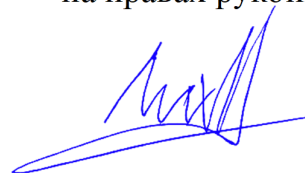


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи



Лихачев Кирилл Васильевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ШИРОКОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВЕКТОРНОЙ
МАГНИТОМЕТРИИ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Баранов Павел Георгиевич

Санкт-Петербург
2026

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы: спиновые центры в широкозонных полупроводниках для квантовой сенсорики.....	15
1.1 Квантовые сенсоры магнитного поля: современное состояние и задачи.	15
1.2 Азотно-вакансионные центры в алмазе: свойства и применение в магнитометрии.....	18
1.3 Вакансионные центры в карбиде кремния	26
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	52
2.1 Исследуемые образцы	52
2.1.1 Монокристаллы политипа $4H$ с вакансионными центрами кремния.....	52
2.1.2 Наночастицы политипа $6H$ с вакансионными центрами кремния.....	53
2.1.3 Спеченные микрокристаллы алмаза с азотно-вакансионными центрами.....	55
2.2 Экспериментальные методы	57
2.2.1 Сканирующий конфокальный микроскоп со спектроскопией антипересечения уровней.....	58
2.2.2 Установка для оптически детектируемого магнитного резонанса.....	61
2.2.3 Атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции	64
Глава 3. Оптическая спектроскопия сверхтонких взаимодействий политипе $4H$ карбида кремния.....	66
3.1 Спектры антипересечения уровней в образце с природным содержанием изотопов	66
3.2 Сравнительный анализ экспериментального и смоделированного спектров антипересечения уровней.....	69
3.3 Выводы по главе.....	72

Глава 4. Метод полностью оптической векторной магнитометрии на основе спектроскопии антипересечения уровней	74
4.1 Принцип метода	74
4.2 Зависимость спектров антипересечения уровней от ориентации магнитного поля.	76
4.3 Компенсационный метод определения проекций магнитного поля	79
4.4 Метод модифицирующих магнитных полей для ускоренного измерения	85
4.5 Экспериментальная оценка чувствительности	90
4.6 Выводы по главе.....	92
Глава 5. Разработка и изготовление сканирующих квантовых сенсоров	95
5.1 Протокол закрепления одиночных частиц на зонд атомно-силового микроскопа.....	96
5.2 Характеризация изготовленных зондов.....	100
5.3 Тестовые измерения магнитного поля.....	104
5.4 Выводы по главе.....	107
Заключение	110
Список сокращений и условных обозначений.....	112
Благодарности.....	113
Список публикаций по теме диссертации	114
Список литературы	117

Введение

Актуальность темы

Измерение слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением является одной из актуальных задач современной физики и смежных дисциплин. Необходимость в этом возникает в широком круге приложений: от получения пространственного распределения токов в интегральных схемах и диагностики магнитных структур в нанометаллургии до регистрации биоманнитных сигналов нейронных сетей и кардиомиоцитов. Традиционные высокочувствительные СКВИД-магнитометры (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID), с собственным шумом сенсора $1,3 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при площади $7 \times 7 \text{ мм}^2$ [1,2] требуют криогенного охлаждения до температур около $4,2 \text{ К}$ [3]. Их применение в магнитоэнцефалографии и магнитокардиографии [4,5] требует громоздких криогенных систем и специализированных магнитно-экранированных помещений, что принципиально ограничивает мобильность и пространственное разрешение. В отличие от СКВИД-магнитометров, атомные SERF (Spin-Exchange Relaxation-Free, SERF) магнитометры работают при комнатной температуре, что исключает необходимость криогенного охлаждения. Их чувствительность достигает $0,16 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ [6], однако пространственное разрешение ограничено конечными размерами газовой ячейки и необходимостью магнитного экранирования [7,8]. Таким образом, несмотря на рекордную чувствительность, ни СКВИД-магнитометры, ни SERF-магнитометры не отвечают одновременно требованиям работы при комнатной температуре и субмикронного пространственного разрешения.

За последние два десятилетия сформировалось принципиально иное направление квантовой сенсорики — магнитометрия на основе центров окраски, также называемых спиновыми центрами, представляющих собой точечные дефекты в кристаллической решетке широкозонных полупроводников [9,10]. Спиновые состояния таких центров могут быть оптически инициализированы, контролируются и считаны при комнатной температуре. Важнейшей особенностью

является оптическая адресуемость как одиночных центров, так и их ансамблей: спиновое состояние инициализируется лазерным излучением, а считывание осуществляется по интенсивности фотолюминесценции (ФЛ); управление спиновыми состояниями выполняется с помощью микроволнового поля в режиме оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [11]. Атомарные размеры спинового центра и возможность его размещения на конце острия зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) открывают путь к сканирующим квантовым сенсорам с нанометровым пространственным разрешением [12]. Наиболее изученной среди твердотельных спиновых платформ является NV центр в алмазе, на базе которого реализованы высокочувствительная магнитометрия с использованием одиночного центра (чувствительность к переменным полям достигает единиц пТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [13,14] и сканирующая магнитная микроскопия с нанометровым разрешением [12,15].

Вместе с тем применение NV-центров в алмазе обладает рядом ограничений. Четыре равновероятных ориентации NV-центра вдоль осей $\langle 111 \rangle$ создают принципиальные трудности для векторной магнитометрии [10,16]. Кроме того, реализация высокочувствительной магнитометрии на NV-центрах требует использования микроволнового поля для управления спиновыми состояниями, что может приводить к паразитному нагреву при работе с биологическими объектами [10]. Альтернативой служит карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник, характеризующийся высоким уровнем технологического развития, широкой запрещенной зоной (3,2 эВ для 4H-SiC) и развитой промышленной базой [17,18]. Вакансионные центры в виде вакансии кремния V_{Si} в 4H-SiC обладают квартетным основным состоянием ($S = 3/2$). Каждое неэквивалентное кристаллографическое положение порождает центр с характерной длиной волны бесфононной линии (БФЛ) [19–21]. Расщепление тонкой структуры V2-центра (один из подвидов центров V_{Si}) составляет $D/h \approx 35$ МГц [22], что почти на два порядка меньше, чем у NV-центра в алмазе ($D \approx 2,87$ ГГц). Столь малое расщепление позволяет наблюдать эффект

антипересечения уровней (Level Anti-Crossing, LAC) уже при слабых магнитных полях порядка $\sim 1,25$ мТл, на порядок меньше полей, требуемых для LAC в алмазе (~ 50 мТл). Это принципиальное отличие открывает возможность полностью оптической магнитометрии без применения микроволновых полей, что критически важно для биологических и медицинских приложений.

Несмотря на активное развитие исследований вакансионных центров в карбиде кремния как перспективных квантовых сенсоров, ряд принципиальных задач оставался нерешенным. Структура спектра антипересечения уровней $4H$ -SiC, обусловленная сверхтонким взаимодействием с ядрами ^{29}Si , не была систематически исследована для кристаллов с природным изотопным составом при комнатной температуре, хотя параметры сверхтонкого взаимодействия для V2-центра установлены методами импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [20,23]. Отсутствовал метод векторной магнитометрии без микроволнового возбуждения для SiC [22,24]. Наконец, для алмаза успешно реализованная технология создания сканирующих квантовых сенсоров путем интеграции нано- и микрочастиц широкозонных полупроводников с зондами АСМ [14] оставалось нерешенной задачей для SiC. В настоящей диссертации перечисленные проблемы решены.

Целью работы является разработка физических основ и экспериментальная реализация полностью оптических методов векторной магнитометрии на основе явления антипересечения спиновых уровней в объемном кристалле карбида кремния, а также создание легко воспроизводимого сканирующего квантового сенсора магнитного поля на основе коммерчески доступной микрочастицы алмаза с NV-центрами, интегрированной с зондом атомно-силового микроскопа.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное наблюдение и установление структуры спектров LAC V2-центра в кристалле $4H$ -SiC с природным изотопным составом при комнатной температуре: обнаружение антипересечений для спиновых переходов системы с $S = 3/2$, обусловленных сверхтонким взаимодействием

- с ядром изотопа ^{29}Si , и верификация результатов путем сравнения с численным моделированием спектров на основе спинового гамильтониана.
2. Разработка и экспериментальная реализация оптической векторной магнитометрии на основе спектроскопии антипересечения уровней, включая компенсационный подход к последовательному определению всех трех проекций магнитного поля, а также ускоренную процедуру определения компонент поля с использованием калиброванных модифицирующих полей, и экспериментальную оценку предельной чувствительности магнитометра.
 3. Разработка последовательности операций по созданию сканирующих квантовых сенсоров на основе микрочастиц алмаза с NV-центрами, полученных методом спекания детонационных наноалмазов, включая их прецизионную интеграцию с зондами АСМ и характеризацию ОДМР-сигнала; а также отработка технологического маршрута получения наночастиц $^6\text{H-SiC}$ с вакансионными центрами V_{Si} методами механохимического измельчения и ионного облучения как первого шага к созданию сканирующего ЛАС-магнитометра на основе SiC.
 4. Комплексная характеристика изготовленных гибридных АСМ-зондов методами конфокальной спектроскопии ФЛ и КРС, а также экспериментальная проверка работоспособности созданных сенсоров путем регистрации сигналов магнитного резонанса в известном внешнем магнитном поле.

