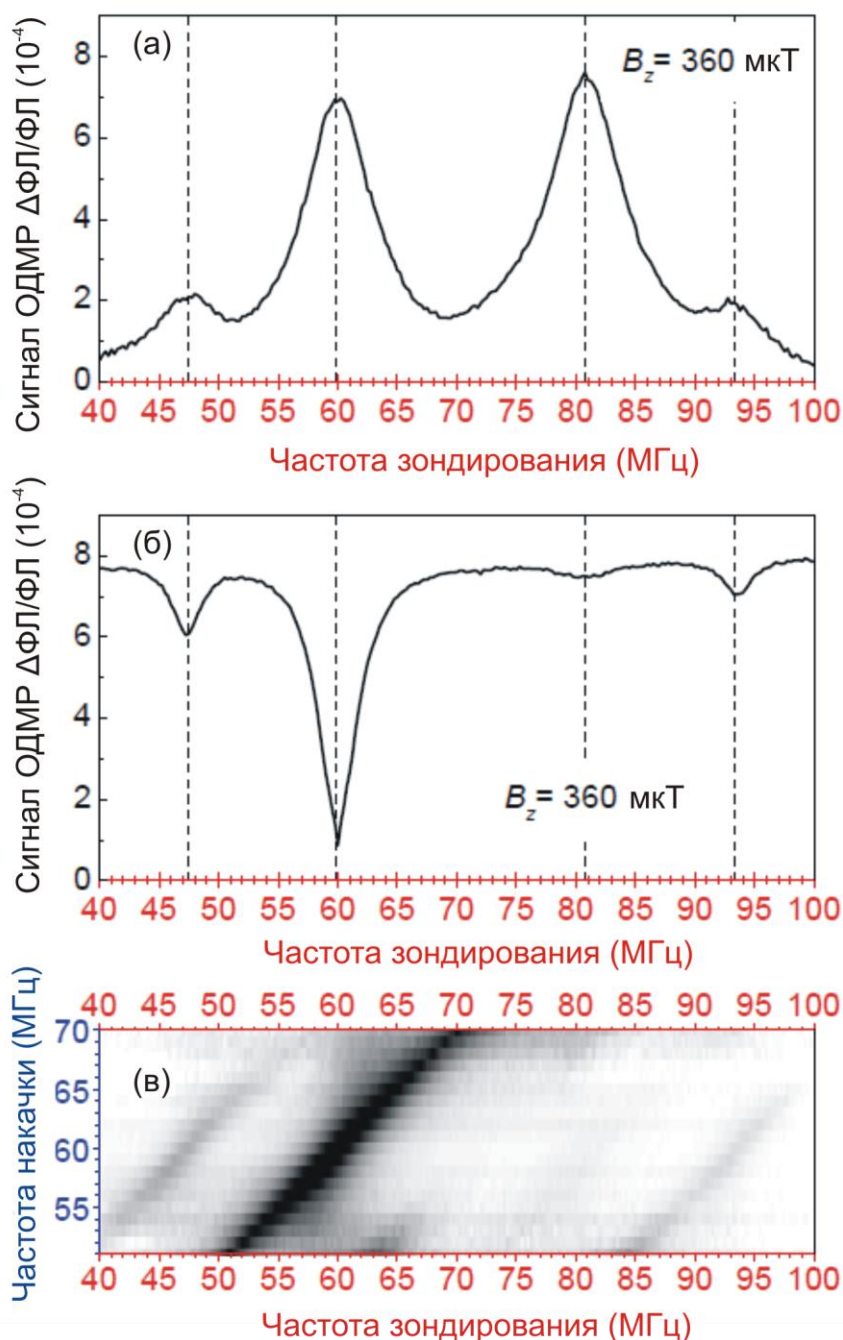


Рисунок 3.8 (а) Спектр ОДМР $4\text{H-}^{28}\text{SiC}$ в магнитном поле $B_z = 360\text{мкТ}$ (перпендикулярная составляющая магнитного поля не компенсируется). (б) Изменения, вызванные накачкой (частота накачки 60 МГц) в спектре ОДМР. (в) Сканирование частоты зондирования, показывающее относительные сдвиги провалов в спектральных линиях.

Из этого можно заключить, что, изменяя накачку в пределах неоднородно уширенной линии ОДМР, выбираются разные спиновые пакеты. На Рисунке 3.7 (б) наблюдается еще один переход обозначенный номером 5, который имеет противоположный знак и появляется только при возбуждении режима накачки перехода 1. Это свойство можно использовать для реализации спектрально-селективного когерентного управления режимами квантов.

На Рисунке 3.7 (в) показаны колебания Раби, когда мощность возбуждения относительно низкая $W_1 = 11$ дБм. Соответствующая длительность π -импульса 1,2 мкс обеспечивает суб-мегагерцовую спектральную селективность. Первый длинный импульс выбирает спиновый пакет, после чего импульс на частоте перехода 5 накачивает спиновые уровни и считывание производится с использованием второго импульса на частоте перехода 1 (вставка на Рисунке 3.7 (г)). Высокая мощность $W_5 = 33$ дБм дает быстрые осцилляции Раби, представленные на Рисунке 3.7 (г). Для такой мощности импульс $\pi/2$ составляет 80 нс, что соответствует ширине полосы около 10 МГц. Эта ширина полосы пропускания достаточно широка, чтобы охватить ширину линии 5. Чтобы продемонстрировать преимущества режимов кудитов для обработки и измерения квантовой информации, проводятся двухчастотные эксперименты Рамси интерферометрии с использованием протокола, представленного на рисунке 3.9 (а). Когда накачка 6.7 МГц равна частоте 5, сигнал представляет собой спад свободной индукции (Рисунок 3.9 (б)). В виду того, что другой резонанс 3 лежит в полосе пропускания, и популяция $m_s = -3/2$ и $m_s = -1/2$ равна после π -импульса (Рисунок 3.9 (а)), и этот резонанс не происходит. Это также подтверждается отсутствием ярко выраженных полос в распаде свободной индукции на Рисунке 3.8 (б).

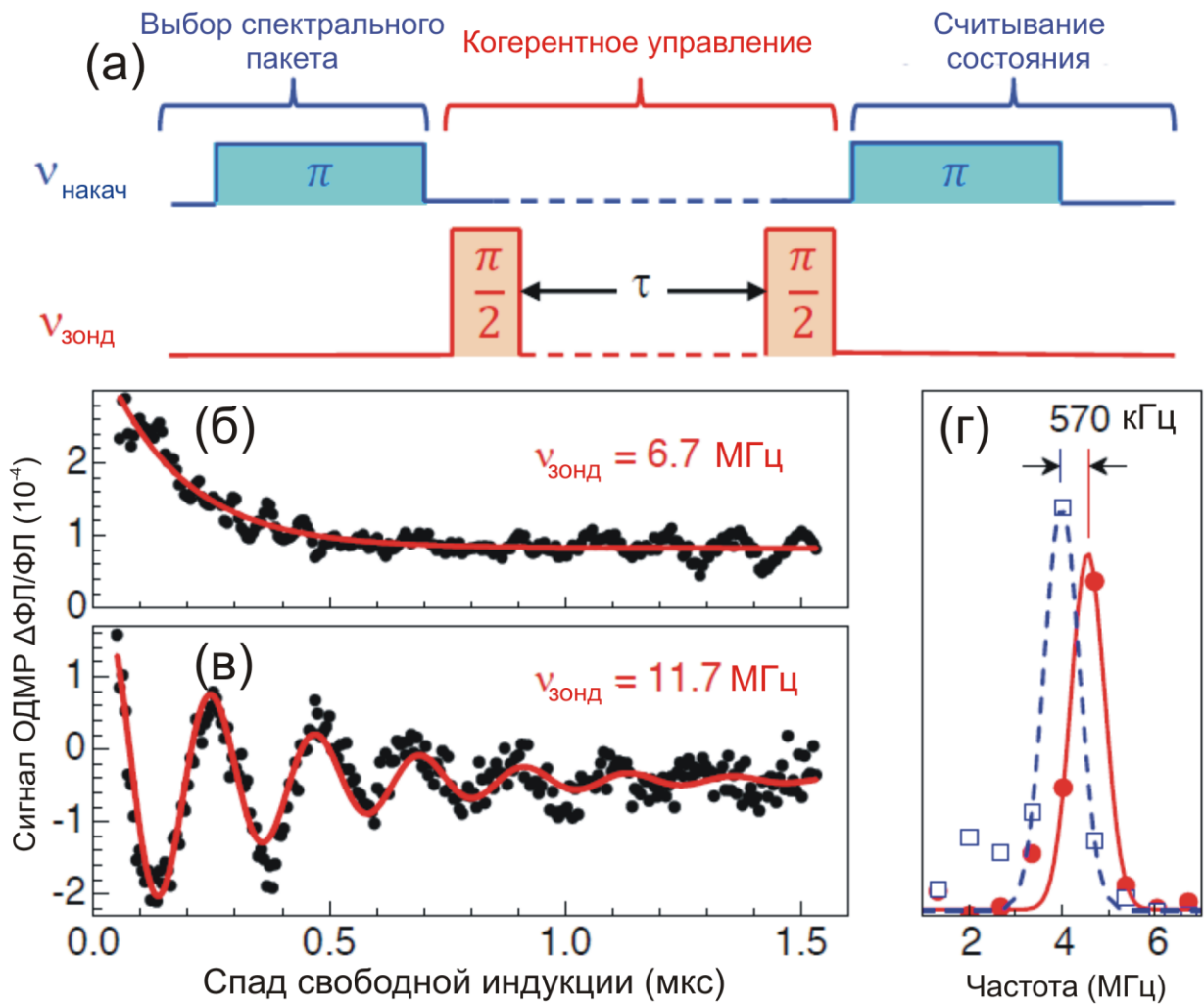


Рисунок 3.9 Рэмси интерферометрия спин-квантовых мод. (а) Последовательность импульсов для выбора спектрального пакета, когерентного управления и считывания состояния спинового пакета. (б) Измерение спинового пакета, выбранного с помощью частоты 21.8 МГц в магнитном поле 222 мкТ. Частота зондирования 6.7 МГц установлен на резонанс 5. Сплошная линия представляет экспоненциальный распад с $T_2 = 168 \pm 7$ нс. (в) То же, что и (б), но частота зонда 11.7 МГц сдвинута от резонанса 5. Сплошная линия представляет экспоненциально распадающуюся синусоиду с $T_2 = 357 \pm 24$ нс. (г) Фурье преобразование полос Рамси, привязанных к функции Лоренца. Сплошная линия соответствует данным из (в). Пунктирная линия отображает исследования в магнитном поле 242 ± 2 мкТ.

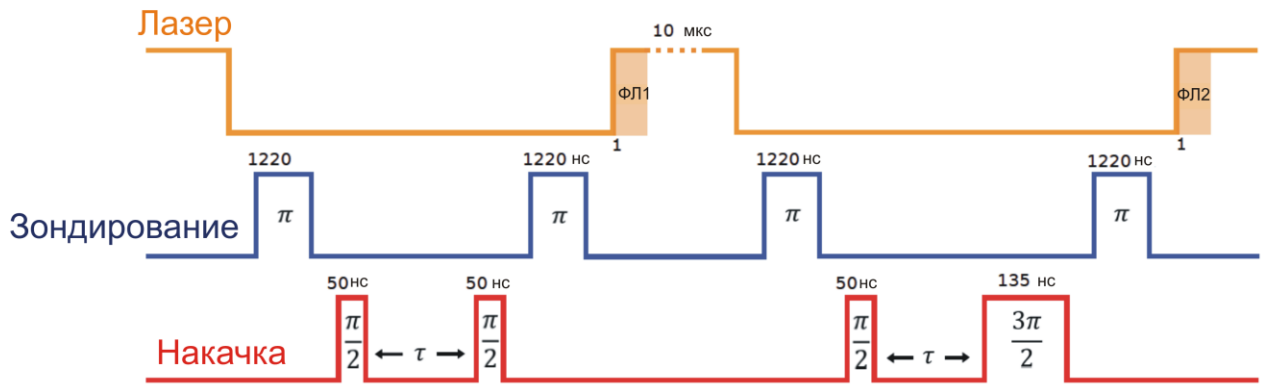


Рисунок 3.10 Последовательность импульсов для выполнения двухчастотных измерений Рамси интерферометрии. Сигнал ОДМР получается как ФЛ1-ФЛ2/ФЛ. Здесь ФЛ1 и ФЛ2 записываются после последовательностей электромагнитных импульсов $\pi/2 - \tau - \pi/2$ и $\pi/2 - \tau - 3\pi/2$ соответственно.

Также были обнаружены полосы Рэмси когда частота зондирования 11.7 МГц отличается от перехода 5 (см. Рисунок 3.9 (в)). Эта динамика $\cos(2\pi f_R \tau) \exp(-\tau/T_2^*)$ дает время когерентности спиновых пакетов $T_2 = 357 \pm 24$ нс. Для сравнения также выполнены измерения интерферометрии Рамси с использованием одной частоты. При этом не наблюдаются полосы из-за неоднородного уширения и неселективного возбуждения. Красные круги на Рисунке 3.9 (г) представляют собой быстрое преобразование Фурье экспериментальных данных из Рисунка 3.9 (в). Данные этих функции Лоренца дают частоту полос Рамсея $f_R = 4.51 \pm 0.03$ МГц, с соответствующим спектральным разрешением 30 кГц.

В заключение можно отметить, что в данном разделе главы было продемонстрирована когерентная манипуляция режимами спинового кванта в изотопно очищенном SiC при комнатной температуре. Также была продемонстрирована возможность экспериментального возбуждения и считывания квантовых мод в неоднородно уширенных системах. Было экспериментально показано, что спиновые кудиты в SiC характеризуются различными временами релаксации. Продемонстрированный потенциал квантовой системы открывает новые возможности для повышения

чувствительности квантовых датчиков и выполнения нетривиальных квантовых протоколов на спиновых ансамблях.

Глава 4

Антипересечение уровней спиновых центров окраски

Введение

Квантовые объекты в объемных полупроводниках являются перспективными для квантовых технологий на основе кристаллов [26, 27, 28, 31, 47, 48] на основе ансамблей [32, 33, 44, 49-59], а также отдельных центров [60-65]. В данной главе приведено исследование основного и возбужденного состояний спиновых центров окраски в карбиде кремния политипов 4Н, 6Н, 15R во внешних магнитных полях методом антипересечения спиновых уровней (АПУ). Исследован вклад сверхтонкого взаимодействия вблизи антипересечения уровней, изучен процесс кросс-релаксации с другим спиновым центром, на котором наблюдается АПУ, изучены ориентационные зависимости сигнала АПУ. Также проведены исследования температурной зависимости сигнала АПУ в широком температурном диапазоне от 10 до 500 К.

Данный подход легко масштабируется, и для рабочего объема датчика порядка 1 мм^3 с улучшенной эффективностью оптической накачки и сбора света, позволит увеличить чувствительность магнитного поля до 100 фТ на квадратный корень из Гц. Такая чувствительность сравнима с другими эталонными датчиками магнитного поля [66,67].

4.1 Исследование механизма антипересечения уровней и ОДМР

В отсутствии внешнего магнитного поля, основное состояние (ОС) вакансии V_{Si} расщепляется на два крамерсовых спиновых подуровня $m_S = \pm 3/2$ и $m_S = \pm 1/2$ с расщеплением в нулевом поле $2D$ (для 4Н $2D=70$ МГц [32, 68]). Когда внешнее магнитное поле B приложено параллельно оси c , спиновые состояния далее расщепляются и расщепление линейно с B_z ($z||c$). При регистрации ОДМР, резонансное радиочастотное поле индуцирует магнитные дипольные переходы между спин-расщепленными подуровнями ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$), что приводит к

изменению интенсивности $\Delta\Phi_L$. Например, когда внешнее магнитное поле скомпенсировано и не приводит к расщеплению спиновых подуровней $B_z=0$ (Рисунок. 4.1), возможны переходы ОДМР на частотой $\nu_0=2D$ (например для 4H-SiC V2 $2D=70$ МГц), которая соответствует $2D$ основного состояния (ОС) и линию ОДМР, которая соответствует расщеплению нулевого поля $2D$ в возбужденном состоянии (ВС) (например для 4H-SiC V2 $2D=410$ МГц при температуре 300К). Такие резонансы уже наблюдались ранее [32] и приписывались Френкелевской паре [69].

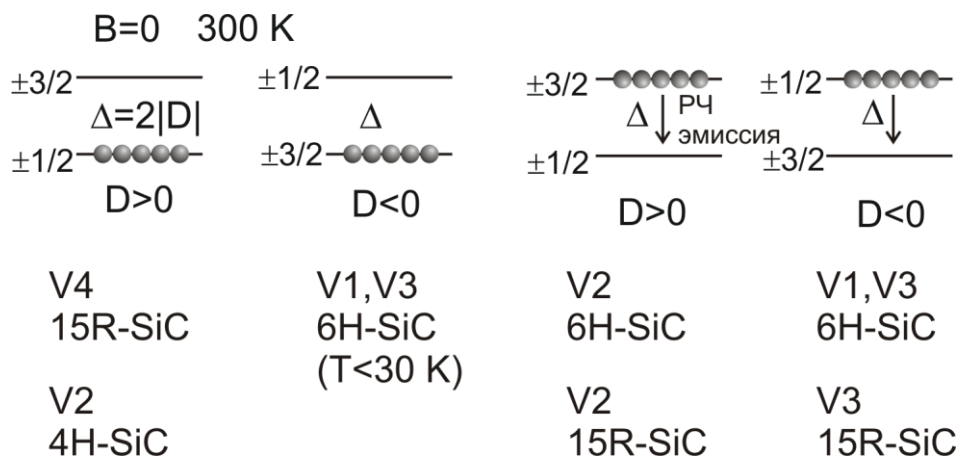


Рисунок 4.1 Расщепление в нулевом магнитном поле для различных политипов SiC. Слева продемонстрирована населенность уровней без радиочастотного поля, справа схематично показана стрелочкой эмиссия между уровнями в результате воздействия радиочастотного поля.

В случае, когда мы будем прикладывать магнитное поле B_z , один из переходов ($-1/2 \rightarrow -3/2$) с $\Delta m_S = -1$ и соответствующая линия ОДМР $\nu_1 = |\nu_0 - g_{||}\mu_B B_z/h|$ линейно сдвигается в область более низкой частоты перехода, а другой радиочастотно индуцируемый переход ($+1/2 \rightarrow +3/2$) с $\Delta m_S = +1$ и $\nu_2 = |\nu_0 + g_{||}\mu_B B_z/h|$ линейно сдвигается к более высоким частотам. Такое поведение линий наглядно изображено на Рисунке 4.2 (б). Эти переходы обозначены толстыми стрелками на Рисунке 4.2 (а). Когда магнитное поле $B = h\nu_0/g_{||}\mu_B = 2,5$ мТ, частота линии ν_1 ОДМР в идеальном случае будет стремиться к нулю - это и есть антипересечение уровней. Однако в точке антипересечения имеется зазор, вызванный крошечными

возмущениями компонента поперечного магнитного поля и/или ядерного поля, что приводит к антипересечению уровней основного состояния АПУОС-1 (Рисунок 4.2 (а)).

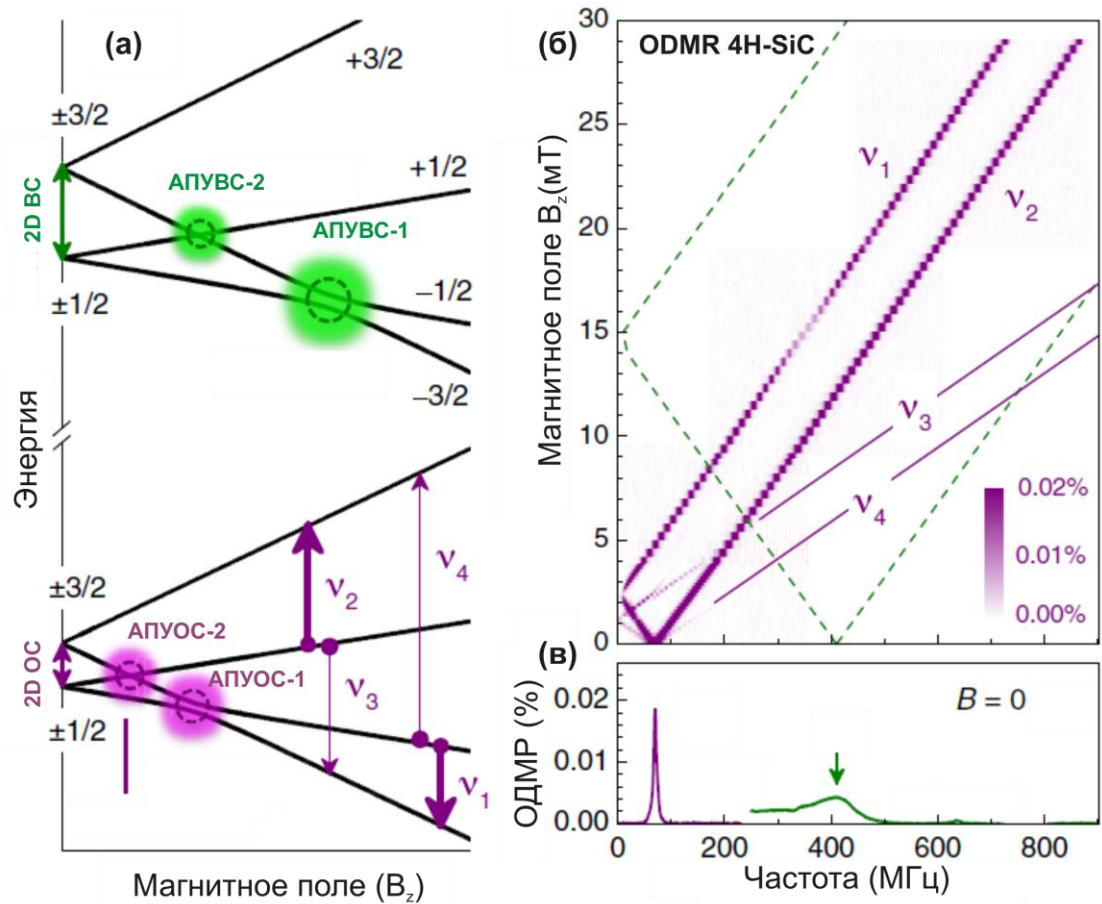


Рисунок 4.2 (а) Спиновые подуровни спиновых центров в 4H-SiC основного состояния (ОС) ($2D = 70$ МГц) и возбужденного состояния (ВС) ($2D=410$ МГц) во внешнем магнитном поле $B_z \parallel c$. Вертикальные стрелки показывают индуцированные радиочастотой спиновые переходы, толщина соответствует контрастности ОДМР переходов между соответствующими линиями. (б) Зависимости частоты перехода ОДМР от магнитного поля. Сплошные и пунктирные линии представляют собой расчет положения пиков ОДМР для переходов $\Delta m_s = 2$ в переходах основного состояния и $\Delta m_s = 1$ возбужденного состояния соответственно. (в) Спектры ОДМР с мощностью накачки 9 дБм и 40 дБм в нулевом магнитном поле.

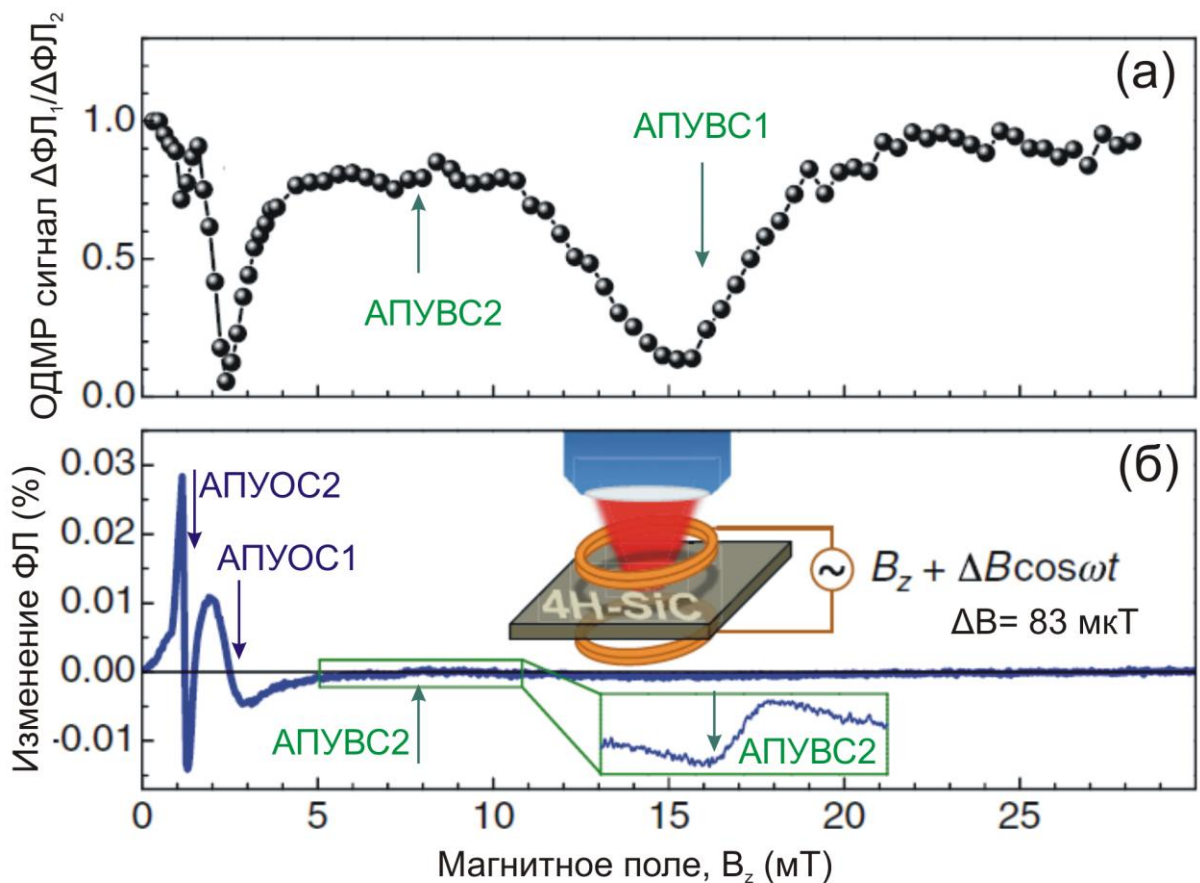


Рисунок 4.3 (а) Относительная величина переходов ν_1 и ν_2 ОДМР ($\Delta\Phi_{L1}/\Delta\Phi_{L2}$) в зависимости от магнитного поля B , приложенного параллельно оси 4H-SiC.

Стрелки указывают позиции АПУОС1, АПУВС1 и АПУВС2. (б) Обнаружения изменения фотолюминесценции $\Delta\Phi_L/\Phi_L$ в зависимости от магнитного поля B_z , где $\Delta\Phi_L$ вызвано модуляцией магнитного поля $\Delta B = 83$ мкТ и $\omega/2\pi=5$ кГц. Резкий резонансный сигнал на 1,25 мТ соответствует АПУВС2. Верхняя вставка: схема эксперимента. Нижняя вставка: подробное измерение в диапазоне магнитного поля, соответствующее АПУВС-2.

При анализе относительного контраста линий ν_1 и ν_2 ОДМР как функции B_z , видно два выраженных падения (Рисунок. 4.3 (а)). Один из них находится на уровне $B=2,5$ мТ (т. е. точно в АПУОС-1), а другой - на уровне $B=15$ мТл. Следовательно, можно установить спиновую структуру в возбужденном состоянии, как показано на Рисунке 4.2 (а), что согласуется с выводами работы [57]. Наблюдение провала при 15 мТл в ν_1 , однозначно определяет порядок

спиновых подуровней в возбужденном состоянии; т. е. состояние с $m_S = 3/2$ имеет более высокую энергию, чем состояние с $m_S = 1/2$ ($D_0 > 0$).

Появление провалов в ОДМР на Рисунке 4.3 (а) объясняется изменением цикла оптической накачки в окрестности АПУ, что в свою очередь, приводит к изменению интенсивности ФЛ. Это также доказывает, что АПУ могут быть обнаружены даже без применения радиочастотной накачки по интенсивности ФЛ как функции магнитного поля B_z . Схема этого эксперимента представлена на вставке на Рисунке 4.3 (б). Чтобы повысить чувствительность, модулируется постоянное магнитное поле B_z с помощью катушек модуляции. Соответственно осциллирующий сигнал ФЛ, обнаруженный фотодиодом, регистрируется в виде первой производной от ФЛ от B_z . Экспериментальная кривая, зарегистрированная на частоте модуляции $\omega/2\pi = 5$ кГц с глубиной модуляции $\Delta B = 83$ мкТ, представлена на Рисунке 4.3 (б).

Рассмотрим поведение сигнала ОДМР вблизи сигнала антипересечения уровней. При приближении частоты перехода между спиновыми подуровнями сигнала ОДМР к положению сигнала АПУ, наблюдается увеличение интенсивности сигнала ОДМР. Это связано с выстраиванием населенностей спиновых уровней и их поляризации, и к возможному эффекту поляризации ядер.

На Рисунке 4.4 показаны сигналы ОДМР и антипересечения уровней в кристалле 4Н-SiC, зарегистрированные при 300 К по изменению ФЛ спиновых центров в ближнем ИК диапазоне.

В эксперименте использовался кристалл гексагонального политипа 4Н-SiC, выращенный сублимационным методом с концентрацией некомпенсированных мелких доноров азота порядка 10^{17} см⁻³ и подвергнутый облучению электронами с энергией 2 МэВ и потоком 10^{16} см² для создания спиновых центров с концентрациями 10^{14} - 10^{16} см³. Выбирались оптимальные режимы для наблюдения максимальных сигналов ОДМР, обычно контраст ОДМР и антипересечения уровней ($\Delta\text{ФЛ}/\text{ФЛ}$) составлял 2-5 % при комнатной температуре.

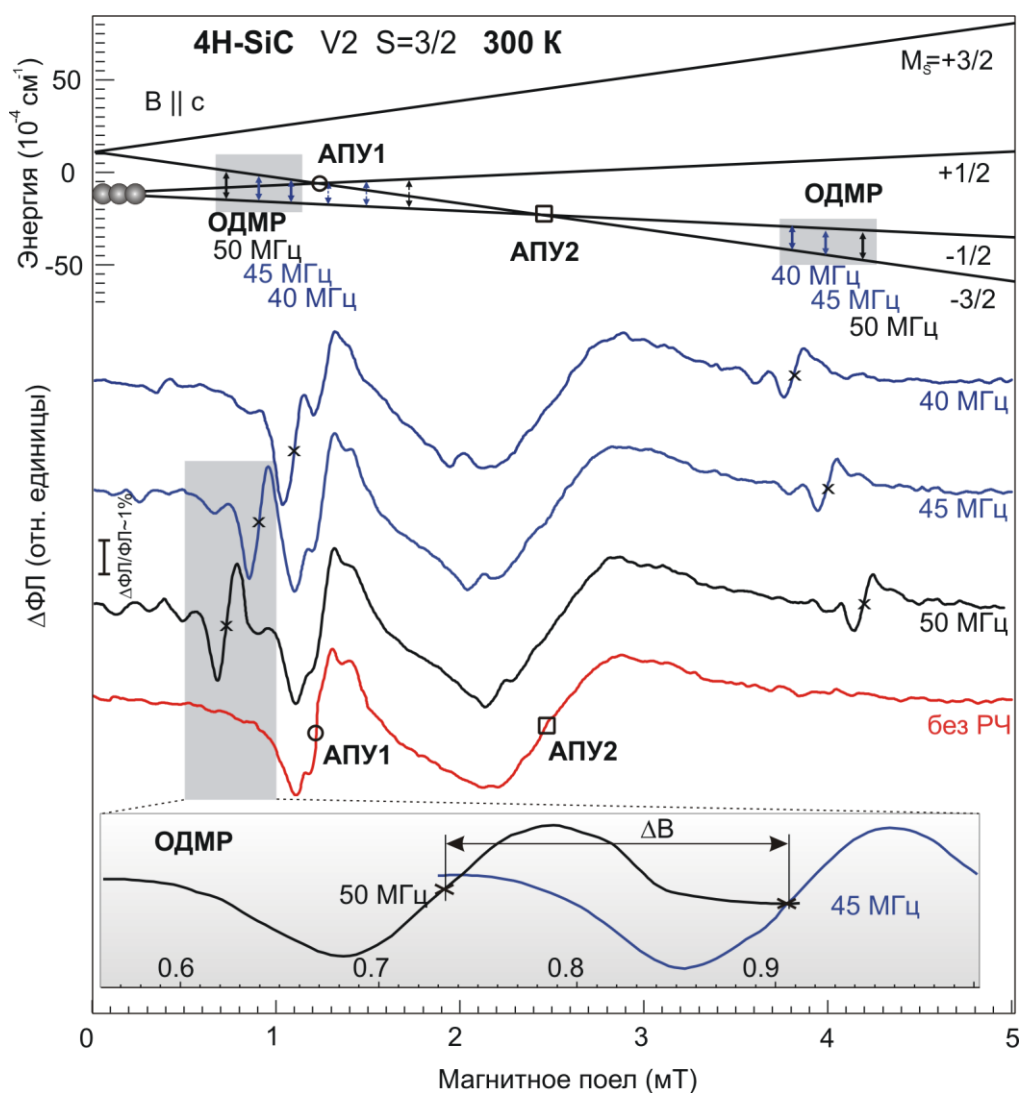


Рисунок 4.4 Полученные в результате синхронного детектирования при 300 К изменения ФЛ спиновых центров в монокристалле 4H-SiC при приложении постоянного магнитного поля и осциллирующего низкочастотного магнитного поля, сигналы антипересечения (АПУ) спиновых уровней и ОДМР на трех частотах. Верху показана схема энергетических уровней спиновых центров, сплошными стрелками обозначены наблюдаемые ОДМР переходы. На вставке показан в увеличенном масштабе сдвиг линии ОДМР в магнитном поле для двух частот.

Изменения ФЛ спиновых центров V2 в кристалле 4H-SiC (расщепление тонкой структуры в нулевом магнитном поле $2D = 66$ МГц) регистрировались путем синхронного детектирования при приложении постоянного магнитного поля и осциллирующего низкочастотного магнитного поля. На Рисунке 4.4

показаны сигналы антипересечения спиновых уровней в отсутствие РЧ поля и спектры ОДМР, зарегистрированные при включении РЧ поля на трех частотах 50, 45 и 40 МГц. Выбор частот был обусловлен тем, необходимо приблизить сигнал ОДМР к сигналу первого антипересечения (АПУ). В таких условиях сигнал ОДМР возрастает в несколько раз и приближается по своей интенсивности к сигналу антипересечения (Рисунок 4.4). Более того, эти результаты открывают новые возможности для управления ядерными спинами ^{13}C и ^{29}Si , так как в области антипересечения происходит смешивание квантовых состояний, что должно приводить к ядерной поляризации в результате сверхтонких взаимодействий (СТВ). Дополнительные линии слабой интенсивности, например сателлиты в области первого антипересечения, обусловлены именно СТВ. Вверху показана схема энергетических уровней спиновых центров (без учета СТВ), сплошными стрелками обозначены наблюдаемые ОДМР переходы, пунктирные стрелки показывают переходы, которые не приводят к оптическому отклику, поскольку эти уровни одинаково заселены при оптическом выстраивании населенностей уровней (условно кружками показаны заселенные нижние уровни). На вставке внизу показан в увеличенном масштабе сдвиг линии ОДМР в магнитном поле на частотах 50 и 45 МГц, демонстрирующий принцип измерения магнитных полей методом ОДМР, при этом размер монокристалла может быть уменьшен до десятков нанометров при сохранении высокой концентрации спиновых центров, поскольку ориентации всех спиновых центров выстроены вдоль одной оси c . Магнитные поля для точек антипересечения уровней $M_S = -3/2$, $M_S = +1/2$: $B(\text{АПУ1}) = D/(g\mu_B)$ и для уровней $M_S = -3/2$, $M_S = -1/2$: $B(\text{АПУ2}) = 2D/(g\mu_B)$.

4.2 Исследование ориентационных зависимостей сигналов антипересечения уровней в магнитном поле

До этого были приведены данные о сигналах ОДМР и антипересечения уровней (АПУ) в карбиде кремния политипа 4H-SiC. Аналогичное поведение

наблюдалось и в других гексагональных и ромбических поли типах карбида кремния, таких как 6H и 15R. Для этих поли типов далее будут рассмотрены спиновые свойства в зависимости от ориентации магнитного поля.

Основное состояние (ОС) спиновых центров с $S = 3/2$ в отсутствие внешнего магнитного поля расщепляется на два вырожденных спиновых крамерсовых подуровня $m_S = \pm 1/2$ и $m_S = \pm 3/2$ с расщеплением нулевого поля $2D = 139,2$ МГц (для V2), $2D = 11,6$ МГц (для V3) и $2D = 50,2$ МГц (для V4). Когда внешнее магнитное поле B приложено параллельно оси c ($B||c$), спиновые состояния далее расщепляются линейно с B . Эти спиновые уровни могут быть оптически поляризованы при комнатной температуре путем возбуждения ближним ИК светом. В нашем случае в эксперименте использовался 808 нм лазерный диод. При таком возбуждении происходит индуцированная светом инверсная заселенность спиновых уровней, и уровни спина с $m_S = \pm 3/2$ становятся преимущественно населенными для центров V2 и V3. В противоположность, для центров V4 преимущественно населенными становятся уровни с $m_S = \pm 1/2$. Когда применяется статическое магнитное поле B , равное энергии АПУ, сигнал ОДМР может быть обнаружен как относительное изменение фотолюминесценции ($\Delta\text{ФЛ}/\text{ФЛ}$).