Методы исследования

Основным методом, используемым в данной работе, является оптическая спектроскопия антипересечения спиновых уровней (спектроскопия антипересечения уровней) с синхронным детектированием сигнала ФЛ. Кроме того, в работе применялись: ОДМР, конфокальная микроскопия и спектроскопия ФЛ, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), атомно-силовая микроскопия. Оптические измерения выполнялись на базе двух конфокальных систем НТ-МДТ Спектрум Инструментс (NTEGRA Spectra), модифицированных в

ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Спектры антипересечения уровней V2-центров в 4H-SiC регистрировались при возбуждении лазером с $\lambda = 785$ нм в схеме с трехосевыми катушками Гельмгольца. ОДМР-спектры NV-центров получены при возбуждении лазером с $\lambda = 532$ нм и воздействием СВЧ-полем в диапазоне 2,7–3,1 ГГц. Численное моделирование спектров антипересечения уровней выполнялось путем диагонализации полного спинового гамильтониана, включающего члены тонкой структуры, Зеемановского взаимодействия и сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{29}Si .

Научная новизна

Методом оптической спектроскопии антипересечения уровней при комнатной температуре в кристалле 4H-SiC с природным изотопным составом впервые экспериментально обнаружены и идентифицированы антипересечения разрешенных спиновых переходов вакансионного V2-центра с $S = 3/2$, возникающие вследствие сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядром изотопа ^{29}Si ($I = 1/2$), занимающим одно из 12 эквивалентных положений во второй координационной сфере вакансии Si. Показано, что сателлитные линии в спектре антипересечения уровней несут прямую информацию о константах сверхтонкого взаимодействия и обеспечивают высокую чувствительность спектра к ориентации внешнего магнитного поля.

Разработан и экспериментально реализован новый метод оптической векторной магнитометрии, не требующий микроволнового излучения. Впервые показано, что сателлитные линии LAC, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ядром изотопа ^{29}Si , несут информацию не только о величине, но и об ориентации магнитного поля, что позволяет разработать новый подход к полностью оптической векторной магнитометрии. Метод основан на компенсации внешнего магнитного поля управляемыми калибровочными полями катушек Гельмгольца по изменению спектра антипересечения уровней и обеспечивает чувствительность к продольной компоненте поля на уровне $100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ и к перпендикулярной компоненте на уровне $10 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при комнатной

температуре. Предложен и апробирован ускоренный вариант метода с использованием калиброванных модифицирующих полей, обеспечивающий детерминированное время измерения.

Разработана универсальная методика закрепления одиночных нано- и микрочастиц широкозонных полупроводников с коммерческими АСМ-зондах с использованием адгезива, полимеризующегося под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. На основе анализа капиллярных сил и вязкого трения обоснованы оптимальные параметры захвата (сила прижима 200–700 нН). Верификация методами КРС и ФЛ-спектроскопии подтвердила сохранение кристаллической структуры и функциональности спиновых центров после интеграции с зондом.

Для целей сканирующей магнитометрии предложены и охарактеризованы микрокристаллы алмаза, полученные НРНТ-спеканием детонационных наноалмазов без использования металлических катализаторов и без дополнительного облучения. Показано, что такие кристаллы содержат NV-центры с низким уровнем внутренних деформаций ($2E = 12,2$ МГц), что свидетельствует о высокой степени структурного совершенства и потенциально длительном времени спиновой когерентности, а также о существенно меньшей стоимости по сравнению с традиционно используемыми синтетическими алмазами.

Все полученные в работе результаты являются новыми и направлены на решение практических задач квантовой сенсорики магнитных структур и биологических объектов.

Научная и практическая значимость

Проведенные исследования расширяют фундаментальные знания об оптических и магнитных свойствах вакансионных спиновых центров в SiC. Систематически установлена структура спектра антипересечения уровней в кристаллах с природным изотопным составом, определен вклад сверхтонкого взаимодействия с ядрами изотопа ^{29}Si и проведена идентификация всех зарегистрированных резонансов. Полученные данные составляют необходимую

научную основу для разработки полностью оптических магнитометров на основе эффекта антипересечения уровней в SiC.

Разработанный метод оптической векторной магнитометрии представляет практический интерес благодаря отсутствию необходимости в микроволновом возбуждении спиновых переходов, что упрощает конструкцию сенсора, снижает его габариты и исключает паразитный нагрев объекта измерения. Такой подход, реализуемый без применения СВЧ-полей, позволяет говорить о полностью оптической магнитометрии. Достигнутая чувствительность к постоянным полям и субмикронное пространственное разрешение открывают перспективу использования метода в биоманитных исследованиях, включая регистрацию слабых магнитных полей нейронной и кардиомиоцитной активности, а также в задачах микроэлектроники, например, для диагностики токораспределения в интегральных схемах и контроля магнитных наноструктур. Разработанные на основе микрочастиц алмаза с NV-центрами сканирующие зонды демонстрируют параметры, достаточные для субмикронной сканирующей магнитной микроскопии. Полученные результаты зарегистрированы в двух патентах на изобретения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структура в зарегистрированном по фотолюминесценции спектре антипересечения уровней основного состояния в магнитном поле центра V2 в кристалле 4H-SiC обусловлена сверхтонким взаимодействием электронного спина $S = 3/2$ с ядерным спином $I = 1/2$ изотопа кремния ^{29}Si .
2. Анизотропия сверхтонкой структуры в спектре антипересечения спиновых уровней центра V2 в 4H-SiC позволяет при комнатной температуре без применения микроволнового возбуждения определить все компоненты вектора внешнего магнитного поля с чувствительностью $100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ и $10 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ параллельно и перпендикулярно оси c кристалла, соответственно.
3. Микрокристаллы алмаза, полученные методом спекания детонационных наноалмазов, содержат образованные без облучения NV-центры, с низким уровнем

внутренних напряжений ($2E = 12,2 \pm 0,2$ МГц), что обеспечивает их высокую спиновую когерентность. Интеграция таких микрокристаллов с зондом атомно-силового микроскопа дает возможность использования данного доступного материала в качестве активного элемента сканирующего квантового магнитометра с субмикронным разрешением по сигналам оптически детектируемого магнитного резонанса.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных экспериментальных методов, сопоставлением результатов исследования спектров магнитного резонанса на разных частотах, а также сравнением с результатами, полученными другими исследователями. Описываемые в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных конференциях.

Апробация результатов исследования

Результаты работы и основные положения были представлены автором на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. XV российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород, 3–7 октября 2022 г., стендовый доклад: «Изготовление и исследование квантовых сенсоров, совмещенных с атомно-силовым микроскопом, на основе вакансионных центров наночастиц $6H-SiC$ »
2. Международная молодежная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 17–21 октября, 2022 г., стендовый доклад: «Совмещенные с атомно-силовой микроскопией сенсоры магнитного поля на основе наночастиц $6H-SiC$ »
3. Всероссийская научная молодежная конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника», 28 ноября – 2 декабря 2022 г., устный доклад: «Разработка сенсоров магнитного поля на основе наночастиц SiC гексагонального поли типа, совмещенных с атомно-силовой микроскопией»

4. Международная молодежная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 23–27 октября 2023 г., стендовый доклад: «Исследование свойств ОДМР активных спеченных детонационных наноалмазов с NV-центрами, полученных без облучения, и реализация магнитометрии на их основе»
5. 21th International School-Conference “Magnetic resonance and its applications”, Saint Petersburg, 1–5 April 2024, poster presentation: “All-optical scanning spectroscopy of anticrossing of electron and nuclear spin levels in a SiC crystal of hexagonal polytype”
6. XXX российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород, 3–7 октября 2026 г., стендовый доклад: «Изготовление и исследование квантовых сенсоров, совмещенных с атомно-силовым микроскопом, на основе вакансионных центров наночастиц 6H-SiC»

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или в соавторстве при его непосредственном участии на всех этапах исследований. Автор лично проводил экспериментальные исследования по оптической спектроскопии антипересечения уровней на кристаллах 4H-SiC, включая измерения, обработку и интерпретацию полученных спектров. Непосредственное участие автора включало настройку и проведение экспериментов на сканирующем конфокальном микроскопе, работу с системой генерации магнитных полей и регистрацию сигналов ФЛ. Автор участвовал в разработке и реализации методики изготовления сканирующих квантовых сенсоров на основе наночастиц 6H-SiC, включая этапы модификации зондов АСМ и их характеристики методами конфокальной микроскопии и спектроскопии КРС. Значительный вклад автор внес в разработку метода полностью оптической векторной магнитометрии, в частности в создание и апробацию метода ускоренного измерения с использованием модифицирующих калибровочных полей. Автором разработаны алгоритмы обработки спектров антипересечения уровней и определения параметров

магнитного поля. Автор активно участвовал в выполнении работ по госконтрактам, грантам Министерства образования науки РФ, по грантах РФФИ и РНФ, принимал ключевое участие в подготовке статей, докладов и выступлений на научных конференциях и семинарах.