Спиновый гамильтониан H , описывающий спиновые уровни в магнитном поле B , задается формулой:

$$H = g\mu_B S_z B + D[S_z^2 - 1/3S(S + 1)],$$

где B – постоянное магнитное поле, S_z – оператор проекции электронного спина $S = 3/2$ на направление внешнего магнитного поля; $g = 2,002$ – электронный g -фактор; μ_B – магнетон Бора, D – параметр расщепления тонкой структуры спинового центра в аксиальном кристаллическом поле в SiC.

Энергии спиновых уровней в магнитном поле в ориентации $B||c$, являющиеся для случая $S = 3/2$, для проекции спина $m_S = -3/2$, $m_S = +1/2$ и $m_S = -1/2$ соответственно:

$$E(-3/2) = -3/2g\mu_B B + D; E(+1/2) = 1/2g\mu_B B - D \text{ и } E(-1/2) = -1/2g\mu_B B - D.$$

Положения АПУ во внешнем магнитном поле соответствуют значениям, которые равны $B = D/(g\mu_B)$ для $m_S = -3/2$ и $m_S = +1/2$; $B = 2D/(g\mu_B)$ для $m_S = -3/2$ и $m_S = -1/2$. Наблюдаемый АПУ между двумя уровнями с $\Delta m_S = \pm 1$ и с $\Delta m_S = \pm 2$.

На Рисунке 4.5 показано изменение интенсивности ФЛ для спиновых центров V2, V3 и V4 в монокристалле 15R-SiC для разных ориентаций в окрестностях АПУ. Частота модуляции магнитного поля составляла 330 Гц, с амплитудой модуляции - менее 100 мкТл. Регистрация происходила при температуре 300 К.

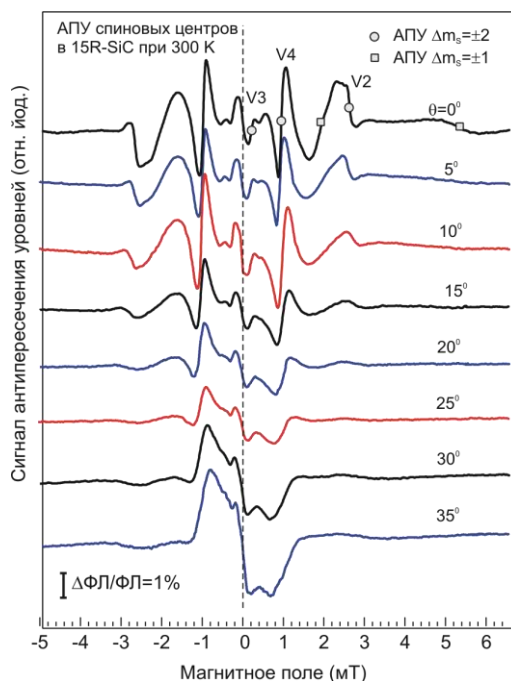


Рисунок 4.5 Относительное изменение ФЛ в зависимости от магнитного поля B , приложенного вдоль различных направлений оси с 15R-SiC в окрестности $\Delta m_S = \pm 2$, $B = D / (g\mu_B)$ и $\Delta m_S = \pm 1$, $B = D / (g\mu_B)$ наблюдаются антипересечения спиновых центров V2, V3 и V4 зарегистрированные при 300 К. Переходы $\Delta m_S = \pm 2$ обозначены кружками, а переходы с $\Delta m_S = \pm 1$ обозначаются квадратами. Внизу слева приведен масштаб изменения ФЛ.

Спектры на Рисунке. 4.5 состоят из пары сигналов АПУ для каждого V-центра. Переходы с $\Delta m_S = \pm 2$ обозначены кругами, а переходы с $\Delta m_S = \pm 1$ обозначаются квадратами. Из рисунка видно, что величина магнитного поля АПУ с $\Delta m_S = \pm 2$ составляет $B \cong 2.5$ мТ, с $\Delta m_S = \pm 1$ $B = 5,0$ мТл для центра V2;

соответствующие значения для центра V3 составляют 0,2 мТл и 0,4 мТл; для центра V4 - 0,9 мТл и 1,8 мТл.

Результатом исследования является слабая ориентационная зависимость сигнала АПУ с $\Delta m_S = \pm 2$. Сигнал АПУ с $\Delta m_S = \pm 1$ исчезает под углом $\theta > 20^\circ$, тогда как величина АПУ с $\Delta m_S = \pm 2$ остается неизменной, пока угол падения на кристалл позволяет большей части возбуждающего излучения эффективно преломляться и воздействовать на спиновые центры. Расстояние между спиновыми подуровнями с $\Delta m_S = \pm 2$ остается таким, что возможны переходы между подуровнями $m_S = -3/2$ и $m_S = -1/2$. Сигнал АПУ при значении угла от 50° до 80° ослабевает, что показано на Рисунке 4.6. Такая ориентационная зависимость сигнала АПУ с $\Delta m_S = \pm 2$ дает возможность обнаружить этот сигнал и в порошке, состоящем из нанокристалла SiC, в котором сложно контролировать ориентацию, но удобно использовать в качестве красителя и нано-сенсоров, что показано на Рисунке. 4.8 для нанокристаллов SiC политипа 6H. Данные нанокристаллы характеризуются яркой ФЛ и их можно использовать в качестве наноразмерных сенсоров

Положение АПУ для центра V3 очень близко к нулевому магнитному полю. Особенность центра V3 в 15R-SiC заключается в том, что расщепление нулевого поля $2D = 11,6$ МГц очень мало, и магнитное поле, соответствующее АПУ с $\Delta m_S = \pm 2$, меньше 0,2 мТл и положение АПУ практически не зависят от ориентации кристалла (нанокристалла) в магнитном поле. Таким образом, применение данного центра для измерения магнитного поля может происходить и в отсутствии поля смещения.

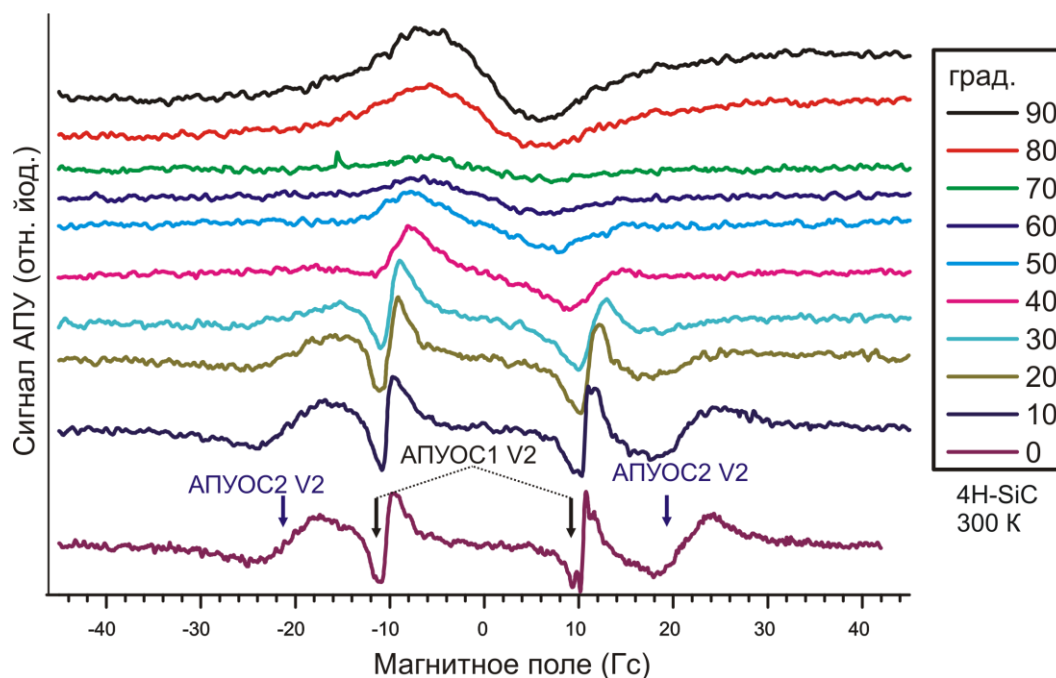


Рисунок 4.6. Относительное изменение ФЛ в зависимости от магнитного поля B , приложенного вдоль различных направлений оси с 4H-SiC. Стрелки указывают позиции АПУОС1 и АПУОС2. С правого края приведены значения ориентации магнитного поля относительно c -оси кристалла.

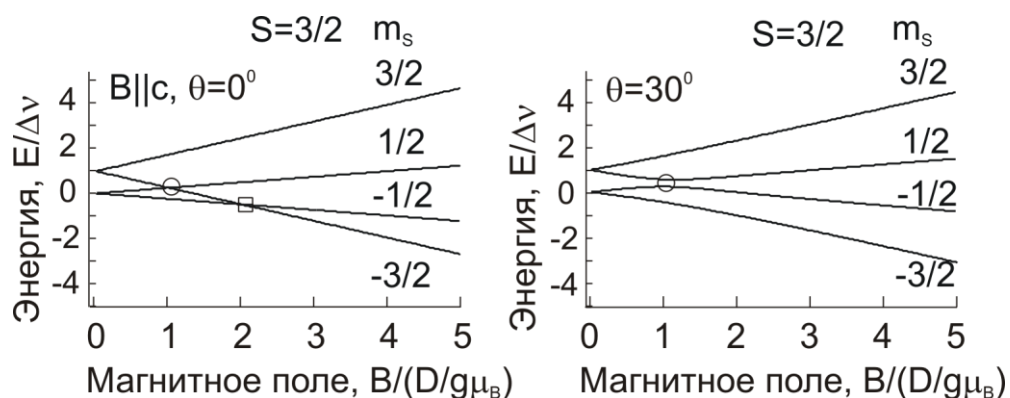


Рисунок 4.7. Схема зеемановских энергетических уровней для $S = 3/2$ в параллельной ориентации и ориентации 30° относительно c -оси. Энергия и магнитное поле для удобства представления нормированы на величину расщепление в нулевом поле.

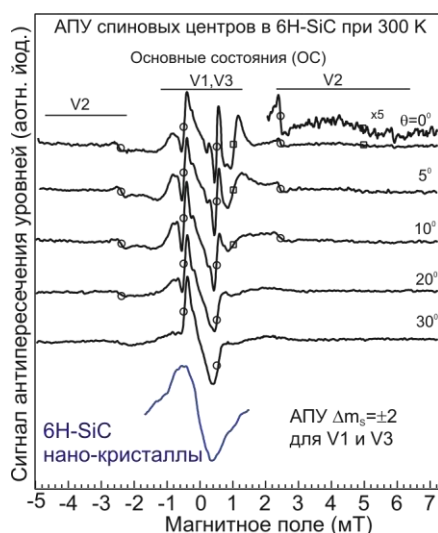


Рисунок 4.8. Относительное изменение ФЛ в зависимости от магнитного поля B , приложенного вдоль различных направлений оси c 6H-SiC в окрестности $\Delta m_S = \pm 2$, $B = D / (g\mu_B)$ и $\Delta m_S = \pm 1$, $B = D / (g\mu_B)$ наблюдается антипересечение спиновых центров V1, V2, V3. Переходы $\Delta m_S = \pm 2$ обозначены кружками, а переходы с $\Delta m_S = \pm 1$ обозначаются квадратами. Внизу приведена зависимость для нанокристаллов 6H-SiC антипересечения спиновых центров V2, V3.

В заключении можно отметить, что были продемонстрированы уникальные спектроскопические возможности АПУ для оптической манипуляции спиновыми состояниями в условиях привычной для жизни окружающей среды на целом семействе одноосно ориентированных V-центров со $S = 3/2$ в основном и возбужденном состояниях в гексагональных и ромбических поли типах SiC. Уровни спин-состояния в центральном состоянии могут быть оптически выровнены при комнатной температуре, и этот эффект дает возможность оптического детектирования магнитного резонанса. Наблюдалось резкое изменение интенсивности ИК-фотолуминесценции вблизи АПУ с рекордным контрастом, которое может быть использовано для оптического зондирования магнитного поля и температуры без применения поля радиочастот. Отличительной особенностью сигнала АПУ является слабая зависимость от направления магнитного поля, что позволяет контролировать сигналы АПУ в неориентированных системах, таких как порошок нанокристаллов SiC. Такие

нанокристаллы SiC со встроенными V-центрами в наноразмерной кристаллической матрице SiC можно использовать в качестве датчика для квантовой магнитометрии с высоким пространственным разрешением. Спектр возбуждения и излучения центров лежит в области ближнего инфракрасного спектра, поэтому его можно использовать для глубокой визуализации тканей живых систем.

4.3 Исследование эффектов антипересечения уровней в возбужденном состоянии и эффектов кросс-релаксации и воздействия температуры на их свойства

Перейдем в описанию процесса кросс-релаксации энергетических уровней основного состояния V-центров атомного масштаба в SiC с центрами в основном состоянии триплета $S = 1$. Также будет описан процесс теплового сдвига расщепления нулевого поля для центров с основным состоянием триплета $S = 1$. Центры, с которыми происходит кросс-релаксация (КР) V-центров, не делают вклад в интенсивность наблюдаемой нами ФЛ поэтому эти центры будут именоваться как «темные» центры. Данные центры связаны с V-центрами с полным спином $S = 3/2$, которые, как описывалось ранее, могут быть оптически поляризованы, и в этих центрах наблюдается антипересечение уровней (АПУ). V-центры с полным спином $S = 3/2$ названы в этом разделе «яркими» центрами. Ширина линий, наблюдаемых при кросс-релаксации, меньше ширины линии АПУ уровней для возбужденного состояния V-центров. Также будет описано температурное поведение возбужденного состояния.

Температурный сдвиг сигналов КР был обнаружен в монокристаллах 15R-SiC. Параметры эксперимента по обнаружению КР были такими же как и при регистрации АПУ. Для уменьшения объема детектирования до 1 мк^3 использовался сканирующий конфокальный микроскоп с оптимизированным по ближней инфракрасной области объективом. Фотолуминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 808 нм. В исследуемом образце концентрация «ярких»

центров была порядка 10^{16} - 10^{17} см^{-3} , ввиду этого в объеме ~ 1 мк^3 зарегистрировано около 10^4 - 10^5 центров.

На Рисунке 4.9 показан общий вид изменения ФЛ, зарегистрированного при разных температурах в монокристалле 15R-SiC, в зависимости от постоянного магнитного поля B с применением дополнительного осциллирующего магнитного поля. Линиями на рисунке обозначены области магнитных полей, где наблюдаются сигналы АПУ основного состояния (АПУОС), возбужденного состояния и КР (АПУВС и КР) для центров V2 и V4. Температура изменялась с шагом 3 градуса от 129 К до 257 К. Для температуры 244 К приведен сигнал изменения ФЛ во всем диапазоне магнитных полей. Позиции основного состояния (АПУОС) не зависят от температуры, в отличие от температурного сдвига видны для широкой линии возбужденного состояния (АПУВС) и для ряда узких линий кросс-релаксации (КР).

Температурная зависимость возбужденного и основного состояния в кристалле 4Н показана на Рисунке 4.10. Здесь наблюдается схожая зависимость для возбужденного состояния. Сдвиг возбужденного состояния имеет практически линейный характер от температуры, при этом основное состояние не сдвигается от температуры. Такого рода поведение может быть обусловлено радиусом состояния. Радиус основного состояния настолько мал, что температурные деформации кристалла, не вносят существенный вклад в поведение его системы, и можно говорить о температурной изолированности основного состояния спиновых центров. Радиус электронов в возбужденном состоянии сильно больше, чем в основном и поэтому наблюдается такая температурная зависимость.

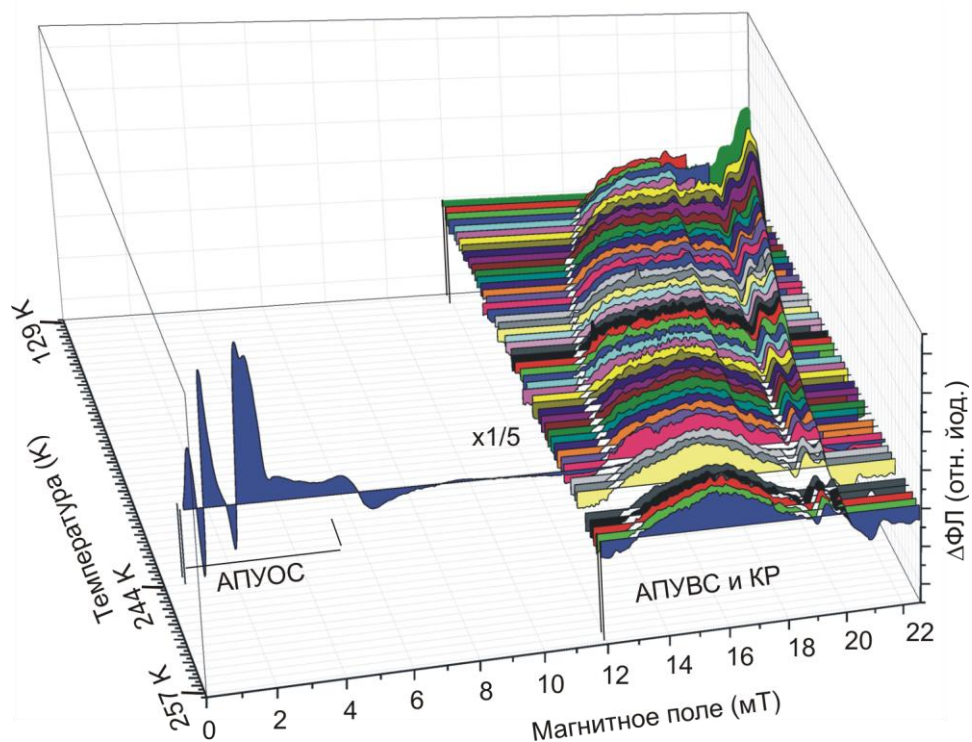


Рисунок 4.9 Относительное изменение фотолюминесценции ($\Delta\text{ФЛ}$) в зависимости от магнитного поля, записанного при различных температурах в монокристалле 15R-SiC. $\Delta\text{ФЛ}$ вызвано применением дополнительного слабого колебательного магнитного поля, то есть $\Delta B \cos \omega t$ с $\Delta B = 100$ мкТ и $\omega/2\pi = 0,33$ кГц. На линиях показаны области магнитных полей, где наблюдаются АПУОС (для центров V2, V3 и V4), АПУВС и КР. Радиочастота не подается. Температура изменялась с шагом примерно 3 градуса от 129 К до 257 К. Для температуры 244 К приведен сигнал для изменения фотолюминесценции во всем диапазоне магнитных полей.

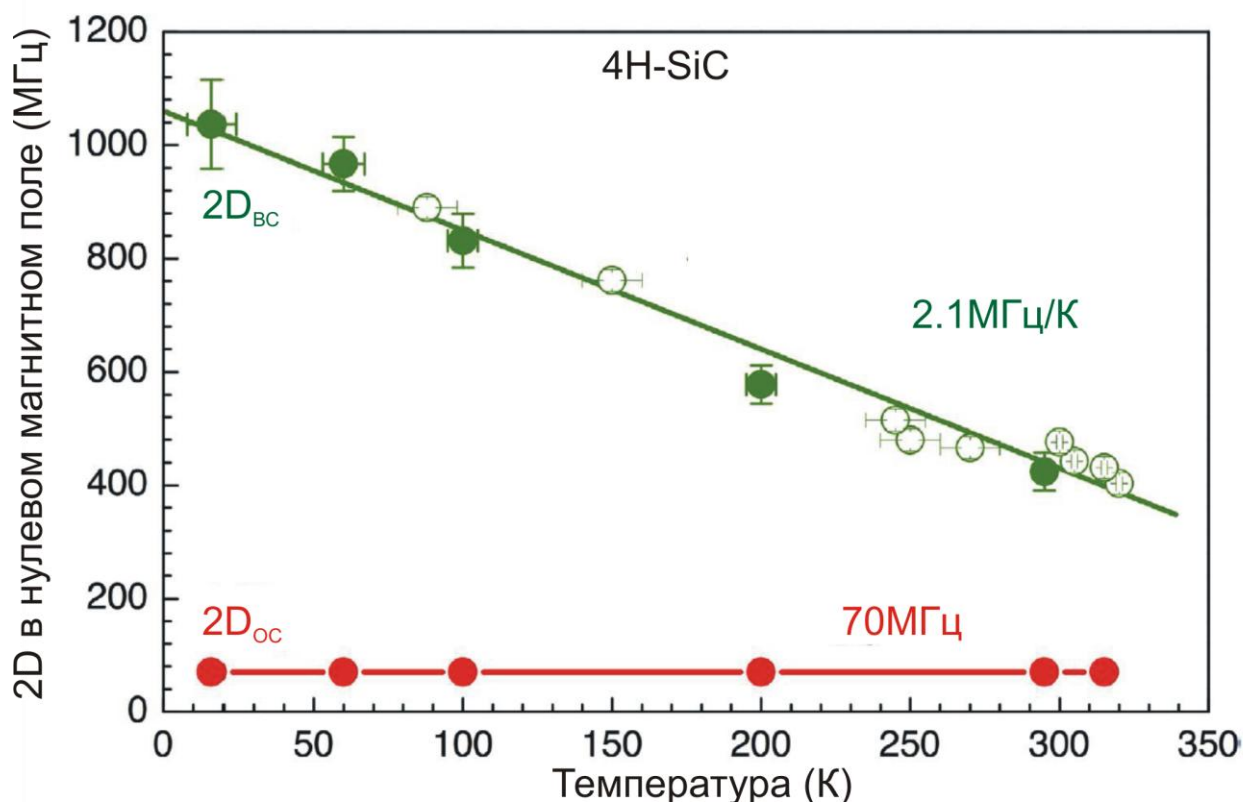


Рисунок 4.10 Температурная зависимость расщепления в нулевом магнитном поле основного и возбужденного состояния в 4H-SiC.

На Рисунке 4.11 показан пример температурных измерений возбужденного состояния в кристалле политипа 4H-SiC при температуре 305, 240 и 80 К. Здесь отчетливо можно наблюдать, что с ростом от температуры положение основного состояния не сдвигается, а возбужденное состояние сдвигается в область меньших полей (уменьшается параметр D). Сдвиг величины расщепления возбужденного состояния можно описать:

$$2D_{BC}(T) = 2D_{BC}^0 + \beta T,$$

где $2D_{BC}^0 = 1.06 \pm 0.02$ ГГц и $\beta = -2,1 \pm 0,1$ МГц / К - термический сдвиг.

Далее рассмотрим сигналы КР, которые появляются, когда магнитное поле настраивает спиновое расщепление «ярких» центров в резонанс со спиновым расщеплением окружающих «темных» центров (Рисунок 4.12).

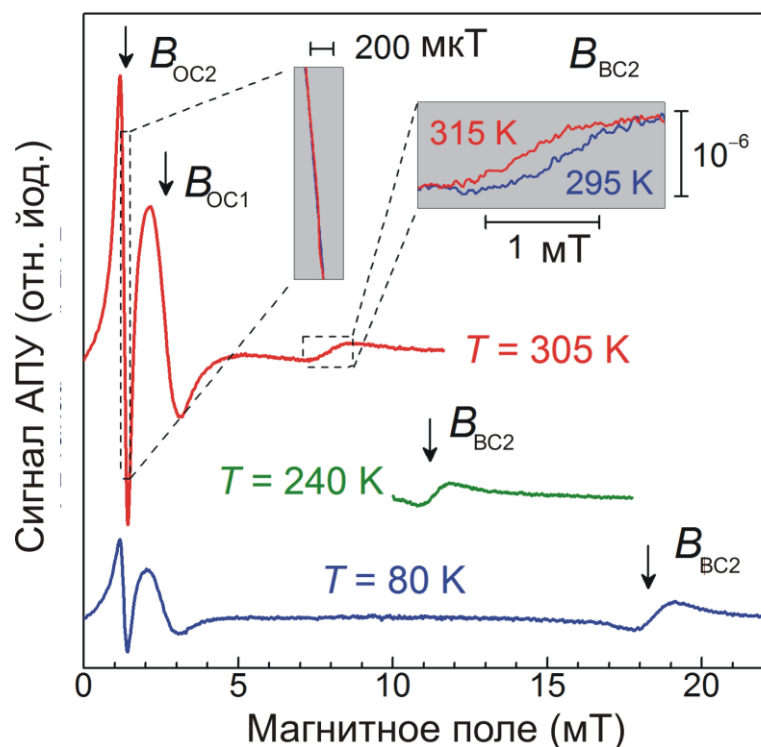


Рисунок 4.11 Синхронное детектирование изменения фотолуминесценции в зависимости от постоянного магнитного поля B , зарегистрированное при разных температурах. Изменение ФЛ вызвано применением дополнительного модулирующего магнитного поля. Стрелки указывают характерные магнитные поля разных АПУ. На вставках к рисунку приведено увеличение зависимости для демонстрации температурного сдвига.

Для «темного» центра с $S = 1$ параметр расщепления в нулевом поле D сильно зависит от температуры. Этот центр наблюдался в работе [70-73]. «Темные» центры имеют определенную аналогию с дивакансиями $V^{Si}-V^C$, так как параметр D (Т) близок к соответствующему значению дивакансии [74]. Для дивакансий ВЧ-взаимодействия с 12 Si во второй координационной сфере разбиваются на три группы взаимодействий (6, 3, 3), что приводит к уширению спутниковых линий и уменьшению их относительной интенсивности; для «темных» центров это ВЧ-взаимодействие составляет ~ 12 МГц. Взаимодействие с тремя ближайшими соседними атомами углерода в базисной плоскости составляет ~ 59 МГц, и эти ВЧ-взаимодействия в грубом приближении соответствуют взаимодействию, наблюдаемому для

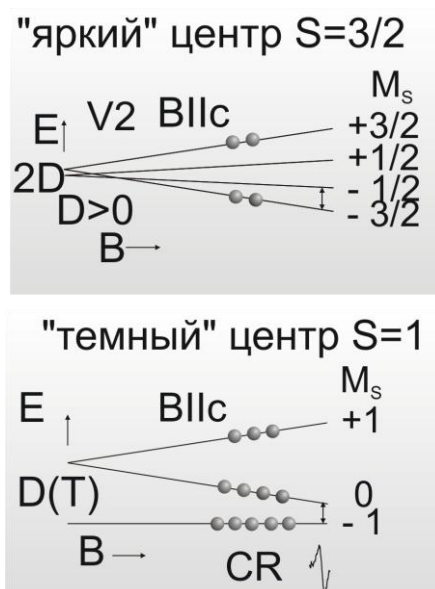


Рисунок 4.12 Схема энергетических уровней в магнитном поле (сверху). Для «ярких» центров со спином $S=3/2$. (снизу). Для «темных» центров со спином $S=1$.

дивакансий [74], поэтому можно предположить, что ядро «темного» центра соответствует дивакансии, направленной вдоль оси c . Поскольку для дивакансий не было заметной температурной зависимости D , можно предположить наличие дефекта, смежного с дивакансией вдоль оси c для «темного» центра, положение которого существенно зависит от температуры.

Приравниваем разности энергий для переходов между уровнями спина для «ярких» $S = 3/2$ центров (переходы, которые индуцируют изменения ФЛ) и «темных» $S = 1$ центров, в результате получаем: $B_{кр} = |D(T) - 2D| / 2\gamma$.

На Рисунке 4.13 показана эволюция ФЛ как функции постоянного магнитного поля B , при разных температурах в монокристалле 15R-SiC. Круги с точкой в 0,2, 0,9 и 2,48 мТ показывают характерные магнитные поля разных основных переходов с $\Delta m_S = \pm 2$, помеченных как АПУОС1 для центров V3, V4 и V2 соответственно. Вертикальные сплошные и штриховые линии отражают отсутствие температурной зависимости для параметров D как и для 4H-SiC (см. Рисунки 4.10 и 4.11). Сплошные линии на Рисунке 4.13 для $m_S = \pm 2$, пунктирные для $\Delta m_S = \pm 1$, обозначенных АПУ2 ($B = 2D / \gamma$).

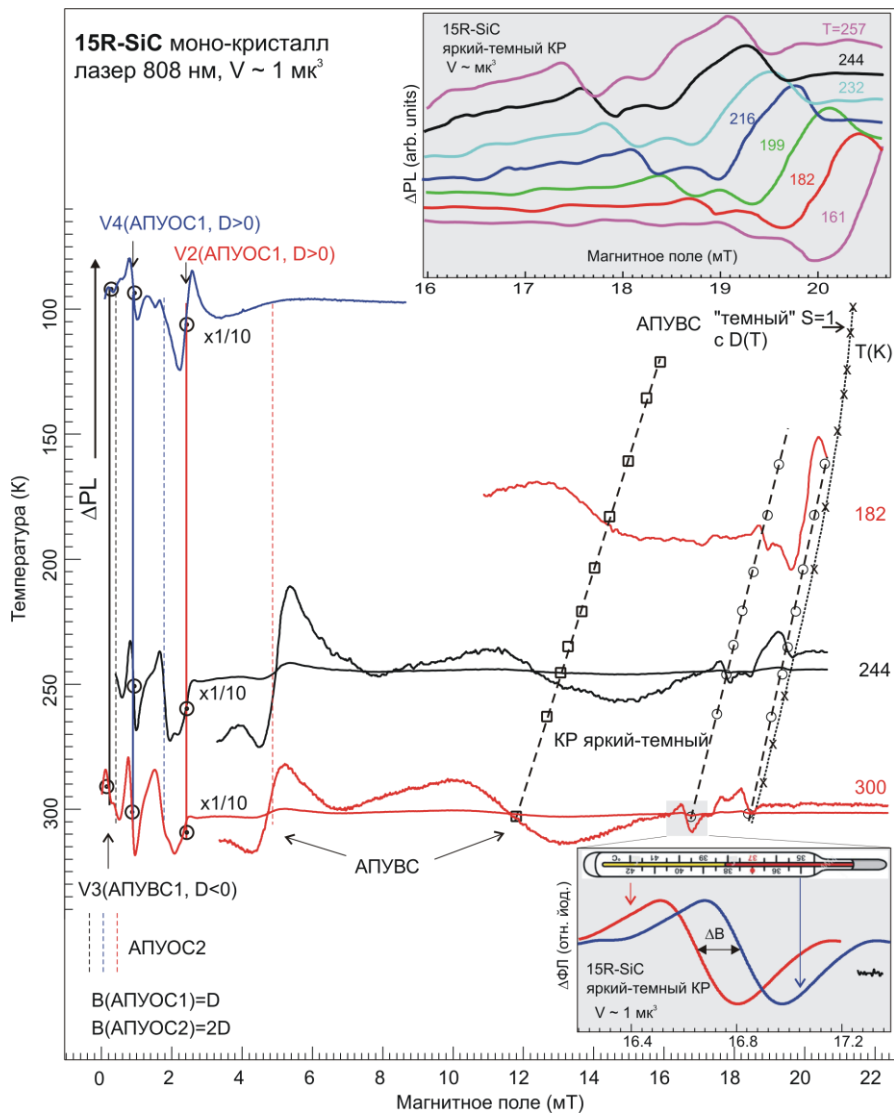


Рисунок 4.13. Синхронное детектирование изменения ФЛ в зависимости от магнитного поля B , зарегистрированное при разных температурах в монокристалле 15R-SiC. Круг с точкой указывает на магнитные поля разных АПУ. Вертикальные сплошные и пунктирные линии отражают отсутствие изменения параметров тонкой структуры (D) для ОС; сплошные линии для АПУ1, пунктиром для АПУ2 ($B = 2D$). Наклонные пунктирные линии отражают изменения положения АПУ для ВС (квадраты, широкие линии) и КР (круги, узкие линии). Верхняя вставка показывает сдвиг линий КР. Нижняя вставка показывает сдвиг линий КР с изменением температуры от 35°C до 42°C . Пунктирная линия показывает смоделированную температурную зависимость расщепления тонкой структуры (как $D / 2$) для «темных» центров, кресты обозначают экспериментальные точки из измерений ЭПР.

Наклонные пунктирные линии отражают изменения положения точек возбужденного состояния (АПУВС) (квадраты, на пунктирной линии Рисунок 4.13) и «ярко-темного» КР (круги, на пунктирных линиях Рисунок 4.13). На верхней вставке Рисунка 4.13 показан сдвиг в линиях КР с изменением температуры от 161 К до 257 К. На нижней вставке показан сдвиг одной из линий КР с изменением температуры от 35 С до 42 С – диапазон возможных изменений температуры для живых систем, также показана шумовая дорожка.

Пунктирная линия показывает экспериментальные точки (скрещивания) от измерений ЭПР и смоделированную температурную зависимость $D(T) / 2$ для «темных» центров. В диапазоне 180-300 К магнитное поле КР по сравнению с температурой разумно аппроксимировать линейной функцией $B_{\text{КР}} = B_0 - k \cdot T$; $\Delta B_{\text{КР}} = -k \cdot \Delta T$. $\Delta B_{\text{КР}}$ можно затем преобразовать в температуру $\Delta T = -\Delta B_{\text{КР}} / k$. Для наиболее интенсивных пиков : $B_0 = 21.8$ мТ; $k = 0.017$ мТ/К; и КР2: $B_0 = 23.8$ мТ; $k = 0.018$ мТ/К.

В заключении можно отметить, что при примерно одинаковом температурном сдвиге и тех же интенсивностях сигнала, что и для возбужденного состояния - антипересечение, сигнал поперечной релаксации позволяет увеличить чувствительность измерения температуры более чем на порядок. По оценкам, чувствительность к температуре составляет приблизительно $10 \text{ мК/Гц}^{1/2}$ в объеме около 1 мк^3 , выделяемом фокусированным лазерным возбуждением в сканирующем конфокальном микроскопе. В данном разделе показана возможность регистрации небольшого количества «темных» центров, соседствующих с одним «ярким» центром спина $3/2$, путем детектирования ФЛ. Это можно использовать при квантовой обработке информации и многоцентровом запутывании, когда связь двух отдельно адресуемых «ярких» центров можно связать цепочкой «темных» спинов.

Глава 5

Сенсоры на основе спиновых центров окраски

5.1 Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением основанный на явлении антипересечения уровней

Обнаружение слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением на уровне микро- и нанометров является важнейшей проблемой в различных областях, начиная от фундаментальной физики и материаловедения до хранения данных и биомедицинской науки. Особую роль в магнитометрии играют оптические квантовые магнитометры.

На Рисунке 5.1 показан спектр ОДМР спиновых центров в политипе 6H-SiC с расщеплением в нулевом магнитном поле, равном 28 МГц, выбранных в качестве примера для демонстрации предложенного магнитометра. Спектр зарегистрирован при комнатной температуре по изменению интенсивности люминесценции в области 850-950 нм, возбуждаемой лазером с длиной волны 785 нм. Вверху представлена структурная формула спинового центра. Ширина линии ОДМР и сателлиты, показанные стрелками на Рисунке 5.1, определяются сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов спинового центра с ядрами кремния изотопа ^{29}Si (4.7 %, $I = 1/2$), линия ОДМР без сателлитов представлена условно пунктирной линией. Если предположить, что ширина пунктирной линии определяется только взаимодействием с ^{29}Si , то при уменьшении содержания этого изотопа в десять раз ширина линии может уменьшиться в $(10)^{1/2} \sim 3$ раза (точечная линия на Рисунок 5.1). Также следует учитывать взаимодействие с ядрами углерода ^{13}C . Сужение линии должно привести к повышению чувствительности магнетометра.

Спиновый гамильтониан H , описывающий спиновые подуровни в магнитном поле \mathbf{B} , ориентированном вдоль гексагональной с-оси (z) имеет вид:

$$H = g\mu_B \mathbf{S}_z \mathbf{B} + D[\mathbf{S}_z^2 - 1/3S(S + 1)],$$

где B – постоянное магнитное поле, S_z – оператор проекции электронного спина $S = 3/2$ на направление внешнего магнитного поля; $g = 2,002$ – электронный g -фактор; μ_B – магнетон Бора, D – параметр расщепления тонкой структуры спинового центра в аксиальном кристаллическом поле в SiC.

Энергии спиновых подуровней имеют следующий вид для проекций спина вдоль магнитного поля $M_S = -3/2$, $M_S = +1/2$ и $M_S = -1/2$, соответственно: $E(-3/2) = -3/2g\mu_B B + D$; $E(+1/2) = 1/2g\mu_B B - D$ и $E(-1/2) = -1/2g\mu_B B - D$. В результате точки антипересечения уровней (АПУ) соответствуют величинам внешнего магнитного поля равным для уровней $M_S = -3/2$, $M_S = +1/2$: $B_I = D/g\mu_B$ и для уровней $M_S = -3/2$, $M_S = -1/2$: $B_{II} = 2D/g\mu_B$.

На Рисунке 5.2 (верх) показаны энергии спиновых подуровней и первая точка АПУ в магнитном поле B_I . На Рисунке 5.2 (низ) приведен зарегистрированный по интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) сигнал АПУ спиновых центров в политипе 6H-SiC с расщеплением в нулевом магнитном поле, равном 28 МГц ($D = 14$ МГц). Сигнал зарегистрирован при комнатной температуре по изменению интенсивности ФЛ в области 850-950 нм, возбуждаемой лазером с длиной волны 785 нм для ориентации постоянного магнитного поля и переменного (модуляционного) магнитного поля вдоль c -оси кристалла, величина амплитуды модуляции 0.01 мТл, частота 80 Гц, постоянное магнитное поле, равное первой точке АПУ: $B_I = D/g\mu_B = 0.5$ мТл. Сигнал для первого АПУ значительно уже и значительно меньше зависит от ориентации кристалла в магнитном поле по сравнению со вторым АПУ, поэтому предлагается использовать первое АПУ для измерения магнитных полей.