Публикации

Автором диссертации опубликовано 6 статей, отражающих результаты представленной диссертации, в рецензируемых научных журналах уровня 1, 2 или 3 «Белого списка» Российского центра научной информации или индексируемых базами данных Scopus, Web of Science Core Collection; а также зарегистрировано 2 патента на изобретения.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 34 рисунка и 1 таблицу. Список литературы содержит 114 библиографических ссылок.

Во введении формулируются цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указывается научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре и объеме диссертации, а также апробация результатов исследования.

В первой главе приведен обзор современной литературы, посвященный квантовой сенсорике на основе спиновых центров в широкозонных полупроводниках. Рассмотрены принципы работы квантовых магнитометров, основные типы спиновых центров в алмазе (NV-центры) и карбиде кремния (V_{Si} , дивакансии, ванадий), их оптические и спиновые свойства, методология спектроскопии антипересечения уровней и применения в магнитометрии.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования: монокристаллов $4H$ -SiC с V2-центрами, наночастиц $6H$ -SiC, синтезированных методами механохимического измельчения и ионного облучения, и

микрорекристаллов алмаза с NV-центрами. Описаны используемые экспериментальные установки: сканирующий конфокальный микроскоп с системой спектроскопии антипересечения уровней и катушками Гельмгольца, а также установка для регистрации ОДМР и КРС, совмещенная с АСМ.

Третья глава посвящена экспериментальному наблюдению и интерпретации спектров антипересечения уровней в кристаллах 4H-SiC с природным содержанием изотопов. Обнаружены и идентифицированы антипересечения, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ядрами изотопа ^{29}Si ; выполнено сравнение экспериментальных спектров с результатами численного моделирования.

Четвертая глава посвящена разработке и экспериментальной реализации метода оптической векторной магнитометрии. Описаны принцип метода, зависимость спектра антипересечения уровней от ориентации поля, компенсационный метод определения проекций вектора магнитного поля, метод ускоренного измерения с использованием модифицирующих полей, а также экспериментальная оценка чувствительности магнитометра.

Пятая глава посвящена разработке и изготовлению сканирующих квантовых сенсоров. Описан технологический маршрут создания гибридных АСМ-зондов с наночастицами 6H-SiC и микрорекристаллами алмаза, методика их характеристики методами КРС и ФЛ-спектроскопии, а также тестовые измерения магнитного поля с использованием изготовленных зондов.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы.

Глава 1. Обзор литературы: спиновые центры в широкозонных полупроводниках для квантовой сенсорики

1.1 Квантовые сенсоры магнитного поля: современное состояние и задачи.

Измерение слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением является одной из центральных задач современной физики и смежных дисциплин. Практические приложения охватывают широкий круг задач, от получения пространственного распределения токов в интегральных схемах и визуализации магнитных доменов в наноматериалах до регистрации биоманнитных сигналов нейронов. Общим требованием к сенсорам во всех этих приложениях является сочетание высокой чувствительности с максимально возможным пространственным разрешением. Эти две характеристики, как правило, находятся в противоречии друг с другом, поскольку уменьшение размера сенсора повышает разрешение, но снижает число детектируемых спинов и, соответственно, чувствительность. Преодоление этого противоречия является движущей силой развития квантовой сенсорики, в которой для измерения физических величин используются дискретные квантовые состояния и их отклик на внешние воздействия.

Наивысшую абсолютную чувствительность среди магнитометров обеспечивают СКВИД-магнитометры [1,2]. Принцип их работы основан на квантовании магнитного потока в сверхпроводящем контуре с джозефсоновскими переходами. Изменение внешнего поля приводит к осцилляциям критического тока с периодом, равным кванту магнитного потока $\Phi_0 = h/2e \approx 2,07 \times 10^{-15}$ Вб [3]. Благодаря этому СКВИД-магнитометры нашли широкое применение в магнитоэнцефалографии и магнитокардиографии, где требуется регистрация биологических сигналов на уровне единиц пТл [4,5]. Но необходимость охлаждения ниже критической температуры сверхпроводника влечет за собой громоздкие криогенные системы и специализированные магнитно-экранированные помещения, что существенно ограничивает мобильность и масштабируемость таких установок. Пространственное разрешение СКВИД-магнитометров определяется размером сверхпроводящей петли и, как правило, не

превышает единиц микрометров, что исключает их применение в задачах нанометровой магнитометрии.

Альтернативный подход к сверхчувствительной магнитометрии основан на атомных магнитометрах, работающих в режиме, свободном от спин-обменного уширения (SERF). Принцип действия SERF-магнитометров основан на когерентной прецессии суммарного спина ансамбля атомов щелочных металлов (обычно рубидия или цезия), оптически поляризованных в герметичной газовой ячейке [25]. Циркулярно-поляризованный лазерный пучок ориентирует спины атомов, создавая макроскопическую поляризацию, а внешнее магнитное поле вызывает ларморовскую прецессию, регистрируемую по вращению плоскости поляризации зондирующего луча [26]. В режиме SERF частые столкновения между атомами перестают уширять резонансную линию, что обеспечивает высокую когерентность спинового ансамбля. Достигнутая чувствительность SERF-магнитометров составляет $0,16 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при объеме ячейки около $0,45 \text{ см}^3$ [6], что сравнимо или превышает чувствительность СКВИД-датчиков, однако без необходимости криогенного охлаждения. Рабочая температура ячейки (около 150°C) поддерживается компактными микронагревателями, что существенно упрощает эксплуатацию по сравнению с криогенными системами.

SERF-магнитометры сталкиваются с принципиальными ограничениями в задачах, требующих высокого пространственного разрешения. Конечный размер газовой ячейки, составляющий не менее нескольких миллиметров, и необходимость экранирования внешних полей делают проблематичной их интеграцию в сканирующие зондовые системы [7,8]. Таким образом, ни СКВИД-магнитометры, ни SERF-магнитометры не удовлетворяют одновременно двум ключевым требованиям нанометровой магнитометрии, а именно работе при комнатной температуре и субмикронному пространственному разрешению.

Для преодоления этих ограничений активно развивается альтернативный подход на основе точечных дефектов (центров окраски) в кристаллической решетке широкозонных полупроводников [9,10]. Спиновые состояния таких дефектов могут быть оптически инициализированы, контролируемы и считаны при

комнатной температуре. Оптическая адресуемость одиночных центров (а также их ансамблей) позволяет инициализировать спиновое состояние лазерным излучением и считывать его по интенсивности фотолюминесценции; управление спином осуществляется с помощью микроволнового поля в режиме ОДМР [11]. Возможность размещения одиночного спинового центра на конце острия сканирующего микроскопа позволяет создавать квантовые сенсоры с нанометровым пространственным разрешением [12].

Наиболее изученной твердотельной спиновой платформой является NV-центр в алмазе. С использованием одиночного NV-центра продемонстрирована магнитометрия с чувствительностью к постоянным полям на уровне единиц-десятков нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [10], а применение динамических протоколов развязки позволяет достичь чувствительности к переменным полям порядка единиц пТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [11].

Физические свойства NV-центра и механизмы его применения в магнитометрии детально рассмотрены в разделе 1.2. Однако алмазная платформа обладает рядом ограничений, связанных со сложностью синтеза наноструктур заданного качества и особенностями кристаллографии центра, которые затрудняют оптическую векторную магнитометрию. Эти ограничения послужили мотивацией для исследования альтернативной платформы на основе вакансионных центров в карбиде кремния, рассматриваемой в главе 1. Сравнительные характеристики основных платформ квантовой магнитометрии сведены в таблице 1.1

Таблица 1 — Сравнительные характеристики основных платформ квантовой магнитометрии.

Платформа	Чувствительность	Рабочая температура	Пространственное разрешение	Ключевые ограничения
СКВИД	$\approx 1,3 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$	$\approx 4,2 \text{ К}$	$\approx 1\text{--}10 \text{ мкм}$	Криогеника, магнитное экранирование
SERF-магнитометр	$\approx 0,16 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$	$\approx 450 \text{ К}$	$\approx \text{мм}$	Газовая ячейка, экранирование

Платформа	Чувствительность	Рабочая температура	Пространственное разрешение	Ключевые ограничения
NV-центры в алмазе	$\approx 1-10 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ (одионочный центр)	300 К	$\approx \text{нм}$	Синтез наноструктур, микроволны, 4 ориентации NV
V_{Si} в SiC	$\approx 100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ (LAC, природный SiC)	300 К	$\approx \text{нм}$	В стадии активного развития

1.2 Азотно-вакансионные центры в алмазе: свойства и применение в магнитометрии.