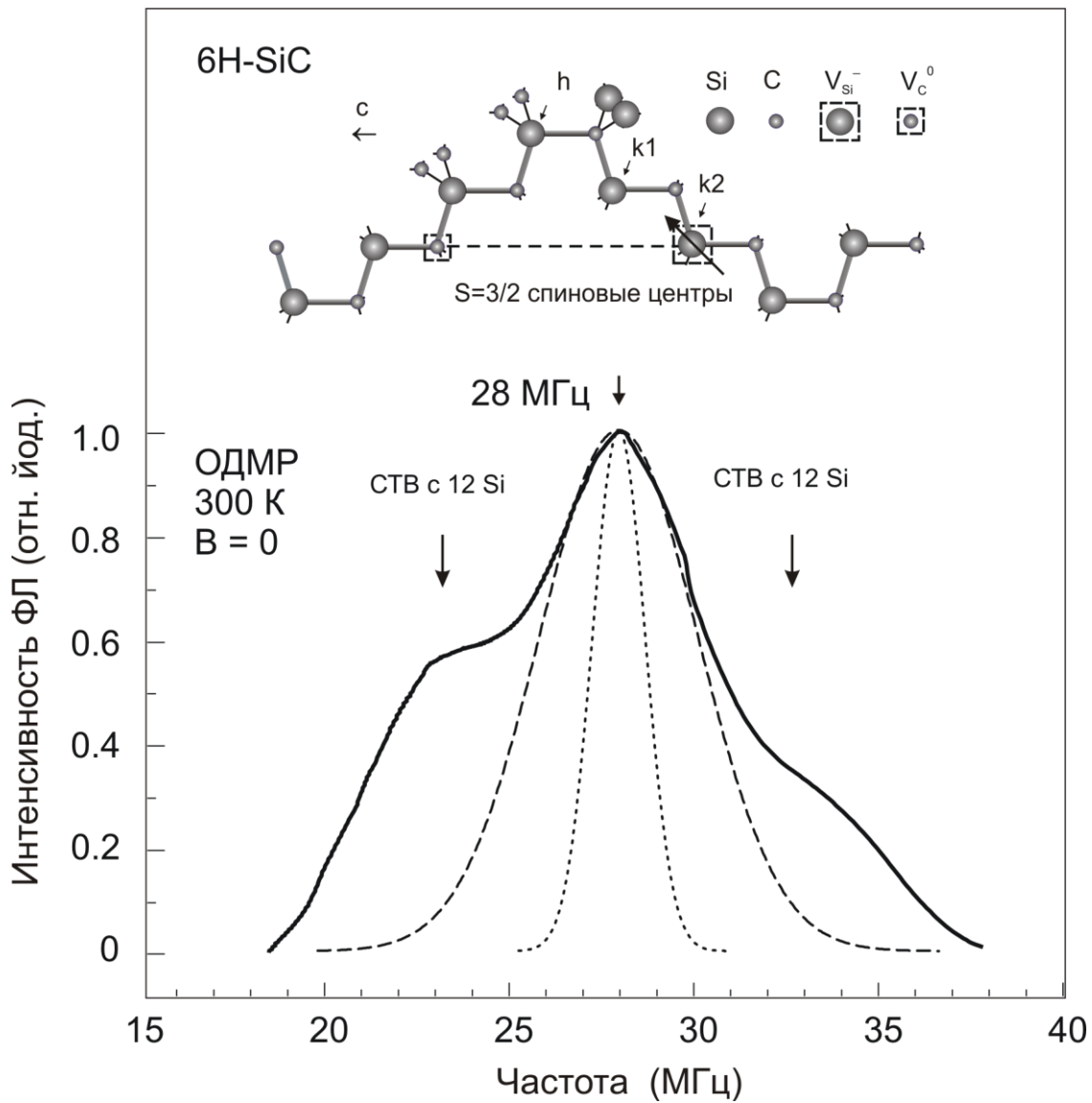


Рисунок 5.1 Спектр ОДМР спиновых центров в 6H-SiC с расщеплением в нулевом магнитном поле, равном 28 МГц и структура спинового центра (верх). Пунктиром показана линия ОДМР без сателлитов; точками условно показана расчетная линия ОДМР, при уменьшении в 10 раз содержания ^{29}Si .

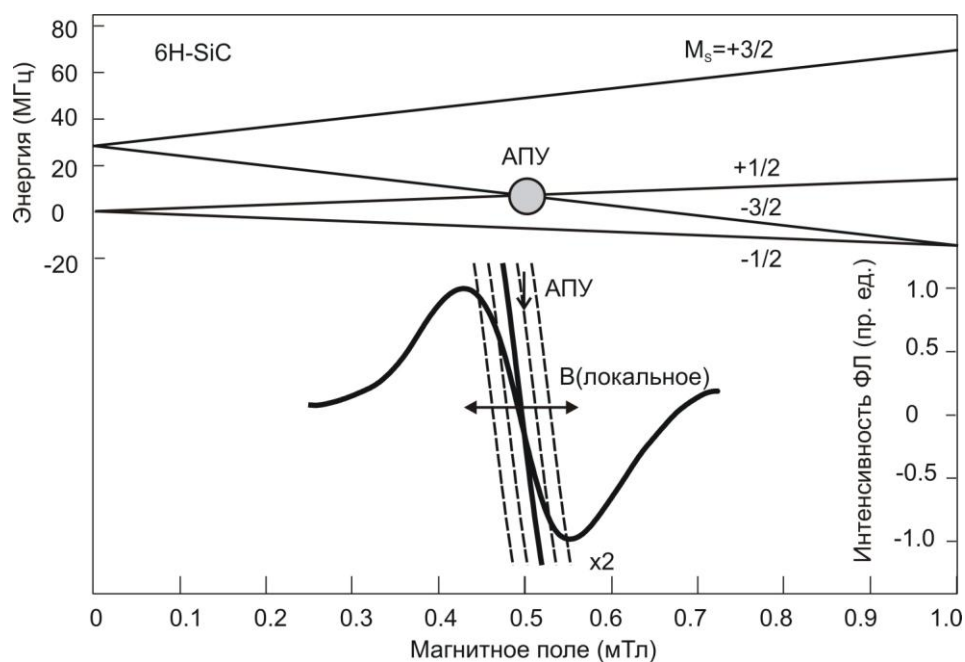


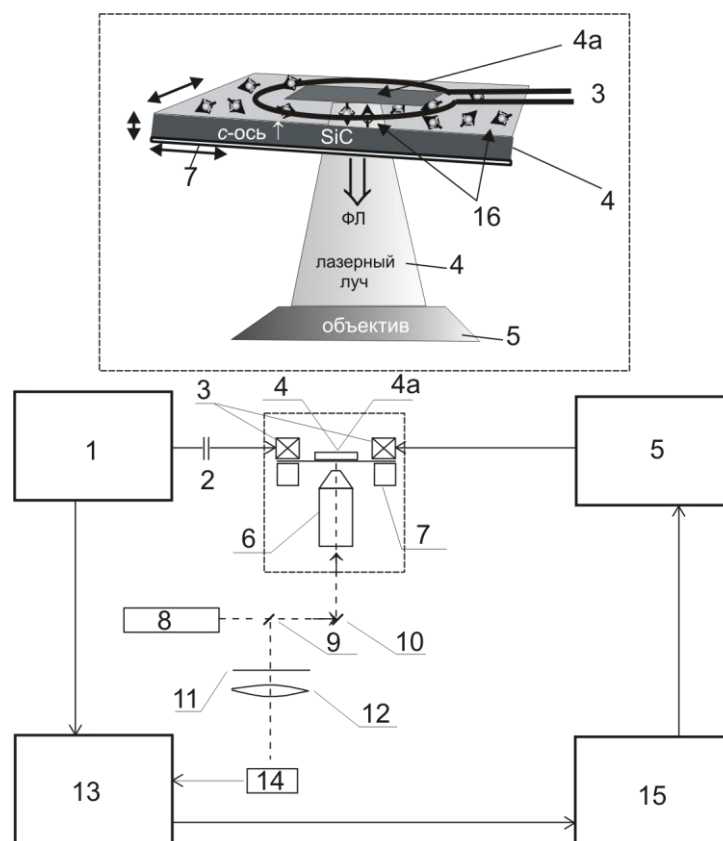
Рисунок 5.2 (верх) Энергии спиновых подуровней и первая точка АПУ в магнитном поле $V_1 = D/g\mu_B$. Кружком отмечена точка АПУ. (низ)

Зарегистрированный по изменению интенсивности сигнал АПУ спиновых центров в 6H-SiC с расщеплением в нулевом магнитном поле, равном 28 МГц ($D = 14$ МГц); сигнал зарегистрирован при комнатной температуре для ориентации магнитного поля смещения и модуляционного магнитного поля вдоль c -оси кристалла.

Предложенный оптический квантовый магнитометр для измерения локального магнитного поля с микронным разрешением представлен на Рисунке 5.3. Магнетометр основан на твердотельной электронной спиновой системе, состоящей из множества спиновых центров, которые расположены в пределах кристаллической решетки SiC гексагональных или ромбических политипов. Ориентация спиновых центров совпадает с гексагональной осью c кристалла. Монокристалл SiC со спиновыми центрами, вырезанный таким образом, чтобы плоскость кристалла была перпендикулярна гексагональной c -оси кристалла, помещается в постоянное и переменное магнитные поля, создаваемые одной и той же катушкой, что исключает их неаксиальность. Постоянное магнитное поле (поле смещения) соответствует величине, при которой происходит первое

антипересечение спиновых подуровней, определяемое соотношением $V_I = D/g\mu_B$: в 6H-SiC это поле имеет величину 0.5 мТл; в 4H-SiC - 1.25 мТл; в 15R-SiC - 0.9 мТл.

С помощью оптических компонент конфокального сканирующего микроскопа, выделяется рабочий объем образца, на который фокусируется свет лазера и с которого снимается люминесценция для измерения сигналов АПУ. По изменению интенсивности ФЛ спиновых центров в момент АПУ, условия которого создаются путем подачи постоянного магнитного поля (поля смещения) и модуляции магнитного поля с помощью модуляционной катушки. Сравнение полученной величины магнитного поля с реперным магнитным полем позволяет получить величину поля смещения. Измеряемое магнитное поле приводит к сдвигу сигнала АПУ, знак которого определяет отклонение магнитного поля от реперной величины смещения магнитного поля.



Рисунке 5.3. Блок схема оптического квантового магнетометра. На вставке показан узел оптического микроскопа со сканирующим столиком в виде рабочего кристалла SiC (обозначения в тексте).

Оптический квантовый магнетометр (Рисунок 5.3) содержит генератор НЧ 1, конденсатор 2, катушку для модуляции магнитного поля 3, рабочий кристалл

(например, 6H-SiC с активными спиновыми центрами), 4 на котором помещен исследуемый образец 4а, управляемый блок питания магнита 5, объектив 6, сканирующий столик с пьезо-элементом 7, лазер 8, полупрозрачное зеркало 9, зеркало 10, светофильтр 11, линзу 12, синхронный детектор 13, фотоприемник в виде ФЭУ или фотодиода 14, блок управления 15. Система оптического возбуждения и регистрации люминесценции может быть частью конфокального микроскопа, если требуется 2D или 3D сканирование малого оптически возбуждаемого объема (вплоть до 0.2 мкм). На вставке Рисунок 5.3 показан узел оптического микроскопа, включающий сканирующий столик в виде рабочего кристалла карбида кремния 4, содержащего высокую концентрацию активных спиновых центров 16, находящихся вблизи поверхности кристалла, который помещен на сканирующий столик 7. С помощью луча лазера, проходящего через фокусирующий объектив 6, выделяется возбуждаемый объем кристалла карбида кремния, близкий к поверхности кристалла и содержащий активные спиновые центры, условно показанные на рисунке, которые располагаются в тесном контакте с измеряемым образцом 4а, распределение локальных магнитных полей в котором предполагается измерить.

Работа магнитометра осуществляется с использованием синхронного детектирования, при этом прикладывается осциллирующее магнитное поле с низкой частотой модуляции в диапазоне от десятков герц до десятков килогерц, амплитуда модуляции может изменяться в зависимости от ширины сигналов от 0.01 мТл до 0.1 мТл и в результате сигналы фотодетектора модулируются на первой гармонике с использованием синхронного детектирования. Сигналы с синхронного детектора как функция магнитного поля в виде первой производной показаны на Рисунке 5.2.

Настройка магнитометра с помощью подачи смещения в виде постоянного магнитного поля осуществляется таким образом, чтобы нулевой сигнал с синхронного детектора был в центре резонанса, обусловленного антипересечением магнитных подуровней, и этот сигнал с синхронного детектора дает самый высокий магнитный отклик. Серия откликов магнитометра, когда

дополнительное магнитное поле подается в область локализации спиновых центров в SiC, показана на Рисунке 5.2. Поскольку эти сигналы соответствуют свету, который взаимодействует с пространственно разделенными частями рабочего кристалла при сканировании в плоскости, перпендикулярной лазерному лучу, разница сигнала измеряет градиент магнитного поля в поперечной для лазерного пучка плоскости. Возможная величина определения магнитных полей в пятне оптического возбуждения с диаметром порядка 0,3 мкм, достигаемого с помощью конфокального микроскопа, порядка 500 нТл при времени измерения сигнала 1 с ($500 \text{ нТл}\sqrt{\text{Гц}}$).

Следует отметить, что при детектировании сигнала магнитного отклика с помощью АПУ снимается временное ограничение для обычного ОДМР, то есть когда амплитуда переменной магнитной компоненты микроволнового поля, B_1 , должна быть достаточно велика, чтобы перевернуть спин в короткий промежуток времени, соответствующий времени жизни в возбужденном состоянии. Для спиновых центров в SiC эта величина составляет примерно 10 нс, при этом необходимые микроволновые магнитные поля B_1 должны составлять единицы мТ.

5.2 Оптический квантовый термометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней

Возможность отслеживать изменения на уровне суб-кельвина в большом диапазоне температур может обеспечить понимание органических и неорганических систем, получить принципиально новую информацию о процессах, приводящих к тепловыделению, например, при обмене энергии в опухолях или в интегральных схемах.

Такой термометр должен использовать в качестве активного материала карбид кремния, содержащий спиновые центры, и вместо ОДМР с использованием ВЧ должно применяться физическое явление антипересечения спиновых уровней в возбужденном состоянии спиновых центров, которое приводит к сильному изменению интенсивности фотолюминесценции в области

магнитных полей близких к точке антипересечения уровней (АПУ) энергии. При этом выбираются такие уровни спинового центра, точка пересечения которых в магнитном поле сильно зависит от температуры, что позволяет использовать этот эффект для определения локальной температуры в объеме карбида кремния, возбуждаемым лазерным излучением.

Спиновый гамильтониан H , описывающий спиновые подуровни в магнитном поле \mathbf{B} , ориентированном вдоль гексагональной c -оси (z) имеет вид:

$$H = g\mu_B \mathbf{S}_z \mathbf{B} + D(T) [\mathbf{S}_z^2 - 1/3S(S + 1)],$$

где \mathbf{B} – постоянное магнитное поле, \mathbf{S}_z – оператор проекции электронного спина $S = 3/2$ на направление внешнего магнитного поля; $g = 2,002$ – электронный g -фактор; μ_B - магнетон Бора, $D(T)$ - параметр расщепления тонкой структуры спинового центра в аксиальном кристаллическом поле в SiC. Именно на зависимости $D(T)$ возбужденного состояния (рис. 2) основан метод измерения температуры в выделенном оптически объеме кристалла. При этом важно подчеркнуть, что D в основном состоянии практически не зависит от температуры. Отсутствие зависимости для основного состояния может быть использовано для измерения локальных магнитных полей в выделенном оптически объеме кристалла.

На Рисунке 5.4 (а) показана структурная формула двух спиновых центров с основным и возбужденным спиновыми состояниями $S = 3/2$ (V_{Si} – отрицательно заряженная вакансия кремния; V_C – нейтральная вакансия углерода) для карбида кремния политипа 6H-SiC. Ниже на этом же рисунке приведена схема энергетических спиновых уровней в магнитном поле для возбужденного состояния спинового центра SC1 в 6H-SiC. На схеме энергетических уровней точки антипересечения уровней (АПУ) показаны кружком для спиновых уровней с проекциями спинов (M_S) $M_S = -3/2$; $M_S = 1/2$ (АПУ1), и квадратом для АПУ2 с $M_S = -3/2$; $M_S = -1/2$.

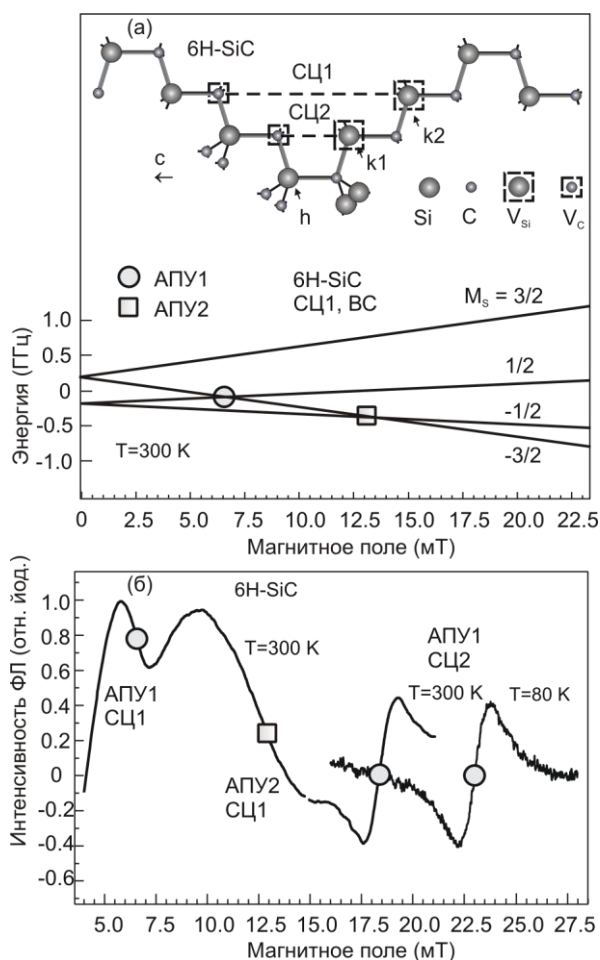


Рис. 5.4 (а) Структурная формула двух спиновых центров (СЦ) с основным и возбужденным квадруплетными спиновыми состояниями $S = 3/2$. Точка антипересечения уровней показана кружком для спиновых уровней с проекциями спинов (M_S) $M_S = -3/2; M_S = 1/2$ (АПУ1); и квадратом для АПУ с $M_S = -3/2; M_S = -1/2$ (АПУ2). (б) Изменения интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) спиновых центров в зависимости от приложенного магнитного поля в области антипересечения уровней для возбужденных квадруплетных состояний СЦ1 и СЦ2 в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные при двух температурах 300 К и 80 К; точки перегиба для АПУ1 и АПУ2 обозначены кружком и квадратом соответственно; для СЦ2 показаны только кривые в области АПУ1.

На Рисунке 5.4 (б) приведены изменения интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) спиновых центров в зависимости от приложенного магнитного поля при двух температурах 300 К и 80. Приведенные зависимости, зарегистрированные в области антипересечения уровней для возбужденных состояний СЦ1 и СЦ2 в кристалле 6H-SiC. На зависимостях точки перегиба для

АПУ1 и АПУ2 обозначены кружком и квадратом соответственно. Для СЦ2 показаны только кривые в области АПУ1.

На Рисунке 5.5. приведены градуировочные графики в виде зависимости положения АПУ1 для СЦ1 и СЦ2 от температуры в кристалле 6H-SiC. На рисунке указано изменение магнитного поля (ΔB) АПУ1 в двух точках активного материала, находящихся при разных температурах (разность температур создается, например, нагревателем, расположенным на разных расстояниях от заданных точек). Разность температур (ΔT) в заданных точках определяется с помощью градуировочной кривой.

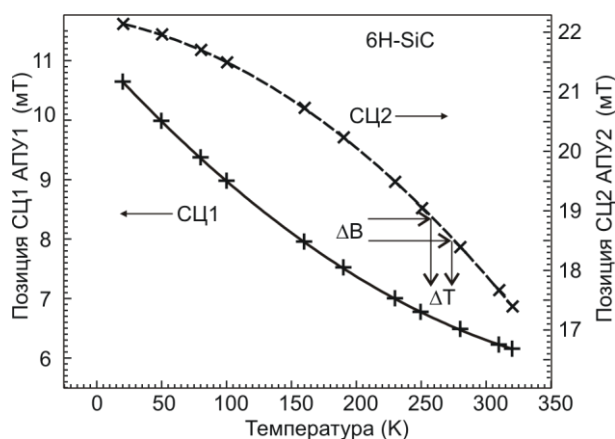


Рисунок 5.5 Градуировочные графики в виде зависимости положения АПУ1 для СЦ1 и СЦ2 от температуры в кристалле 6H-SiC.

На Рисунке 5.6 (а) приведены изменения интенсивности фотолюминесценции при двух температурах 240 К и 80 К, возбужденных спиновых центров в кристалле 4H-SiC в зависимости от приложенного магнитного поля в области антипересечения уровней АПУ1. Ниже на Рисунке 5.6 (б) показана градуировочная кривая, как и на Рисунке 5.5, для возбужденного спинового центра в политипе карбида кремния 4H-SiC. На вставке рисунка показана структура спинового центра.

Термометрия на явлении антипересечения уровней основана на измерении интенсивности люминесценции. Регистрируют кривые зависимости изменения

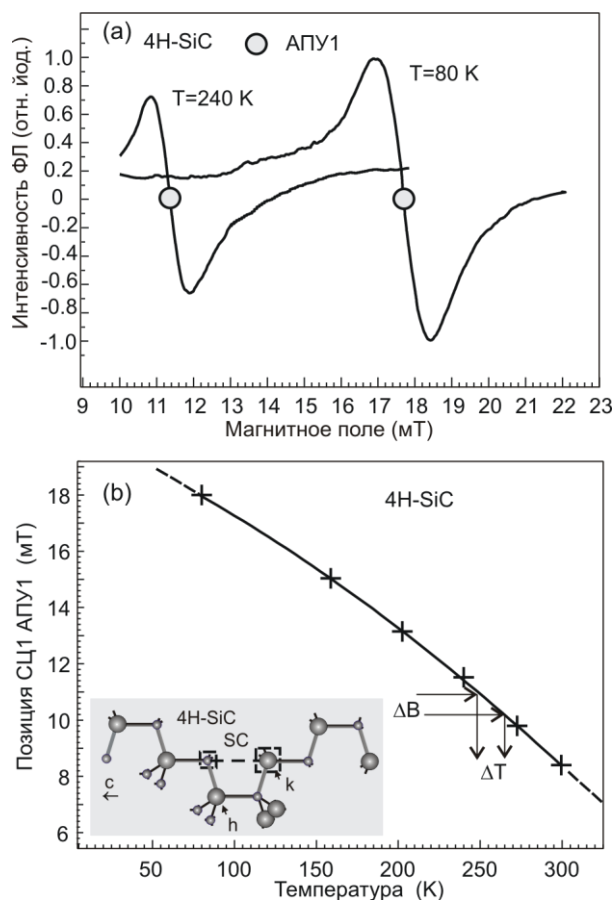


Рисунок 5.6 (а) Изменения интенсивности ФЛ спиновых центров в зависимости от приложенного магнитного поля в области антипересечения уровней АПУ1 для возбужденных квадруплетных состояний SC в кристалле 4H-SiC, зарегистрированные при двух температурах 240 К и 80 К. (б) Градуировочная кривая зависимости положения антипересечения уровней (АПУ1) энергии от температуры в постоянном магнитном поле, зарегистрированная по изменению фотолюминесценции в области АПУ для возбужденного квадруплетного состояния спинового центра в политипе карбида кремния 4H-SiC. На вставке показана структура спинового центра.

величины постоянного магнитного поля при разных температурах. Строят градуировочную кривую термометра. Затем помещают на поверхность кристалла SiC исследуемый образец и измеряют магнитное поле в точке АПУ. Используя известную градуировочную кривую, определяют температуру в области

возбуждения люминесценции. Проводя сканирование поверхности образца можно построить карту распределения температур по образцу.

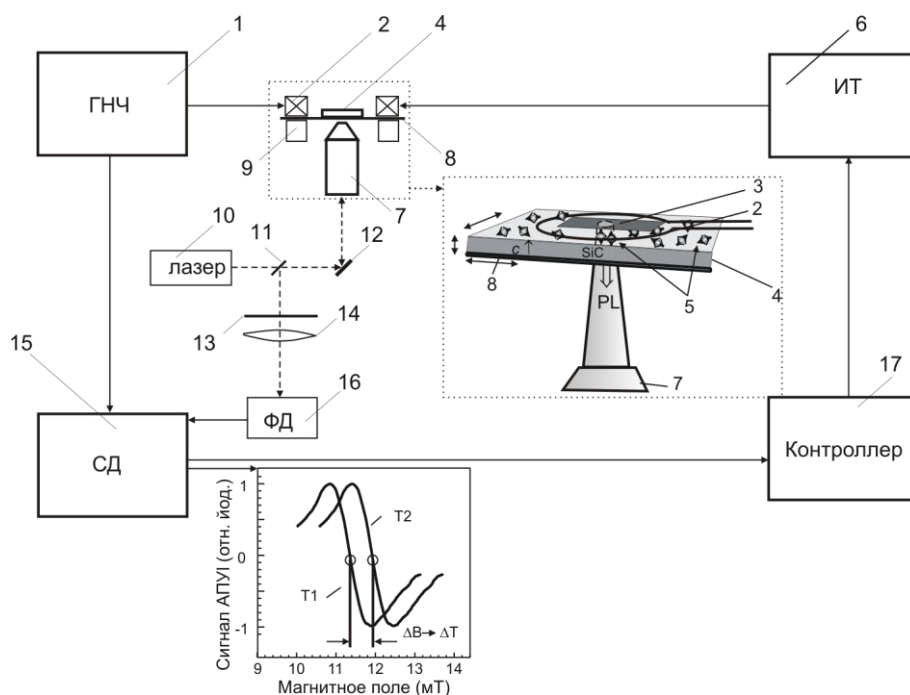


Рисунок 5.7. Блок-схема оптического квантового термометра. На вставке показан узел оптического микроскопа со сканирующим столиком, на котором помещен активный материал в виде кристалла карбида кремния со спиновыми центрами, показанный схематически в аксонометрии, ФЛ, возбуждаемая лазером через объектив микроскопа. Внизу показаны изменения интенсивности фотолюминесценции в области АПУ1 спиновых центров в возбужденном квадруплетном состоянии кристалла карбида кремния в зависимости от величины постоянного магнитного поля для двух температур (T_1 и T_2); ΔB – расстояние между двумя положениями АПУ1 в магнитном поле, ΔT – сдвиг по температурам между двумя измерениями

Реализация термометрии на основе сигнала АПУ возможна с помощью прибора, схема которого представлена на Рисунке 5.7. Для создания и развертки магнитного поля используется источник постоянного тока 6 (ИТ). Для формирования частоты модуляции используется генератор низких частот 1 (ГНЧ) и катушка 2 электромагнита. Созданное магнитное поле проникает в кристалл карбида кремния 4 и исследуемый образец 3. Спиновые центры 5 реагируют на

тепловой контакт с образцом 3, и можно регистрировать изменение люминесценции возбужденных спиновых центров с помощью объектива 7. Возбуждение осуществляется с помощью лазера 10 с длиной волны 808 нм. Сбор сигнала люминесценции происходит через полупрозрачное зеркало 11, зеркало 12, светофильтр 13 и линзу 14. Детектирование люминесценции осуществляется с помощью фотодетектора 16 (ФД-фотодетектор) с диапазоном чувствительности 800-1100 нм. Далее сигнал поступает с детектора на синхронный детектор 15 (СД) и далее на блок управления и регистрации спектров 17 (контроллер). Для получения пространственного разрешения используется сканирующий столик 8 с пьезоэлементом 9.

5.3 Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении выжигания провалов в ОДМР спектре

Сенсоры на основе спиновых центров окраски работают на физических явлениях, описанных в главах 3 и 4. В этом разделе главы будут описаны принципы проводимых экспериментов и приведены примеры использования сенсоров на основе спиновых центров окраски.

В качестве активного материала сенсора используется карбид кремния, содержащий спиновые центры окраски со спином $S=3/2$. Принцип работы основан на регистрации сигналов ОДМР или АПУ, которые осуществляются с помощью детектирования изменения интенсивности фотолюминесценции. Для уменьшения ширины линии ОДМР и увеличения зависимости положения сигнала ОДМР от значения магнитного поля используется методика выжигания провалов с приложением двух радиочастот (РЧ), величины которых находятся в пределах линии ОДМР. Прикладывается постоянная частота накачки и происходит зондирование с помощью второй сканирующей частоты. Основной причиной большой ширины линии ОДМР является неоднородное уширение, которое обусловлено локальными неоднородностями напряжений и магнитных полей.

Устройство оптического магнитометра в первую очередь включает в себя лазер накачки, излучающий свет в инфракрасном (ИК) диапазоне, который через

разветвитель луча в виде полупрозрачного зеркала и объектива фокусирует лазерный луч на активный материал, представляющий собой кристалл карбида кремния, содержащий активные вакансионные спиновые центры окраски атомарных размеров. Схема оптического квантового магнитометра совпадает с устройством спектрометра ОДМР, описание которого приведено во второй главе.

Для измерения магнитных полей в различных исследуемых объектах в виде приготовленных образцов, последние помещаются на активный материал, в котором возбуждается ФЛ и регистрируется ОДМР, характеристики которого зависят от исследуемого образца. При этом первый выход генератора НЧ соединен с первым входом ВЧ генератора зондирования или с первым входом ВЧ генератора накачки (в зависимости от опции измерения магнитного поля), второй выход генератора НЧ соединен с первым входом синхронного детектора, второй вход синхронного детектора подключен к выходу фотоприемника, выход синхронного детектора соединен с входом блока управления, выход блока управления подключен к входу ВЧ генераторов, выходы ВЧ генераторов соединены с системой подачи ВЧ на активный материал в виде витка или катушки, выход блока питания для магнитного смещения также соединен с витком или катушкой. Активный материал выполнен в виде монокристалла карбида кремния гексагонального или ромбического политипа, плоскость которого перпендикулярна гексагональной оси монокристалла, вдоль которой ориентированы оси активных спиновых центров.

На Рисунке 5.9 представлена условная схема регистрации провала, выжигаемого в неоднородно уширенном сигнале ОДМР. Принимается Гауссовой форму линии (инвертируемая) провала обозначим как $P(f)$, $P(f) = (\Delta P / \Delta f \sqrt{2\pi}) \exp(-f^2 / 2\Delta f^2)$. Провал расположен в центре гауссова распределения и соответствует частоте $f(n)$. Ниже представлен сигнал провала в виде производной (dP/df). Ноль частоты соответствует частоте накачки.

На Рисунке 5.10 приведены примеры спектрально выжигаемых провалов в неоднородно уширенной линии спектра ОДМР. Спектр зарегистрирован в кристалле карбида кремния политипа 15R-SiC при комнатной температуре с

двумя схемами регистрации: (верх) с низкочастотной модуляцией мощности ВЧ зондирования с приложением второй ВЧ накачки $f(n) = 48.14$ МГц, (низ) с низкочастотной модуляцией частоты ВЧ зондирования с приложением второй ВЧ накачки $f(n) = 48.14$ МГц. Частота наблюдаемого спутника $f(c)$ соответствует нескомпенсированному внешнему магнитному полю 69 мкТл. Для обеих схем регистрации приведены спектры, зарегистрированные с подачей дополнительного внешнего магнитного поля 7 мкТл (серый цвет линий), где виден сдвиг частоты спутников, при этом в обеих схемах регистрации частота положения дырки, выжигаемой на частоте накачки $f(n)$ не изменяется. Схема с НЧ модуляцией частоты ВЧ накачки позволяет регистрировать сигналы выжигаемых провалов с помощью синхронного детектирования в виде производных, что увеличивает разрешение сигналов и

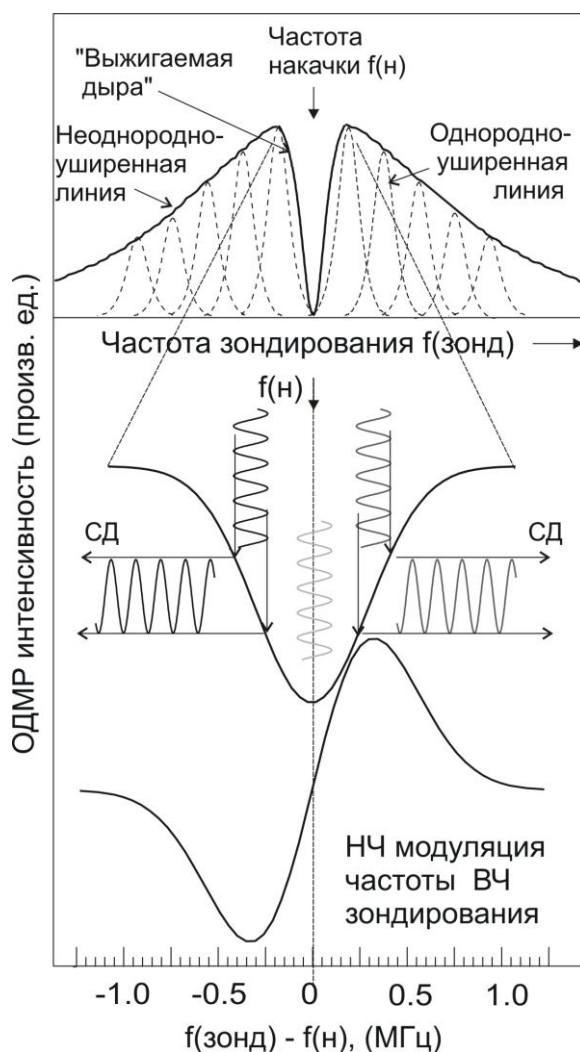


Рисунок 5.9 Условная схема регистрации спектральной выжигаемого провала в неоднородно уширенном сигнале ОДМР.

повышает чувствительность измерений. Для схемы модуляции частоты в магнитометре чувствительность может быть определена с помощью отклика на отклонение от нуля и шумового сигнала. Минимальная разрешенная частота δf_{\min} (чувствительность) при синхронном детектировании зависит от ширины линии Δf , амплитуды модуляции частоты f_m и шума в форме: $\delta f_{\min} = (\Delta P_{\text{noise}}) / [f_m (d^2 P / df^2)]$ (или $\delta f_{\min} f_m (d^2 P / df^2) = \Delta P_{\text{noise}}$, где $P(f) = (\Delta P / \Delta f \sqrt{2\pi}) \exp(-f^2 / 2\Delta f^2)$ в центре гауссовского распределения при частоте $f(c)$, ΔP - это резонансное изменение интенсивности ФЛ с максимумом при частоте $f(c)$). На Рисунке 5.10 был показан принцип получения сигнала выжигаемого провала на частоте накачки $f(n)$, однако данная частота не изменяется в магнитном поле, как видно из Рисунка 5.11 и измерения магнитного поля выполняются на частотах спутников $f(c)$.

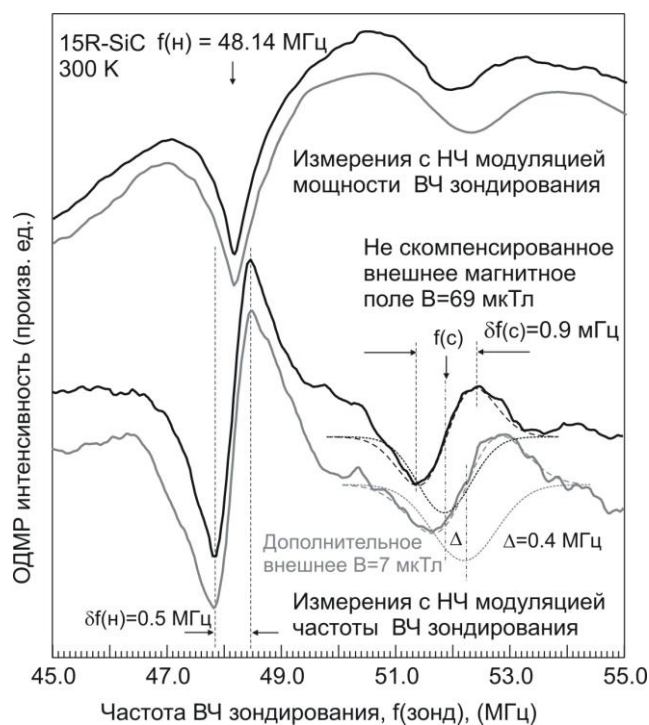


Рисунок 5.10 Примеры спектрально выжигаемых провалов в неоднородно уширенной линии ОДМР.

На Рисунке 5.11 приведена серия измерений магнитного поля, изменяющегося с шагом 3.3 мкТл от внешнего поля 6.6 мкТл до 16.5 мкТл. Измерения проведены в кристалле карбида кремния политипа 4H-SiC при

комнатной температуре со следующей схемой регистрации: на кристалл подается высокочастотная (ВЧ) накачка с постоянной частотой накачки $f(n) = 69.8$ МГц с низкочастотной модуляцией мощности на частоте 1130 Гц, на которой происходит регистрация сигнала с помощью синхронного детектора, с приложением от второго ВЧ генератора ВЧ зондирования $f(\text{зонд})$ с разверткой в диапазоне 65 – 75 МГц, в который попадает неоднородно уширенная линия сигнала ОДМР спиновых центров с центром, совпадающим с частотой накачки $f(n)$. Видны сателлиты $f(c1)$ и $f(c2)$, которые появляются с разных сторон от частоты накачки, и частота сателлитов зависит от создаваемого внешнего магнитного поля. Стрелками показаны разности частот $f(n)-f(c1)$ и $f(c2)-f(c1)$, которые используются для определения локального магнитного поля в объеме кристалла, возбуждаемого сфокусированным лазерным лучом (до 0.2 мкм в конфокальном микроскопе и до 10 нм в системе STED) в соответствии с формулами: $B = [f(n)-f(c1)]/2\gamma$ или $B = [f(c2)-f(c1)]/4\gamma$.