Азотно-вакансионный центр в алмазе представляет собой точечный дефект кристаллической решетки, образующийся при замещении атома углерода атомом азота и сопутствующим образованием вакансии в соседнем узле вдоль одного из четырех кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$. Такая конфигурация определяет симметрию центра C_{3v} , где ось симметрии совпадает с направлением связи азот-вакансия. Центр существует в двух зарядовых состояниях: нейтральном (NV^0) с пятью электронами и спином $S = 0$, и отрицательно заряженном (NV^-) с шестью электронами и спиновым триплетом $S = 1$. Поскольку для задач квантовой сенсорики используется исключительно состояние NV^- , далее по тексту верхний индекс « $-$ » опущен, а под термином «NV-центр» подразумевается именно его отрицательно заряженная форма. Переход в состояние NV^- обеспечивается донорными примесями матрицы, поставляющими дополнительный электрон [27,28].

Энергетическая структура NV-центра включает триплетные основное (3A_2) и возбужденное (3E) состояния, между которыми происходят оптические переходы, а также синглетные метастабильные состояния (1E и 1A_1), через которые реализуются спиново-селективные безызлучательные переходы (рис. 1.1,а) [29]. Для описания спиновой динамики NV-центра в основном электронном состоянии используется спин-гамильтониан в виде:

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D_{gs}(\hat{S}_z^2 - S^2/3) + E_{gs}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \sum_k \hat{\mathbf{S}} A_k \hat{\mathbf{I}}_k, \quad (1.1)$$

где $D_{gs} = 2,87$ ГГц — параметр расщепления тонкой структуры в нулевом магнитном поле, E_{gs} — параметр поперечной анизотропии, который добавляется при нарушении аксиальной симметрии (мал для структурно-совершенных центров), $g \approx 2,003$ — электронный g-фактор, μ_B — магнетон Бора, A_k — тензор сверхтонкого взаимодействия с ближайшими ядерными спинами [10,16]. Расщепление в нулевом магнитном поле D_{gs} (РНП) в формуле (1.1) обусловлено спин-спиновым взаимодействием двух неспаренных электронов и разделяет подуровень $m_s = 0$ от вырожденной пары $m_s = \pm 1$ на частоту 2,87 ГГц даже без внешнего магнитного поля.

При возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм, которая попадает в широкую фононную полосу поглощения NV^- -центра (примерно 500–600 нм) [30], NV^- -центр переходит в возбужденное триплетное состояние 3E . Обратные переходы в основное состояние 3A происходят двумя путями. Первый представляет собой излучательный переход с сохранением проекции спина, дающий фотолюминесценцию с БФЛ при 637 нм. Второй является безызлучательным переходом в верхнее синглетное состояние 1E , вероятность которого сильно зависит от проекции спина: для состояний $m_s = \pm 1$ она значительно выше, чем для $m_s = 0$ [10]. Из метастабильного синглетного состояния с характерным временем жизни ≈ 250 нс система возвращается преимущественно на подуровень $m_s = 0$ основного триплета. В результате многократных оптических циклов достигается эффективная спиновая поляризация не менее 70% для одиночных центров [28]. Непосредственным следствием этого механизма является спиново-зависимая интенсивность фотолюминесценции: состояние $m_s = 0$ излучает примерно на 30% интенсивнее, чем состояния $m_s = \pm 1$, что обеспечивает оптическое считывание спинового состояния по уровню ФЛ [27,28].

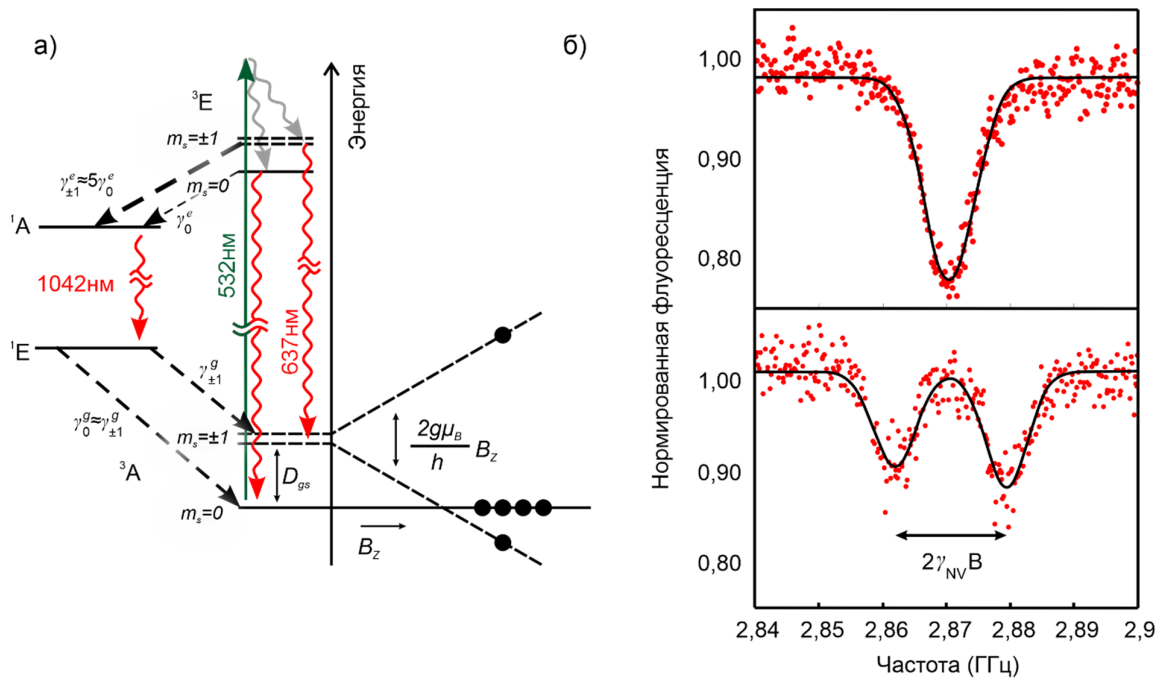


Рисунок 1.1 — а) Схема энергетических уровней NV-центра в алмазе, m_s — квантовые числа проекции электронного спина, D_{gs} — расщепления основного и возбужденного состояний при нулевом магнитном поле, γ_0^g и $\gamma_{\pm 1}^g$ — скорости релаксации из синглетного состояния 1E в триплетное основное состояние 3A , γ_0^e и $\gamma_{\pm 1}^e$ — скорости релаксации из триплетного возбужденного состояния 3E в синглетное состояние 1A [31]. Справа показано расщепление энергетических уровней при приложении магнитного поля вдоль оси NV-центра [32]. б) Сигнал ОДМР одиночного центра, служащий индикатором величины приложенного внешнего магнитного поля. Чем больше эта разность частот, показанная стрелкой, тем больше энергетический зазор между спиновыми состояниями $m_s = 0$ и $m_s = \pm 1$, а следовательно, тем сильнее эффект Зеемана и тем больше величина приложенного внешнего магнитного поля. Напряженность магнитного поля прямо пропорциональна энергетической разности между состояниями, что обеспечивает возможность спектроскопического количественного измерения величины магнитного поля [33]

Эффективность оптической поляризации электронного спина NV-центра дополняется возможностью ее переноса на окружающие ядерные спины за счет антипересечения уровней в возбужденном состоянии, достигаемого в магнитном поле ~ 50 мТл при ориентации поля вдоль оси симметрии центра. В этих условиях сверхтонкое взаимодействие смешивает состояния с различными проекциями электронного и ядерного спинов, что при непрерывной оптической накачке приводит к накоплению ядерной поляризации. Для одиночного ядерного спина ^{15}N , непосредственно связанного с NV-центром, достигается поляризация выше 98% при комнатной температуре, что эквивалентно эффективной спиновой температуре ядра порядка микрокельвинов [34]. При точной ориентации поля вдоль оси центра

остаточное смешивание состояний проявляется также в виде узких резонансных линий фотолюминесценции вблизи 50 мТл и 100 мТл, соответствующих антипересечениям в возбужденном и основном состояниях, что позволяет оптически детектировать «темные» парамагнитные центры (например, замещающий азот), не проявляющиеся напрямую в спектрах фотолюминесценции [35]. Механизм переноса поляризации не ограничивается ближайшим ядерным окружением: благодаря ядерной спиновой диффузии поляризация распространяется на ядерные спины ^{13}C в объеме алмаза, достигая уровня около 0,5% при комнатной температуре, эквивалентной тепловой поляризации в поле ≈ 2000 Тл, причем знак результирующей поляризации обнаруживает сложную зависимость от величины и ориентации магнитного поля вблизи антипересечения [36].

Метод ОДМР объединяет описанные механизмы инициализации и считывания спинового состояния центров с резонансным возбуждением СВЧ-полем [27]. В отсутствие внешнего поля спектр ОДМР представляет собой спектр с одной резонансной линией вблизи 2,87 ГГц (рис. 1.1,б), отражающий переходы $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = \pm 1$. Приложение внешнего магнитного поля вдоль оси центра снимает вырождение между $m_s = +1$ и $m_s = -1$ за счет эффекта Зеемана, расщепляя резонансную линию на две компоненты. Сдвиг резонансных частот относительно D_{gs} задается выражением (1.2):

$$\Delta\nu_{\pm} = \pm\sqrt{E_{gs}^2 + (\gamma_e B_0)^2}, \quad (1.2)$$

где $\gamma_e = g\mu_B/h = 28,03$ ГГц/Тл — гиромагнитное отношение электрона NV-центра, B_0 — проекция поля на ось центра. Таким образом, измерение частот двух резонансных компонент позволяет однозначно восстановить величину продольной проекции поля. Контраст сигнала ОДМР в непрерывном режиме составляет типично 5–30% для одиночных центров и снижается до единиц процентов для ансамблей вследствие неоднородного уширения линий [16].

Предельная чувствительность магнитометра при непрерывном возбуждении в режиме дробового шума определяется соотношением (1.3) [37]:

$$\eta \approx \frac{1}{\gamma_e C \sqrt{N_{NV} n_{avg} T_2^*}}, \quad (1.3)$$

где C — контраст ОДМР, N_{NV} — число центров, n_{avg} — среднее число фотонов на центр, T_2^* — время спинового дефазирования [16]. Для одиночного NV-центра достигнутая чувствительность составляет порядка 0,5–10 нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [13,14], для ансамблей с плотностью около 10^{17} см^{-3} — порядка 210 фТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [37].

Для измерения переменных полей применяются импульсные последовательности, использующие квантовую когерентность спина. В протоколе Рамзи два $\pi/2$ -импульса разделены временем свободной прецессии τ , в течение которого спин приобретает фазу $\Phi = \gamma_e \int_0^\tau B(t) dt$ [16]. Метод спинового эха, реализуемый добавлением π -импульса между двумя $\pi/2$ -импульсами, подавляет влияние статических неоднородностей поля и обеспечивает увеличение эффективное время когерентности от T_2^* до T_2 . Многоимпульсные последовательности динамического разделения позволяют избирательно детектировать переменные поля в узкой полосе частот [16]. В изотопно-очищенном алмазе с содержанием $^{12}\text{C} > 99,9\%$ время T_2 при комнатной температуре достигает 2 мс [38], что является рекордным показателем для твердотельных квантовых систем при комнатной температуре. Дополнительное увеличение T_2 практически до одной минуты достигается при использовании ядерных спиновых регистров совместно с динамическим разделением [39].

Масштабирование NV-магнитометрии на ансамбли центров окраски требует решения задачи эффективного возбуждения и сбора фотолюминесценции от большого объема алмаза. Использование световодной геометрии с полным внутренним отражением (light-trapping diamond waveguide) позволяет увеличить оптический путь накачки до величин порядка метра и достичь конверсии фотонов накачки в сигнал ОДМР на уровне нескольких процентов, что на два–три порядка превосходит стандартные однопроводные схемы. В такой геометрии ансамблевый сенсор демонстрирует чувствительность $\sim 5 \text{ пТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ в низкочастотном диапазоне

(менее 100 Гц) при одновременном измерении магнитного поля и температуры [40]. Дальнейшее расширение функциональных возможностей NV-сенсоров связано с реализацией векторной магнитометрии, в которой полный вектор магнитного поля восстанавливается по Зеемановским расщеплениям резонансных линий всех четырех кристаллографических ориентаций NV-центров, одновременно присутствующих в конфокальном объеме [41]. При этом количественное описание фотодинамики NV-центра в присутствии магнитного поля произвольной ориентации требует учета смешивания спиновых состояний как в основном, так и в возбужденном состояниях, что приводит к характерному падению интенсивности фотolumинесценции и сокращению эффективного времени жизни возбужденного уровня с ростом поперечной компоненты поля [42]. Данный эффект, хотя и ограничивает контраст ОДМР в режиме сильных неаксиальных полей, открывает возможность для оптической визуализации областей с высоким поперечным полем ($B_{\perp} > 10$ мТл) без применения микроволнового возбуждения.

Встраивание одиночного NV-центра в острие алмазного зонда позволило создать сканирующий магнитный микроскоп с пространственным разрешением, определяемым глубиной залегания NV-центра порядка 10 нм от кончика зонда, что обеспечило пространственное разрешение ≈ 20 нм [12]. Предложение использовать одиночный спин для сканирующей магнитометрии впервые было теоретически обосновано в работе [15], а его экспериментальная реализация в виде надежного зондового сенсора была продемонстрирована в работе [12]. К числу наиболее значимых приложений этой техники относятся: визуализация магнитных доменов и доменных стенок в тонкопленочных ферромагнетиках, детектирование вихрей Абрикосова в сверхпроводниках, построение карт пространственного распределения токов в нанoeлектронных устройствах, а также исследование магнонов и динамики намагниченности в двумерных ван-дер-ваальсовых магнетиках [43], причем все перечисленные применения реализованы при комнатной температуре.

Дальнейшее развитие сканирующей NV-магнитометрии связано с расширением рабочего диапазона на криогенные температуры, что открывает доступ к магнитным явлениям, существующим исключительно в низкотемпературной фазе. Сканирующий NV-сенсор на основе монокристаллического алмазного кантилевера с одиночным NV-центром вблизи вершины зонда обеспечивает субмикронное пространственное разрешение и чувствительность $\sim 3 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ по постоянному магнитному полю при температуре 6 К. В такой конфигурации реализована визуализация вихрей в сверхпроводнике $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ с критической температурой $T_c = 30 \text{ К}$ и визуализация магнитных доменов жесткого диска с разрешением до 6 нм [44].

Расширением возможностей сканирующей зондовой микроскопии на основе NV-центров является детектирование не статических магнитных полей, а осциллирующих полей прецессирующих ядерных спинов, что открывает путь к нанометровой ЯМР-визуализации. При механическом сканировании протон-содержащего полимера (РММА), закрепленного на зонде и приводимого в контакт с поверхностью алмаза, над одиночным NV-центром, расположенным на глубине 5–10 нм под поверхностью алмаза, многоимпульсная последовательность действует как узкополосный фильтр на ларморовской частоте протонов, обеспечивая двумерную ЯМР-визуализацию с пространственным разрешением $\sim 12 \text{ нм}$ [45]. Одновременное детектирование сигналов от различных ядерных спинов (^{19}F и ^1H) при сканировании фторированного полимера (Teflon AF) позволяет реализовать химически-селективный контраст изображения и количественно оценивать толщину подповерхностных слоев с разрешением $\sim 10 \text{ нм}$ [46].

Нанометровое разрешение, комнатная температура работы и биосовместимость алмаза делают NV-магнитометрию востребованным инструментом и в биологических исследованиях [47]. Ансамблевые сенсоры на основе алмазных пластин обеспечивают оптическую регистрацию потенциалов действия одиночных нейронов [48]. Магнитная визуализация живых клеток с

субклеточным разрешением достигается путем построения карт распределения интенсивности флуоресценции ансамблей NV-центров, что позволяет, в частности, отображать магнетит в клетках магнитотаксисных бактерий [49]. Мелкозалегающие (~ 10 нм) одиночные NV-центры дают возможность реализовать спектроскопию ядерного магнитного резонанса на нанометровом масштабе с детектированием сигналов от отдельных белков [50] и молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты [51]. Наноалмазы с NV-центрами находят применение для долгосрочного отслеживания динамики внутриклеточных процессов, термометрии живых клеток и детектирования свободных радикалов в митохондриях [52].

При всех достоинствах NV-центров в алмазе ряд ограничений стимулировал поиск альтернативных материалов. Первое и наиболее существенное ограничение связано с кристаллографией алмаза. Четыре равновероятных ориентации NV-центра вдоль осей $\langle 111 \rangle$ создают принципиальные трудности для векторной магнитометрии [10,16]. Для однозначного восстановления всех компонент вектора поля необходимо либо разрешать сигналы от центров всех четырех ориентаций, либо применять специальные методы преимущественного выращивания центров вдоль одной оси, которые остаются технологически сложными. Второе ограничение связано с необходимостью воздействия СВЧ-полем в методе ОДМР. Мощность СВЧ-поля вызывает паразитный нагрев биологических тканей и создает наведенные токи в проводящих образцах. Третье ограничение носит материаловедческий характер. Синтез алмазных наноструктур с контролируемой глубиной залегания NV-центров и необходимым уровнем изотопной очистки остается дорогостоящим и технологически нетривиальным процессом [10]. Наконец, когерентность NV-центров в наноалмазах оказывается значительно хуже, чем в объемных кристаллах: поверхностные дефекты и адсорбированные спины сокращают T_2 с миллисекундного до микросекундного диапазона [52,53], что ограничивает чувствительность наноразмерных сенсоров. Перечисленные ограничения послужили важной мотивацией для разработки квантовых сенсоров

на основе вакансионных центров в карбиде кремния, рассматриваемых в разделе 1.3.