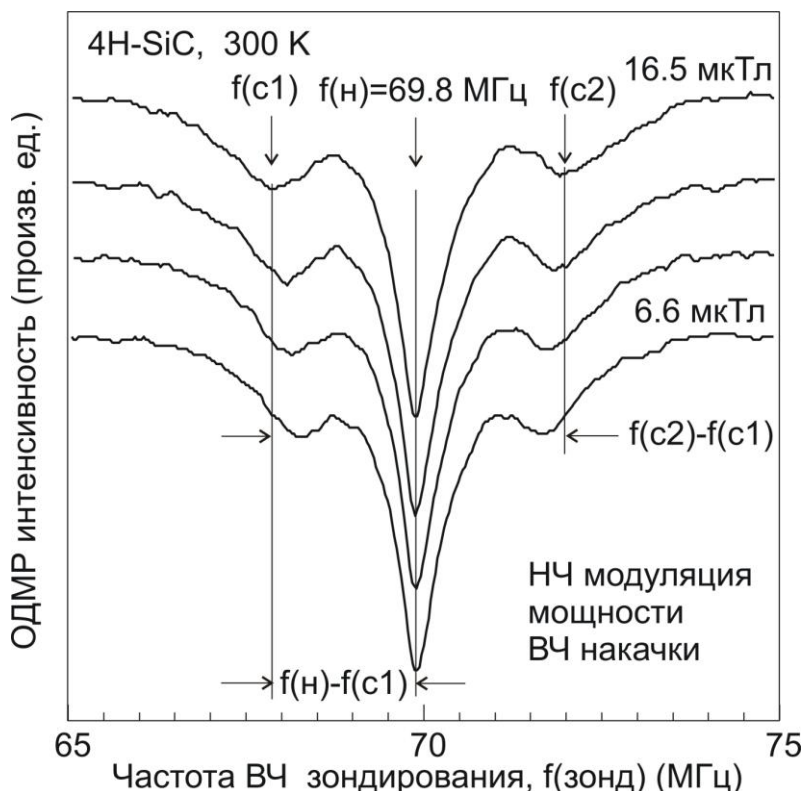


Рисунок 5.11 приведена серия измерений магнитного поля, изменяющегося с шагом 3.3 мкТл от внешнего поля 6.6 мкТл до 16.5 мкТл, проведенных в кристалле карбида кремния политипа 4H-SiC при комнатной температуре.

На Рисунке 5.12 представлены зависимости разности частот $[f(n)-f(c1)]$ и $[f(c2)-f(c1)]$, которые используются для определения локального магнитного поля в объеме кристалла, возбуждаемого сфокусированным лазерным лучом, при ступенчатом изменении внешнего магнитного поля на 3.3 мкТл, которые находятся в соответствии с формулами для вычисления магнитного поля: $B = [f(n)-f(c1)]/2\gamma$ или $B = [f(c2)-f(c1)]/4\gamma$. Время записи одного полного спектра составляет примерно 50 сек. При измерении относительных изменений локального магнитного поля во времени или при пространственном сканировании измеряется сдвиг частоты спутника $f(c)$, например линии производной, как показано на Рисунке 5.12, в этом случае измерение производится за время менее секунды. Чувствительность такого измерения, исходя из величины шума ~ 0.1 МГц, что в соответствии с формулой $B = [f(n)-f(c)]/2\gamma$ соответствует чувствительности в определении изменения магнитного поля $\sim 1 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$.

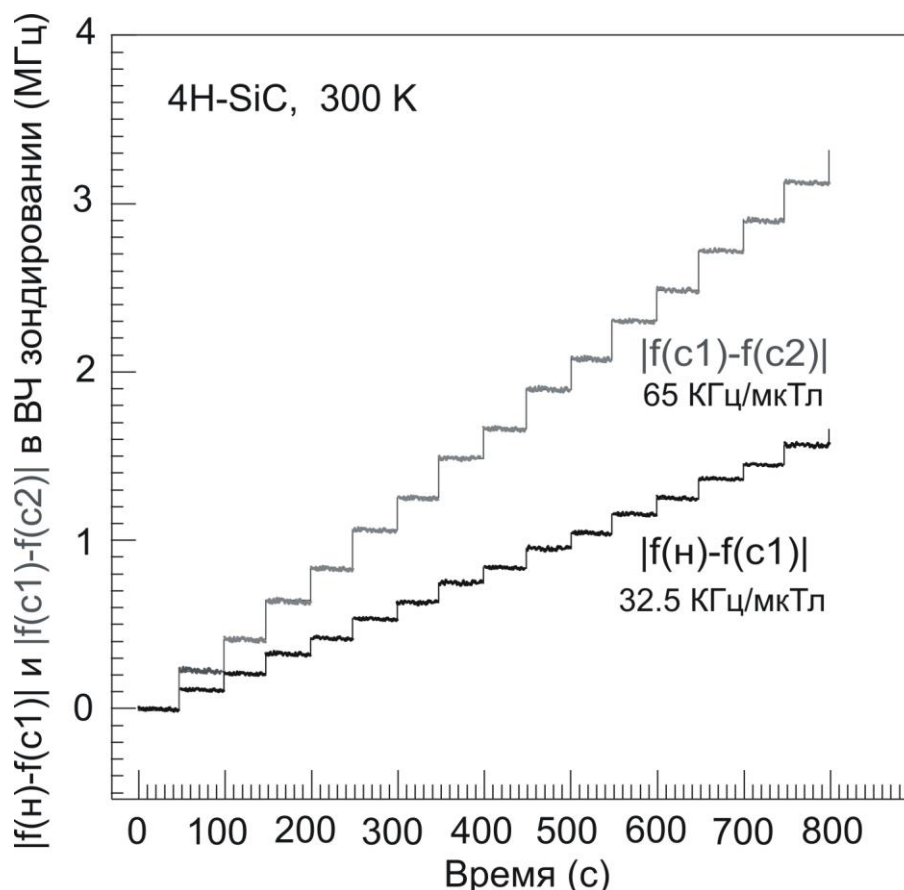


Рисунок 5.12 Зависимости разности частот $[f(n)-f(c1)]$ и $[f(c2)-f(c1)]$ со временем при ступенчатом изменении внешнего магнитного поля на 3.3 мкТл.

На Рисунках 5.10-5.12 представлены измерения с использованием кремниевого фотодиода без охлаждения. С использованием более чувствительной системы регистрации, например лавинный фотодиод с охлаждением или сверхпроводящего детектора одиночных фотонов, можно оптимизировать чувствительность детектирования сигнала ФЛ, и по нашим оценкам чувствительность может достигать ~ 100 нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ в пределах объема порядка 10^{-13} см³ при работе в непрерывном режиме. Дальнейшее повышение чувствительности возможно с использованием импульсных методов ОДМР и выбором оптимального материала карбида кремния с пониженной концентрацией парамагнитных дефектов и обедненным содержанием изотопов с магнитными моментами.

Далее приведено описание сканирующего устройства используемого для диагностики магнитных и температурных полей. Сенсоры на основе микро- или нанокристаллов SiC с ансамблем сильнолокализованных спиновых центров окраски, помещенные на зонд атомно-силового микроскопа, могут быть размещены в непосредственной близости от внешних источников магнитного поля. Для исследований используется радиоспектроскопический комплекс, включающий сканирующий спектрометр магнитного резонанса, созданный с использованием совмещенного АСМ и конфокального микроскопов компании НТ-МДТ Спектрум Инструментс. В качестве реализации метода массив спиновых центров окраски вводится в наноразмерный кристалл SiC, закрепленный на острие зонда, который можно приблизить к исследуемому образцу на расстояние в несколько нанометров.

На Рисунке 5.13. (а) представлен элемент сканирующего микроскопа на основе помещенного на острие АСМ микро- или нанокристалла SiC со спиновыми центрами, который служит в качестве чувствительного магнитометра (термометра) с субмикронным пространственным разрешением. Возможна также экспериментальная реализация на основе сканирующего микроскопа ближнего поля, при этом нанокристалл SiC может быть прикреплен непосредственно на конце изогнутого и конусного оптического волокна или аппретурного зонда.

Особенно перспективным здесь является уникальное свойство ФЛ и возбуждения ФЛ спиновых центров в SiC: длины волн для возбуждения и регистрации ФЛ этих центров лежат в полосе прозрачности волоконной оптики и биологических объектов.

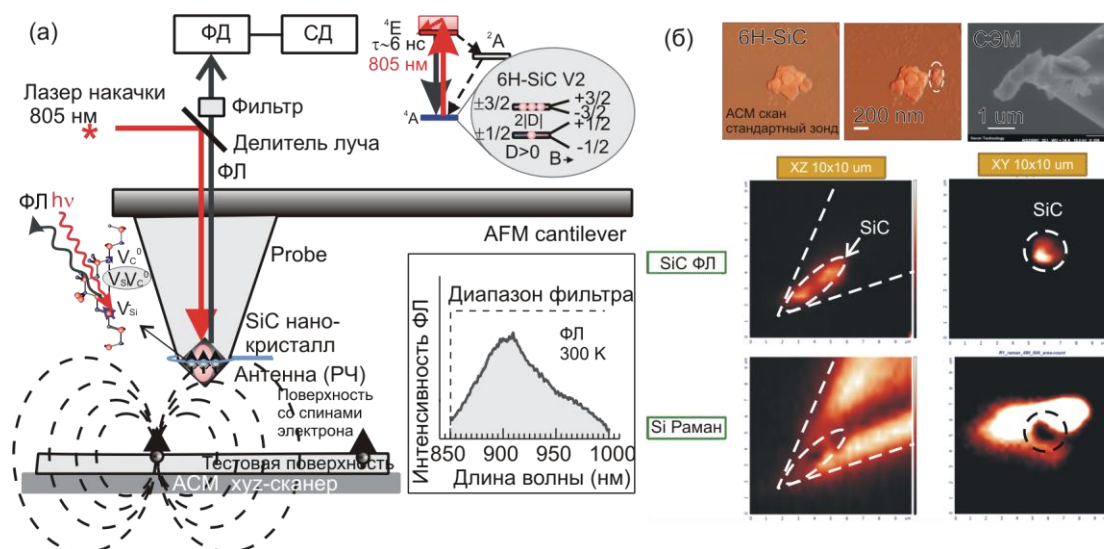


Рисунок 5.13. (а) Упрощенная схема сканирующего микроскопа на основе микро- или нанокристалла SiC со спиновыми центрами, помещенного на острие АСМ. На верхней вставке условно показана схема оптического выстраивания населенностей спиновых уровней для центров окраски 6H-SiC (условно изображена структура центра окраски). Представлено изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) зонда АСМ после захвата наночешуйки на кончик зонда. (вставка) Спектр ФЛ при 300 К. (б) Верхний ряд: АСМ манипуляция и захват на кончик зонда наночешуйки SiC; АСМ изображения агломерата SiC чешуек на Si подложке: до манипуляции, в ходе манипуляции и после захвата наночешуйки на кончик АСМ зонда. Средний и нижний ряды: тоновые изображения ФЛ спиновых центров в нанокристалле (SiC ФЛ) и комбинационного рассеяния кремния, проявляющие нанокристаллы SiC на кремниевом зонде.

На Рисунке 5.13 (б) продемонстрирована манипуляция и захват на кончик зонда наночешуйки SiC. В верхнем ряду последовательно показаны АСМ

изображения агломерата SiC чешуек на Si подложке: до манипуляции, в ходе манипуляции и изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) после захвата нано-чешуйки (выделена пунктирным овалом, высота 100 нм) на кончик АСМ зонда. На среднем и нижнем рядах показаны тоновые изображения сигналов ФЛ спиновых центров (SiC ФЛ) и комбинационного рассеяния (Si Раман), проявляющие нанокристаллы 6H-SiC со спиновыми центрами на пирамидальном заострении кремниевого зонда NSG10. Спектр ФЛ нанокристалла 6H-SiC показан на вставке к Рисунку 5.13 (а).

С помощью такого модифицированного АСМ зонда становится возможным проводить измерения магнитных и/или температурных полей, применяя все перечисленные выше эффекты. Оптическое возбуждение ФЛ может осуществляться по разным схемам, в зависимости от конструкции микроскопа. Важным достоинством метода является возможность использования одного и того же ансамбля спиновых центров для регистрации магнитных и температурных полей.

Заключение

1. Разработан и изготовлен сканирующий спектрометр магнитного резонанса на основе комбинации конфокального и атомно-силового микроскопов и зарегистрирован магнитный резонанс спиновых центров окраски в сфокусированном объеме лазерного возбуждения по изменению их фотолюминесценции при комнатных температурах.
2. В карбид кремния гексагональных и ромбических политипов (4H, 6H, 15R) методом облучения ионизирующим излучением (электронами, протонами, нейтронами) введены спиновые центры окраски, обладающие свойством оптического выстраивания населенностей спиновых уровней в широком диапазоне температур и эффективной фотолюминесценцией в ближней ИК области спектра (850-950 нм) с высоким квантовым выходом.
3. Осуществлено оптическое детектирование магнитного резонанса (ОДМР) на спиновых центрах окраски путем резонансного воздействия радиочастотным излучением на эти центры в широком интервале температур, включая комнатные, с высокой чувствительностью, вплоть до регистрации счетного количества спинов.
4. Обнаружен и продемонстрирован эффект выжигания узких провалов в неоднородно уширенных линиях ОДМР спиновых центров окраски в разных политипах карбида кремния при воздействии резонансного радиочастотного излучения на двух частотах, осуществлены спиновые манипуляции с выбранными спиновыми пакетами.
5. Наблюдался оптический отклик в магнитных полях, соответствующих антипересечению зеemanовских спиновых уровней основного и возбужденного состояний центров окраски со спином $S=3/2$ в карбиде кремния в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше, что позволило реализовать полностью оптические квантовые сенсоры магнитных полей и температур с субмикронным пространственным разрешением.

6. Зарегистрированы эффекты кросс-релаксации по оптическому каналу между спиновыми уровнями центров окраски с $S=3/2$, в которых происходит оптически индуцированное выстраивание спиновых уровней, и центрами окраски с $S=1$, в которых имеется Больцмановское распределение населенностей спиновых уровней, что позволяет реализовать полностью оптические квантовые сенсоры температуры с субмикронным пространственным разрешением, в виду зависимости положения сигналов кросс-релаксации в магнитном поле от температуры.

7. Выполнены исследования ОДМР и антипересечения уровней для спиновых центров окраски в нанокристаллах карбида кремния и разработаны сенсорные устройства с помещением упомянутых нанокристаллов на зонд атомно-силового микроскопа, совмещенного с конфокальным микроскопом.

8. Продемонстрированы возможности использования спиновых центров окраски в карбиде кремния в качестве сенсоров магнитного поля и температуры с субмикронным пространственным разрешением, а также в качестве элементной базы (кубитов, кудитов) для квантовых вычислений, работающих в условиях окружающей среды.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах:

A1. All-optical dc nanotesla magnetometry using silicon vacancy fine structure in isotopically purified silicon carbide / D. Simin, V. A. Soltamov, A. V. Poshakinskiy, **A. N. Anisimov**, R. A. Babunts, D. O. Tolmachev, E. N. Mokhov, M. Trupke, S. A. Tarasenko, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov and G. V. Astakhov1 //Phys. Rev. X. — 2016. — Vol.6. — P. 031014.

A2. Оптический квантовый термометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней/**А.Н. Анисимов**, Р.А. Бабунц, М.В. Музафарова, А.П. Бундакова, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов // Письма в ЖТФ. —2017. —Вып Том 43. — вып. 7. — стр. 70-77.

A3. Оптический квантовый магнитометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении антипересечения уровней/**А.Н. Анисимов**, Д.О. Толмачев, Р.А. Бабунц, М.В. Музафарова, А.П. Бундакова, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов, Е.Н. Мохов, G.V. Astakhov, V. Dyakonov // Письма в ЖТФ. — 2016. — Том 42. — вып. 12 — стр. 22-29

A4. Optical thermometry based on level anticrossing in silicon/**A. N. Anisimov**, D. Simin, V. A. Soltamov, S. P. Lebedev, P. G. Baranov, G. V. Astakhov and V. Dyakonov // Scientific Reports. — 2016. — V. 6. — Article number 33301.

A5. Spin centres in SiC for quantum technologies/G. V. Astakhov, D. Simin, V. Dyakonov, B. V. Yavkin, S. B. Orlinskii, I. I. Proskuryakov, A. N. Anisimov, V. A. Soltamov, P. G. Baranov // Applied Magnetic Resonance. — 2016.— V. 47, iss. 7.— P.793–812.

A6. Spin centres in SiC for all-optical nanoscale quantum sensing under ambient conditions /**A. N. Anisimov**, R. A. Babunts, S. V. Kidalov, E. N. Mokhov, V. A. Soltamov and P. G. Baranov// JETP Letters. —2016. —V. 104, iss. 2. — P. 82-87.

A7. Электронная структура и пространственное распределение спиновой плотности мелких доноров азота в кристаллической решетке SiC/**М.В. Музафарова**, И.В. Ильин, **А.Н. Анисимов**, Е.Н. Мохов, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов// ФТТ. —2016. — Том. 58, вып. 12. —стр. 2319-2335.

A8. Room-Temperature Level Anticrossing and Cross-Relaxation Spectroscopy of Spin Color Centers in SiC Single Crystals and Nanostructures /**A.N. Anisimov**, V.A. Soltamov, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, G. V. Astakhov, V. Dyakonov // Appl. Magn. Resonance. —2018. — Vol49, iss. 1. —p. 85-95.

A9. Raman Spectra of Thick Epitaxial GaN Layers Formed on SiC by the Sublimation Sandwich Method/**A. N. Anisimov**, A. A. Wolfsona, and E. N. Mokhov//, Semiconductors. —2018. — Vol. 52, No. 9. — p. 1225–1227.

A10. All-optical quantum thermometry based on spin-level cross-relaxation and multicenter entanglement under ambient conditions in SiC/**A.N. Anisimov**, V. A. Soltamov, I. D. Breev, R.A. Babunts E. N. Mokhov, G. V. Astakhov, V. Dyakonov, D.

R. Yakovlev, D. Suter, and P. G. Baranov// AIP Advances. — 2018. — 8. — Article number 085304.

A11. Spin diagnostics of local polytypic composition of silicon carbide with submicron spatial resolution /**A. N. Anisimov**, S. S. Nagalyuk, M. V. Muzafarova, A. P. Bundakova R. A. Babunts, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov// Appl. Magn. Resonance. —2018. — <https://doi.org/10.1007/s00723-018-1069-z>. — ISSN 1613-7507.

A12. Оптический квантовый термометр с субмикронным разрешением, основанный на явлении кросс-релаксации спиновых уровней /**А.Н. Анисимов**, Р.А. Бабунц, М.В. Музафарова, А.П. Бундакова, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов// Письма в ЖТФ. — 2018. — том 44, вып. 17. — стр. 34-41.

A13. Физические основы применения сканирующего зонда со спиновыми центрами в SiC для субмикронного квантового зондирования магнитных полей и температур/**А. Н. Анисимов**, В. А. Солтамов, И. Д. Бреев, М. М. Халисов, Р. А. Бабунц, А. В. Анкудинов, П. Г. Баранов // Письма в ЖЭТФ. — 2018. — том 108, вып. 9, — стр. 643 – 649.

Патенты:

П1. Способ измерения температуры / **Анисимов А.Н.**, Солтамов В.А., Музафарова М.В., Бундакова А.П., Бабунц Р.А., Баранов П.Г.// .Патент РФ № 2617293, Зарегистрировано в Госреестре 24.04.2017.