1.3 Вакансионные центры в карбиде кремния

Карбид кремния представляет собой широкозонный полупроводник IV группы. В силовой электронике он зарекомендовал себя как высокоэффективный материал, а в последние полтора десятилетия привлек внимание исследователей в области квантовых технологий. Уникальное сочетание физико-химических характеристик этого соединения создают ему конкурентное преимущество перед альтернативными платформами. К числу таких характеристик относятся широкая запрещенная зона (3,2 эВ для $4H$ -SiC), высокая электрическая прочность (≈ 3 МВ/см), превосходящая кремниевую в десять раз, исключительная химическая и радиационная стойкости, а также развитая промышленная база [17,18]. Производство коммерческих подложек $4H$ -SiC диаметром 4–6 дюймов налажено более тридцати лет назад, а совместимость технологии с классической микроэлектроникой открывает прямой путь к созданию гибридных квантово-классических устройств [17].

Ключевой особенностью SiC является политипизм, то есть способность материала кристаллизоваться в различных модификациях. Разница между ними обусловлена последовательностью укладки двумерных слоев Si–C вдоль оси c . К числу основных политипов относятся кубический $3C$ -SiC и гексагональные $4H$ -SiC и $6H$ -SiC, которые могут быть охарактеризованы по системе обозначений Л.С. Рамсделла [54] как ABC, ABCB и ABCACB соответственно (на рис. 1.2,б). В $4H$ -SiC чередуются слои с гексагональным (h) и квазикубическим (k) характером в равном соотношении; в $6H$ -SiC присутствует один h-слой и два k-слоя. Схематично кристаллические структуры основных политипов и расположение неэквивалентных положений Si показаны на рис. 1.2,а. Это кристаллографическое многообразие непосредственно сказывается на свойствах парамагнитных центров окраски, которое заключается в том, что каждое неэквивалентное кристаллографическое положение приводит к образованию центра с характерной

длиной волны БФЛ [19] и параметром РНП [20,21]. Монография П.Г. Баранова и соавторов [55] содержит систематическое описание магнитно-резонансных свойств SiC с позиций ЭПР, сформировавших фундаментальную картину парамагнитных центров окраски в этом материале.

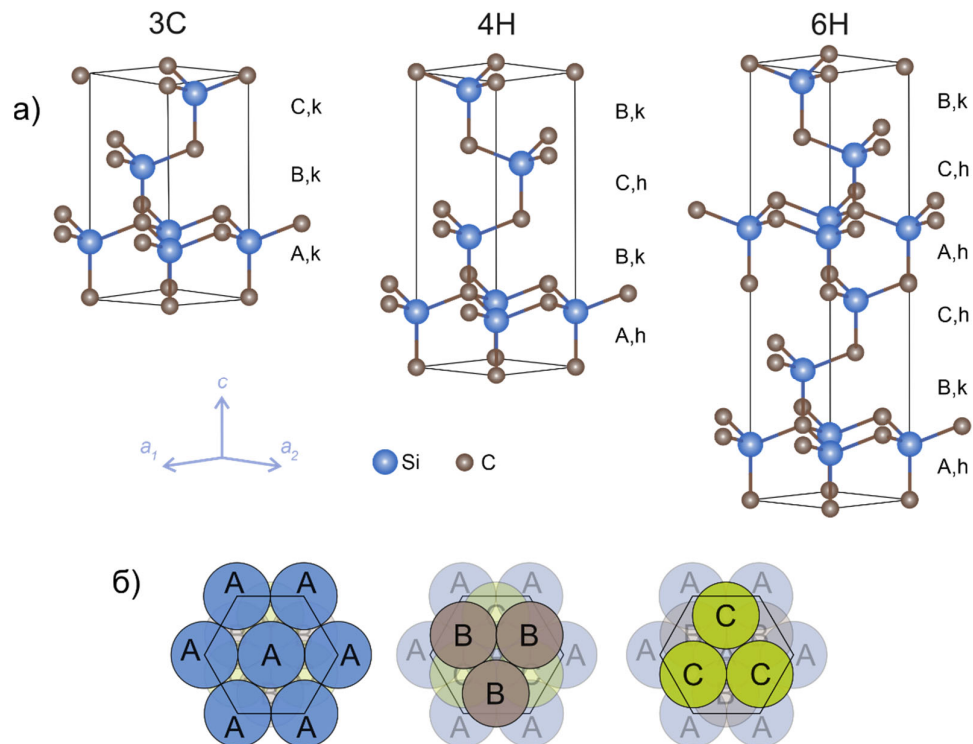


Рисунок 1.2 — а) Кристаллическая структура политипов SiC: кубического (3C), гексагональных (4H и 6H). Квазикубические (k) и гексагональные (h) позиции кремния отмечены соответствующими символами. Гексагональные векторы решетки a_1 и a_2 расположены под углом 120° друг к другу. Синие и коричневые сферы соответствуют атомам кремния и углерода соответственно. Последовательность укладки слоев обозначена символами A, B и C. Для гексагональных политипов показаны примитивные элементарные ячейки. Структура 3C-SiC представлена в гексагональном базисе для удобства сопоставления с гексагональными политипами; б) виды упаковок A, B и C в пределах слоя

Метод КРС является одним из ключевых неразрушающих методов анализа политипного состава и структурного совершенства SiC. Поскольку различные политипы обладают характерными частотами фононных мод, спектроскопия КРС позволяет надежно идентифицировать кристаллическую модификацию без специальной пробоподготовки, что делает ее незаменимой непосредственно в процессе ростового контроля [56].

В гексагональных политипах SiC фононный спектр усложняется за счет эффекта «сворачивания» ветвей в уменьшенной зоне Бриллюэна. В 6H-SiC, помимо

сильных фундаментальных мод FTO (0) и FLO (0) вблизи 797 и 965 см^{-1} соответственно [56,57], регистрируется серия слабых сложенных мод. Одна из них — поперечная оптическая мода симметрии $E_1(\text{TO})$, соответствующая сложенной моде FTO (2/3), — является надежным спектроскопическим маркером политипа 6H и наблюдается в области 788 см^{-1} .

Изложенные кристаллографические особенности SiC напрямую определяют свойства парамагнитных центров окраски, наиболее изученным из которых является отрицательно заряженная кремниевая вакансия.

Кремниевая вакансия V_{Si} в SiC представляет собой точечный дефект, образующийся при удалении атома кремния из узла решетки. Вакансия захватывает четыре неспаренных электрона от соседних атомов углерода, что при уровне Ферми в нижней половине запрещенной зоны приводит к устойчивому отрицательно заряженному состоянию V_{Si}^- с $S = 3/2$. Это кватертное состояние и обуславливает все магнитно-резонансные и оптические свойства центра, востребованные в задачах квантовой сенсорики.

Первое систематическое ЭПР-исследование вакансии кремния в SiC было проведено в 2000-х годах в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург) и Казанском государственном университете. Были установлены [20] параметры сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{29}Si и ^{13}C , значения g -фактора ($g \approx 2,0029$) и была доказана принадлежность линии V2 квазикубическому положению k, а V1 — гексагональному положению h в 4H-SiC.

Центры окраски в SiC нумеруются в порядке обнаружения соответствующих линий в спектре фотолюминесценции; этим же правилом продиктованы обозначения V1–V4 в различных политипах [58]. Поскольку в политипе 4H-SiC при комнатной температуре ОДМР-активной является только линия V2, отвечающая вакансии кремния в квазикубическом положении, в дальнейшем изложении основное внимание уделено именно этому центру [59]. Атомная структура центра V_{Si}^- в квазикубическом положении и соответствующий спектр фотолюминесценции с БФЛ V1 и V2 схематично представлены на рис. 1.3 [21].

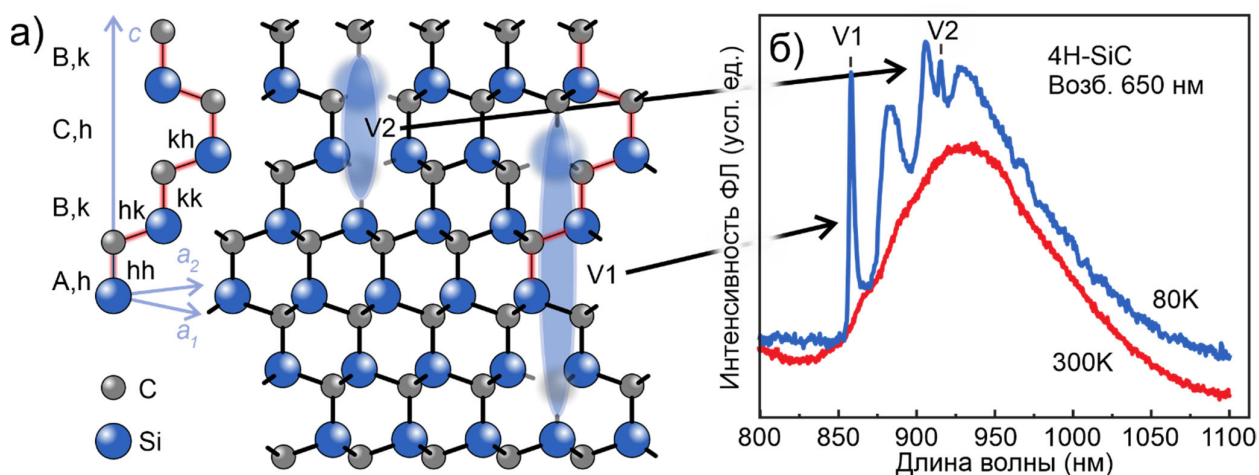


Рисунок 1.3 – а) Атомная структура центра V2 (V_{Si} в квазикубическом положении) в 4H-SiC. б) спектр ФЛ V_{Si} в 4H-SiC при низкой и комнатной температуре. БФЛ V1 (862 нм) и V2 (917 нм) принадлежат гексагональному и квазикубическому сайтам соответственно [21].

Вопрос об окончательной атомной структуре V_{Si}^- центров с $S = 3/2$ в SiC остается дискуссионным, однако накопленные экспериментальные данные позволяют существенно сузить круг конкурирующих моделей. Различные точки зрения сходятся в том, что ключевую роль в этих центрах играет отрицательно заряженная вакансия кремния, которая может занимать различные кристаллографические позиции (квазикубические k1, k2 и гексагональную h в политепе 6H). Об этом свидетельствуют близкие значения анизотропных сверхтонких взаимодействий с четырьмя ближайшими атомами углерода $C_{NN}(V_{Si}^-)$, а также практически одинаковые изотропные константы взаимодействия с двенадцатью атомами кремния во второй координационной сфере $Si_{NNN}(V_{Si}^-)$ [20,21]. Существует мнение, что центры V2 представляют собой исключительно изолированную V_{Si}^- , анизотропия тонкой структуры которой определяется аксиальной составляющей кристаллического поля в соответствующей позиции [60]. Однако изолированная V_{Si}^- в правильном (бездефектном) окружении хорошо изучена [61]. Она обладает нулевым расщеплением в нулевом магнитном поле, минимальной анизотропией g-фактора и не демонстрирует ни ФЛ, ни оптически индуцированного выстраивания спиновых уровней, что является принципиальными свойствами, наблюдаемых у V1–V4 центров.

Методом высокочастотного импульсного ЭПР и ДЭЯР для трех политипов 4H-, 6H- и 15R-SiC установлено, что параметры тензора сверхтонкого взаимодействия V2-центра практически идентичны для всех перечисленных политипов, что указывает на одну и ту же микроскопическую структуру центра независимо от политипа [23]. В ДЭЯР-спектрах наблюдаются сигналы от четырех атомов кремния $Si_{NN}(V_C^0)$, являющихся ближайшими соседями нейтральной вакансии углерода, которые обладают той же симметрией анизотропии, что и четыре атома углерода $C_{NN}(V_{Si}^-)$ вблизи вакансии кремния. Положительная спиновая плотность на ядрах $Si_{NN}(V_C^0)$ объясняется механизмом поляризации остовных электронов, обусловленной обменным взаимодействием со спином $S = 3/2$ кремниевой вакансии, частично расщепляющим ковалентные связи в положении нейтрально заряженной вакансии углерода. Таким образом, наиболее убедительной является модель $V_{Si}^- - V_C^0$, в которой отрицательно заряженная вакансия кремния нековалентно связана с нейтральной вакансией углерода, расположенной на соседнем узле вдоль кристаллической оси c [23]. Принципиальное отличие этой двухвакансионной конфигурации от изолированной V_{Si}^- подтверждается отсутствием у последней каких-либо оптических свойств и ОДМР-сигнала [23]. Далее в тексте знак минус при написании « V_{Si}^- » будет опускаться.

В политипе 4H-SiC кремниевая вакансия порождает два неэквивалентных парамагнитных центра окраски: V1 (гексагональное положение h с БФЛ $\lambda_{V1} = 862$ нм) и V2 (квазикубическое положение k с БФЛ $\lambda_{V2} = 917$ нм). Линия V1' наблюдаемая при $\lambda_{V1'} = 858,2$ нм, обусловлена вторым возбужденным состоянием V1 [62]. В политипе 6H-SiC присутствуют три центра V1–V3 с БФЛ 865, 887 и 907 нм соответственно [63]. Все эти БФЛ лежат в первом окне прозрачности биологической ткани (650–950 нм), что ценно для биологических применений. Центральное положение V2 на 917 нм приходится на спектральный диапазон с минимальным поглощением в стандартных кварцевых волокнах, открывая перспективы для волоконно-оптической квантовой коммуникации [21].

Важнейшей характеристикой эмиттера для квантовых сетей является фактор Дебая–Валлера, определяющий долю фотонов, испускаемых в БФЛ без потери когерентности. Для V1-центра в 4H-SiC фактор Дебая–Валлера достигает 40% [64] — значение, принципиально превосходящее аналогичный показатель нейтральной дивакансии (около 5%) и сопоставимое с кремниевыми вакансионными центрами в алмазе. Максимальная регистрируемая интенсивность люминесценции одиночного дефекта достигает 10^4 с^{-1} без иммерсионной линзы и до $4 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ при ее использовании [65].

Описанные оптические свойства V2-центра непосредственно связаны с ее спиновой структурой. Параметр $D/h \approx 35 \text{ МГц}$ (что соответствует РНП $2D/h \approx 70 \text{ МГц}$ между подуровнями $m_s = \pm 1/2$ и $m_s = \pm 3/2$ в основном состоянии) [19,66]; для V1 $D/h \approx 2 \text{ МГц}$. Столь малые значения РНП, на два порядка меньшие, чем у NV-центра в алмазе (2,87 ГГц), определяют крайне высокую чувствительность V_{Si} к слабым магнитным полям и позволяют наблюдать антипересечение спиновых уровней уже при полях порядка единиц миллитесла [22].

Квартетная структура V2 центра с $S = 3/2$ принципиально отличает его от NV-центра в алмазе ($S = 1$). Основное состояние центра V2 в нулевом магнитном поле расщепляется на два Крамерсовых дублета с проекциями спина $m_s = \pm 1/2$ и $m_s = \pm 3/2$ вдоль оси c . Внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси c дополнительно расщепляет уровни $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$. Однако в поперечном магнитном поле вырождение тоже снимается полностью, дополнительно открывая доступ к управлению всеми четырьмя спиновыми состояниями. Такая конфигурация уровней позволяет реализовать квантовый умножитель (кудит) размерности четыре в SiC при комнатной температуре [67]. Диаграмма энергетических уровней V2-центра как функция внешнего магнитного поля представлена на рис. 1.4.

Фундаментальной основой, делающей центры V2 (V_{Si}) в карбиде кремния пригодными для ОДМР, является спин-зависимая рекомбинация носителей или, более точно, спин-селективный характер процессов релаксации при оптической

накачке. Ключевую роль в этом механизме играет эффект межсистемного пересечения – переход из возбужденного через метастабильное в основное состояние с изменением спина. Детальный анализ этого процесса для вакансии кремния показывает, что спин-орбитальное взаимодействие и связь с фононными модами обеспечивают спин-селективные безызлучательные переходы [68].