П2. Оптический квантовый термометр / **Анисимов А.Н.**, Бабунц Р.А., Музафарова М.В., Ильин И.В., Солтамов В.А., Баранов П.Г.// Патент РФ № 2617194, Зарегистрировано в Госреестре 21.04.2017.

П3. Оптический магнитометр /Бабунц Р.А., Музафарова М.В., **Анисимов А.Н.**, Толмачев Д.О., Астахов Г.В., Солтамов В.А., Баранов П.Г.// Патент РФ № 2607840, Зарегистрировано в Госреестре 20.01.2017

П4. Способ измерения магнитного поля / Бабунц Р.А., Музафарова М.В., **Анисимов А.Н.**, Бундакова А.П., Толмачев Д.О., Астахов Г.В., Солтамов В.А., Баранов П.Г.// Патент РФ № 2601734, Зарегистрировано в Госреестре 13.10.2016

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс
ДЭЯР – двойной электронно-ядерный резонанс
СЗМ – сканирующий зондовый микроскоп
ФЛ – фотолюминесценция
АСМ – атомно-силовой микроскоп
АПУ – антипересечение уровней
СЭМ - сканирующий электронный микроскоп
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭСЭ – электронное спиновое эхо
СЦ – спиновые центры
ИК – Инфракрасный
НЧ – Низкочастотный
РЧ – Радиочастота
СВЧ – Сверх высокая частота
ГНЧ – генератор низкой частоты
СД - синхронный детектор
ФД - фотодетектор
SiC - карбид кремния
ВЧ - высокая частота
КРС - спектроскопия комбинационного рассеяние света.
РРГ - регуляторов расхода газа
ВИМС - вторичная ионная масс-спектроскопия
ОС - основное состояние
ВС - возбужденное состояние
АПУОС – антипересечение уровней основного состояния
АПУВС– антипересечение уровней возбужденного
КР - кросс-релаксация

Список литературы

1. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов/ Абрагам А., Блини Б.// Москва издательство Мир.— 1973.— с.657.
2. Electron paramagnetic resonance/ S. Geschwind // New York Plenum Press.— 1972.— Chap. 5.
3. Optically detected magnetic resonance investigations of recombination processes in semiconductorst / Cavenett B.C. //Adv. Phys.— 1981.—Vol. 4.— pp. 475-538.
4. Magnetic resonance in micro- and nanostructures / Baranov P. G., Romanov N. G.// Appl. Magn. Reson.— 2001.— Vol. 21.— pp. 165-193.
5. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers/ A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski// Science.— 1997.—V. 276 .— Issue 5321, pp. 2012-2014.
6. Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo/ H. Moissan// Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences.— 1904.— p. 773–780.
7. Carbon Mineralogy and Crystal Chemistry /R. M. Hazen, R. T. Downs, A. P. Jones and L. Kah// Reviews in Mineralogy and Geochemistry.— 2013.— V. 75 .— doi:10.2138/rmg.2013.75.2.
8. Raman investigation of SiC polytypes / Nakashima S., Harima H. // J. Phys. Stat. Sol. – 1997. – 162. N 39. – P. 39-63.
9. ESR in irradiated silicon carbide/ L.A. de S. Balona and J.H.N. Loubser, // J. Phys. C: Solid St. Phys. A – 1970. – Vol. 3, – p. 2344- 2351.
10. Electron spin resonance of exchange-coupled vacancy pairs in hexagonal silicon carbide /V.S. Vainer, and V.A. Il'in/ Soviet Physics Solid State.— 1981 .—Vol. 23 .— 2126.
11. Intrinsic Defects in Cubic Silicon Carbide / H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida // Phys. stat. sol.— 1997.— Vol.162 .— 173.

12. Proton-implantation-induced defects in n-type 6H- and 4H-SiC: An electron paramagnetic resonance study /H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, G. Battistig, and I. Vickridge// *Phys. Rev. B.*— 2000.— Vol. 62 .— 10126.

13. Neutral and negatively charged silicon vacancies in neutron irradiated SiC: a high-field electron paramagnetic resonance study / P.G. Baranov, E.N. Mokhov, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, // *Physica B Condensed Matter.*— 2001 .— V. 308-310 p. 680.

14. Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications/ Pavel G. Baranov, Hans Jürgen von Bardeleben, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup / *Springer Series in Materials Science 253.*— 2017.— p. 182-197.

15. Vacancies in SiC: influence of Jahn-Teller distortions, spin effects, and crystal structure / Zywiets A., Furthmüller J., Bechstedt F. // *Phys. Rev. B.*— 1999.— V. 59.— pp. 15166–15180.

16. Analysis of schottky barrier heights of metal/SiC contacts and its possible application to high-voltage rectifying devices/ Itoh, H., Matsunami, H.// *Phys. Stat. Solidi A.*— 1997.— V. 162.— pp. 389–408.

17. Silicon antisite in 4H-SiC /Son, N.T., Hai, P.N., Janzén, E. // *Phys. Rev. Lett.*— 2002.— Vol.87.— 045502.

18. Identification of the carbon antisite-vacancy pair in 4H-SiC /Umeda, T., Son, N.T., Isoya, J., Janzén, E., Ohshima, T., Morishita, N., Itoh, H., Gali, A.,//. *Phys. Rev. Lett.*— 2006.— Vol. 96.— 145501.

19. The silicon vacancy in SiC/ E. Janzén, A. Gali, P. Carlsson, A. Gällström, B. Magnusson and N. T. Son.// *Physica B Condensed Matter.*— 2009.— V. 404.— 22, 4354.

20. High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond / L. T. Hall, G. C. Beart , E.A. Thomas , Simpson DA, L.P. McGuinness , J.H. Cole, J. H. Manton, R.E. Scholten, F. Jelezko, J. Wrachtrup , S. Petrou, L. C. Hollenberg // *Nature Scientific Reports.* – 2012. – Vol. 2, 401.

21. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond /J. F. Barry, M. J. Turner, J. M. Schloss, D. R. Glenn, Y. Song, M.

D. Lukin, H. Park, R. L. Walsworth // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – Vol. 113. – no. 49.

22. Atomic force microscope / G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber // Phys. Rev. Lett. –1986. –, Vol. 56, № 9.– p. 930 – 933.

23. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов // Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. – 2004. – Российская академия наук, Институт физики микроструктур. – с. 62.

24. Single defect centres in diamond / F. Jelezko and J. Wrachtrup// Phys. Stat. Sol. — 2006. —203, 3207.

25. EPR identification of the triplet ground state and photoinduced population inversion for a Si-C divacancy in silicon carbide /P. G. Baranov, I. V. Il'in, E. N. Mokhov, M. V. Muzafarova, S. B. Orlinskii, J. Schmidt // JETP Lett. — 2005. — V. 82. — p. 441.

26. Spin polarization induced by optical and microwave resonance radiation in a Si vacancy in SiC: A promising subject for the spectroscopy of single defects / P. G. Baranov, A. P. Bundakova, I. V. Borovykh, S. B. Orlinskii, R. Zondervan, J. Schmidt// JETP Lett. — 2007. — V. 86, p. 202.

27. Quantum computing with defects / J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, D. D. Awschalom // Proc. Natl. Acad. Sci. — 2010. — V. 107, 8513.

28. Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy/ P. G. Baranov, A. P. Bundakova, A. A. Soltamova, S. B. Orlinskii, I. V. Borovykh, R. Zondervan, R. Verberk, J. Schmidt// Phys. Rev. B. — 2011. — V. 83, 125203.

29. Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature/ M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N. T. Son, H. Fedder, S. Paik, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. Ali Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, J. Wrachtrup// Nature Materials. — 2015. — V. 14, 164.

30. Quantum decoherence dynamics of divacancy spins in silicon carbide / D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. u. Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, D. D. Awschalom// *Nature Materials*. — 2015. — V. 14, 160.

31. Resonant addressing and manipulation of silicon vacancy qubits in silicon carbide / D. Riedel, F. Fuchs, H. Kraus, S. Vath, A. Sperlich, V. Dyakonov, A. Soltamova, P. Baranov, V. Ilyin, G. V. Astakhov// *Phys. Rev. Lett.* — 2012. —V. 109, 226402.

32. Magnetic field and temperature sensing with atomic-scale spin defects in silicon carbide / H. Kraus, V. A. Soltamov, F. Fuchs, D. Simin, A. Sperlich, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, V. Dyakonov// *Scientific Reports*.— 2014.— V. 4, 5303.

33. Room-temperature quantum microwave emitters based on spin defects in silicon carbide/ H. Kraus, V. A. Soltamov, D. Riedel, S. Vãth, F. Fuchs, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov, G. V. Astakhov// *Nature Phys.* — 2014. — V. 10, 157.

34. Optically addressable silicon vacancy-related spin centers in rhombic silicon carbide with high breakdown characteristics and ENDOR evidence of their structure / V. A. Soltamov, B. V. Yavkin, D. O. Tolmachev, R. A. Babunts, A. G. Badalyan, V. Yu. Davydov, E. N. Mokhov, I. I. Proskuryakov, S. B. Orlinskii, P. G. Baranov// *Phys. Rev. Lett.* — 2015. —V. 115, 247602.

35. Quantum spintronics: engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors / D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, and J. R. Petta // *Science*. — 2013.—V. 39, 1174.

36. Quantum cryptography based on bell inequalities for three-dimensional system/ D. Kaszlikowski, D. K. L. Oi, M. Christandl, K. Chang, A. Ekert, L. C. Kwek, and C. H. Oh // *Physical Review A*.— 2003.— V. 67, 656.

37. Quantum computing using shortcuts through higher dimensions/ B. P. Lanyon, M. Barbieri, M. P. Almeida, T. Jennewein, T. C. Ralph, K. J. Resch, G. J. Pryde, J. L. O'Brien, A. Gilchrist, and A. G. White// *Nature Physics* .—2008 .— V. 5, 134.

38. Quantum metrology with a transmon qubit/ A. R. Shlyakhov, V. V. Zemlyanov, M. V. Suslov, A. V. Lebedev, G. S. Paraoanu, G. B. Lesovik, and G. Blatter// *Physical Review A* .— 2018 .— V. 97, 022115.

39. On-chip generation of high-dimensional entangled quantum states and their coherent control / M. Kues, C. Reimer, P. Roztocki, L. R. Cortes, S. Sciara, B. Wetzels, Y. Zhang, A. Cino, S. T. Chu, B. E. Little, D. J. Moss, L. Caspani, J. Azaña, R. Morandotti // *Nature*.— 2017.— V. 546, 622.

40. Emulation of a quantum spin with a superconducting phase qubit/ M. Neeley, M. Ansmann, R. C. Bialczak, M. Hofheinz, E. Lucero, A. D. O'Connell, D. Sank, H. Wang, J. Wenner, A. N. Cleland, M.R. Geller, J.M. Martinis// *Science* .—2009 .— V. 325, p.722.

41. Continuous-wave and pulse EPR study of the negatively charged silicon vacancy with $S=3/2$ and C_{3v} symmetry in n-type 4H-SiC/ N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya// *Physical Review B* .— 2002 .— V. 66, 235202.

42. Locking of electron spin coherence above 20 ms in natural silicon carbide/ D. Simin, H. Kraus, A. Sperlich, T. Ohshima, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov// *Physical Review B* .— 2017.— V. 95, 161201(R).

43. Silicon vacancy center in 4H-SiC: Electronic structure and spin-photon interfaces/ O. O. Soykal, Pratibha D. and S. E. Economou // *Phys. Rev. B* .— 2016 .— V. 93, 081207.

44. Spin and Optical Properties of Silicon Vacancies in Silicon Carbide/ S. A. Tarasenko, A. V. Poshakinskiy, D. Simin, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, V. Dyakonov and G. V. Astakhov// *Physica Status Solidi*.— 2018 .— V. 255, 1700258.

45. Polytype control of spin qubits in silicon carbide/ A. L. Falk, B. B. Buckley, G. Calusine, W. F. Koehl, V. V. Dobrovitski, A. Politi, C. A. Zorman, P. X. L. Feng, and D. D. Awschalom// *Nature Communications*.— 2013.— V. 4, 1819.

46. Microwave saturation spectroscopy of nitrogen-vacancy ensembles in diamond/ P. Kehayias, M. Mr_ozek, V. M. Acosta, A. Jarmola, D. S. Rudnicki, R. Folman, W. Gawlik, and D. Budker// *Physical Review B* .— 2014 .— V. 89, 245202.
47. Room-Temperature Near-Infrared Silicon Carbide Nanocrystalline Emitters based on Optically Aligned Spin Defects / A. Muzha, F. Fuchs, N. V. Tarakina, D. Simin, M. Trupke, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, V. Dyakonov, A. Krueger, and G. V. Astakhov// *Appl. Phys. Lett.*—2014.— V. 105.—243112.
48. Silicon Carbide Photonic Crystal Cavities with Integrated Color Centers/ G. Calusine, A. Politi, D. D. Awschalom//*Appl. Phys. Lett.*— 2014.— V. 105.— 011123.
49. Room Temperature Coherent Control of Defect Spin Qubits in Silicon Carbide / W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, D. D. Awschalom// *Nature (London)* .— 2011.— V. 479.— 84.
50. Room Temperature Coherent Spin Alignment of Silicon Vacancies in 4H- and 6H-SiC/ V. A. Soltamov, A. A. Soltamova, P. G. Baranov, I. I. Proskuryakov// *Phys. Rev. Lett.*—2012.— V. 108.— 226402.
51. A. L. Falk, B. B. Buckley, G. Calusine, W. F. Koehl, V. V. Dobrovitski, A. Politi, C. A. Zorman, P. X. L. Feng, D. D. Awschalom/ Polytype Control of Spin Qubits in Silicon Carbide// *Nat. Commun.*—2013.— V. 4.— 1819.
52. Electrically Driven Spin Resonance in Silicon Carbide Color Centers/ P. V. Klimov, A. L. Falk, B. B. Buckley, D. D. Awschalom// *Phys. Rev. Lett.*—2014.— V. 112.— 087601.
53. Electrically and Mechanically Tunable Electron Spins in Silicon Carbide Color Centers/ A. L. Falk, P. V. Klimov, B. B. Buckley, V. Ivády, I. A. Abrikosov, G. Calusine, W. F. Koehl, A. Gali, D. D. Awschalom// *Phys. Rev. Lett.*—2014.— V. 112.— 187601.
54. Electron Spin Decoherence in Silicon Carbide Nuclear Spin Bath/ L.-P. Yang, C. Burk, M. Widmann, S.-Y. Lee, J. Wrachtrup, N. Zhao// *Phys. Rev. B.*—2014.— V. 90.— 241203.

55. All-Optical Coherent Population Trapping with Defect Spin Ensembles in Silicon Carbide/ O. V. Zwiery, D. O Shea, A. R. Onur, C. H. van der Wal // *Sci. Rep.*—2015.— V. 5.— 10931.
56. Optical Polarization of Nuclear Spins in Silicon Carbide/ A. L. Falk, P. V. Klimov, V. Ivády, K. Szász, D. J. Christle, W. F. Koehl, A. Gali, D. D. Awschalom// *Phys. Rev. Lett.*— 2015.—V. 114.— 247603.
57. Spin Coherence and Echo Modulation of the Silicon Vacancy in 4H-SiC at Room Temperature/ S. G. Carter, Ö. O. Soykal, P. Dev, S. E. Economou, E. R. Glaser// *Phys. Rev. B.*—2015.— V. 92.— 161202.
58. High-Precision Angle-Resolved Magnetometry with Uniaxial Quantum Centers in Silicon Carbide/ D. Simin, F. Fuchs, H. Kraus, A. Sperlich, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov// *Phys. Rev. Applied.*—2015.— V. 4.— 014009.
59. Vector Magnetometry based on $S = 3/2$ Electronic Spins/ S.-Y. Lee, M. Niethammer, and J. Wrachtrup// *Phys. Rev. B.*—2015.— V. 92.— 115201.
60. A Silicon Carbide Room-Temperature Single-Photon Source/ S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, T. Ohshima// *Nat. Mater.*— 2013.— V. 13.— 151.
61. Room Temperature Quantum Emission from Cubic Silicon Carbide Nanoparticles/ S. Castelletto, B. C. Johnson, C. Zachreson, D. Beke, I. Balogh, T. Ohshima, I. Aharonovich, and A. Gali// *ACS Nano.*—2014.— V. 8.— 7938.
62. Isolated Electron Spins in Silicon Carbide with Millisecond Coherence Times/ D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. ul Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom // *Nat. Mater.* .— 2015.— V. 14.— 160.
63. Coherent Control of Single Spins in Silicon Carbide at Room Temperature/M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N. T. Son, H. Fedder, S. Paik, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. Ali Momenzadeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, J. Wrachtrup // *Nat. Mater.*—2015.— V. 14.— 164.
64. Engineering Near-Infrared Single-Photon Emitters with Optically Active Spins in Ultrapure Silicon Carbide/ F. Fuchs, B. Stender, M. Trupke, D. Simin, J. Pflaum, V. Dyakonov, G. V. Astakhov // *Nat. Commun.*—2015.— V. 6.— 7578.

65. Single-Photon Emitting Diode in Silicon Carbide/ A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. J. Karle, A. Gali, S. Praver, J. C. McCallum, B. C. Johnson // *Nat. Commun.*— 2015.— V. 6.— 7783.

66. Broadband Magnetometry and Temperature Sensing with a Light-Trapping Diamond Waveguide/ H. Clevenston, M. E. Trusheim, C. Teale, T. Schröder, D. Braje, D. Englund// *Nat. Phys.*—2015.— V. 11.— 393.

67. Subpicotesla Atomic Magnetometry with a Microfabricated Vapour Cell/ V. Shah, S. Knappe, P. D. D. Schwindt, J. Kitching // *Nat. Photonics.*—2007.— V. 1.— 649.

68. Silicon Vacancy Related Defect in 4H and 6H SiC/ E. Sörman, N. Son, W. Chen, O. Kordina, C. Hallin, E. Janzén// *Phys. Rev. B.*—2000.— V. 61.— 2613.

69. Vacancy Defects in p-Type 6H-SiC Created by Low-Energy Electron Irradiation/ H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, L. Henry, M. F. Barthe // *Phys. Rev. B.*—2000.— V. 62.— 10841.

70. Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications/ Pavel G. Baranov, Hans Jürgen von Bardeleben, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup / *Springer Series in Materials Science 253.*— 2017.— p. 182-197.

71. Identification and magneto-optical properties of the NV center in 4H-SiC/ H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, E. Rauls, U. Gerstmann // *Phys. Rev. B* .—2015 .— V. 92 .— 064104.

72. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond/ R. I. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, D. D. Awschalom // *Nature Physics* .—2005 .— V. 1 .— 94.

73. Centers in silicon carbide irradiated with neutrons and alpha-particles/ N. M. Pavlov, M. I. Iglitsyn, M. G. Kosaganova, V. N. Solomatin// *Sov. Phys. Semicond.* .— 1975.— V. 9.— 845.

74. Divacancy in 4H-SiC/ N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzen, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh// *Phys. Rev. Lett.*—2006.— V. 96.— 055501.