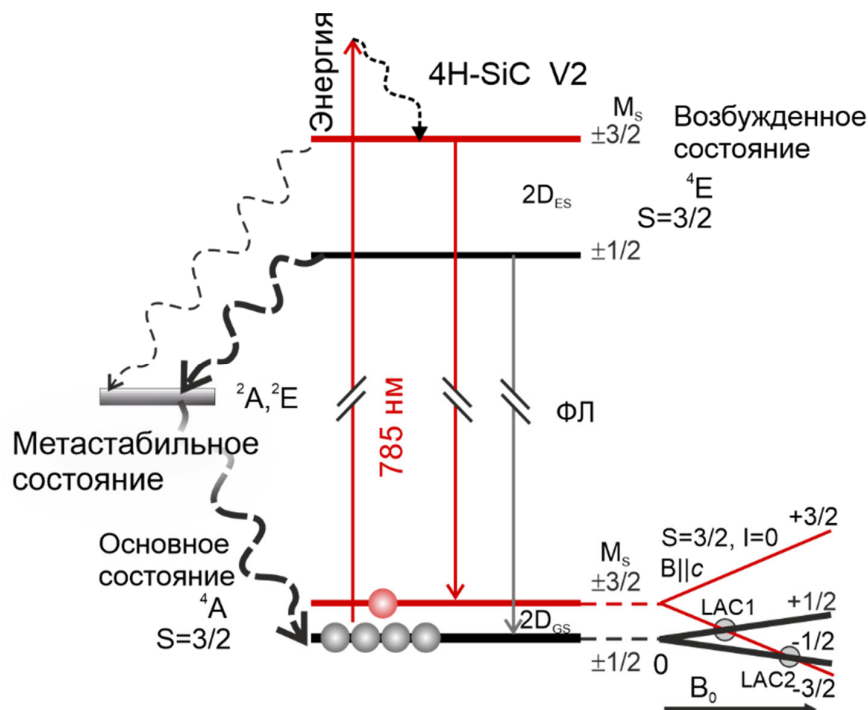


Рисунок 1.4 — Схема энергетических уровней спинового центра V2 в 4H-SiC, имеющего $S = 3/2$ как в основном (ОС), так и в возбужденном состоянии (ВС). Нерезонансные переходы из ОС в ВС происходят при возбуждении ИК лазером с последующей релаксацией на нижние уровни возбужденного состояния 4E . Рекомбинация из возбужденного состояния 4E в основное 4A возможна как с сохранением спина и излучением ФЛ, так и без излучения и без сохранения спина из возбужденного состояния 4E в промежуточное метастабильное состояние с последующим переходом из метастабильного состояния в основное 4A состояние. Благодаря спин-селективному характеру переходов населенности центра V2 выстраиваются – заселяются нижние подуровни с $m_s = \pm 1/2$, а подуровни $m_s = \pm 3/2$ опустошаются.

В отсутствие магнитного резонанса и при комнатной температуре населенности спиновых подуровней основного состояния 4A распределены практически равновероятно. Это связано с тем, что энергия расщепления тонкой структуры между проекциями спина $m_s = \pm 1/2$ и $m_s = \pm 3/2$ мала по сравнению с тепловой энергией $k_B T$. Схема энергетических уровней центра V2 в 4H-SiC, обладающего спином $S = 3/2$ как в основном (4A_2), так и в первом возбужденном (4E) состоянии, представлена на рис. 1.4. Эта схема иллюстрирует процессы,

ведущие к изменению этих населенностей. При облучении образца инфракрасным лазером происходят нерезонансные оптические переходы из основного в возбужденное состояние, спектр ФЛ которого показан на рис. 1.3,б. После возбуждения система релаксирует на нижние колебательные подуровни состояния 4E .

Из возбужденного состояния 4E возможны два основных пути релаксации. Первый путь — это прямой излучательный переход обратно в основное состояние 4A_2 с сохранением проекции спина, который сопровождается испусканием ФЛ. Второй путь — это межсистемное пересечение. Данный переход включает спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с фононами, что позволяет системе изменить полный спин и перейти в промежуточные состояния с меньшей мультиплетностью (спин-дублеты), прежде чем релаксировать обратно в основное состояние 4A_2 [68]. Ключевым для ОДМР является спин-селективный характер этого межсистемного пересечения. Вероятность перехода из возбужденного состояния 4E в метастабильное состояние, а следовательно, и вероятность безызлучательной релаксации, существенно выше для подуровней с проекцией спина $m_s = \pm 1/2$, чем для подуровней с $m_s = \pm 3/2$. Как следствие, центр, однажды попавший в возбужденное состояние с проекцией $m_s = \pm 1/2$, с большой вероятностью рекомбинирует через «темный» метастабильный канал. В результате после нескольких циклов оптического возбуждения и релаксации населенности спиновых подуровней основного состояния выстраиваются. Подуровни $m_s = \pm 1/2$ оказываются преимущественно заселены, а подуровни с $m_s = \pm 3/2$ опустошаются.

Два противоположных знака сигнала ОДМР, наблюдаемые для различных кристаллографических позиций вакансии кремния, отражают физически различные механизмы спиновой поляризации. Для центров в квазикубических позициях (линии V1 и V3 в 6H-SiC) и в гексагональной позиции (линия V2) реализуются разные схемы оптической накачки, приводящие к преимущественному заселению либо подуровней с проекцией спина $m_s = \pm 1/2$, либо $m_s = \pm 3/2$, что в терминологии ОДМР соответствует «темному» и

«светлому» типам сигнала соответственно [21]. Ключевую роль в этом играет спин-селективность межсистемных переходов. Теоретическое обоснование этого явления, включающее расчет симметризованных волновых функций, матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и скоростей межсистемных переходов с участием фононов, объясняет конкуренцию различных каналов релаксации через метастабильные дублеты, которая и приводит к двум противоположным сценариям поляризации спина в основном состоянии [68]. Спин-зависимое изменение интенсивности ФЛ при воздействии резонансного СВЧ-поля, выравнивающего населенности подуровней, обеспечивает контраст ОДМР для V2-центров в 4H- и 6H-SiC при комнатной температуре. Принципиальная возможность спиновой манипуляции без охлаждения образца является ключевым требованием для практических применений.

Практическая применимость V_{Si} для квантовой сенсорики определяется не только структурой уровней, но и временем сохранения квантовой (спиновой) когерентности. Время спиновой когерентности T_2 определяет фундаментальный предел чувствительности квантового сенсора согласно соотношению $\delta B \approx (\gamma \sqrt{N T_2 \tau})^{-1}$, где γ – гиромагнитное отношение; N — число атомов или спинов, участвующих в измерении; T_2 — время когерентности (время поперечной релаксации) спинов; τ — время усреднения (измерения) [69]. Наличие когерентного спинового отклика в данных центрах при комнатной температуре проявляется в наблюдении осцилляций Раби, затухающих с характерным временем, которое устанавливает нижнюю границу для времени продольной релаксации $T_1 \geq 80$ мкс [70]. Систематические измерения времени поперечной релаксации T_2 для V_{Si} в 4H-SiC при комнатной температуре методом импульсного спинового эха (последовательность Хана) выявляют сильную зависимость T_2 от величины приложенного магнитного поля, а именно время когерентности возрастает от нескольких микросекунд при малых полях до 81 ± 4 мкс при $B = 68$ мТл [69]. Такая выраженная полевая зависимость объясняется подавлением нежелательных «флип-флоп» процессов в ядерном спиновом

окружении. Начиная с полей $B \gtrsim 30$ мТл прецессия ядер ^{29}Si и ^{13}C происходит на существенно разных частотах Лармора, что делает энергетически невыгодными гетероядерные переходы и, тем самым, подавляет их вклад в декогеренцию электронного спина [71].

Благодаря бинарному характеру кристалла SiC гомоядерные пары ядерных спинов (^{29}Si – ^{29}Si или ^{13}C – ^{13}C) пространственно разбавлены и не могут занимать позиции ближайших соседей [71]. Отсутствие сильно связанных ближайших пар значительно уменьшает флуктуации внутрикристаллического магнитного поля, вызываемые ядерными переворотами. Как следствие, время спиновой когерентности T_2 для нейтральной дивакансии в 4H-SiC достигает 1,3 мс при $B > 30$ мТл. Это значение является одним из наибольших для электронного спина в кристалле с природным изотопным составом, сравнимо с лучшими результатами для NV-центра в алмазе и превосходит его при умеренных полях.

Применение специальных импульсных последовательностей для динамической развязки от ядерного окружения позволяет достичь «блокировки» спиновой когерентности V_{Si} центра [72]. Используя специальные импульсные последовательности для динамической развязки от ядерного окружения, удалось достичь «блокировки» спиновой когерентности. В стандартных промышленных пластинах SiC без изотопного обогащения при комнатной температуре это позволило превысить рубеж в 20 мс, а при охлаждении до 17 К — достичь значения $T_2 = 300$ мс. Этот результат долгое время являлся рекордным [73] для кремниевой вакансии.

Сочетание метода динамической развязки с техникой однократного считывания спина (в англ.: spin-to-charge conversion) на одиночной нейтральной дивакансии в изотопически очищенном 4H-SiC обеспечивает время когерентности T_2 , превышающее 5 секунд при низких температурах [74]. Совокупность приведенных данных подчеркивает статус SiC как материала, демонстрирующего высокую спиновую когерентность среди широкозонных полупроводников, не уступающую, а в ряде случаев и превосходящую показатели алмаза [71].

Наряду с кремниевой вакансией в SiC интенсивно исследуются и другие парамагнитные центры, которые могут быть перспективны для различных применений. Нейтральная дивакансия $V_C V_{Si}$, обозначаемая VV^0 — комплекс соседних вакансий кремния и углерода обладает спином $S = 1$, что делает дивакансию своего рода аналогом NV-центра в алмазе. Наличие триплетного основного состояния и оптически индуцированной разности населенностей спиновых подуровней, обусловленной спин-селективным межсистемным переходом через метастабильный синглетный уровень, установлено для этих центров методом ЭПР без оптического возбуждения [75]. В 4H-SiC существуют четыре неэквивалентные конфигурации (ФЛ1–ФЛ4) с БФЛ в диапазоне 1078–1132 нм [62], а в 6H-SiC — шесть конфигураций QL1–QL6 (1093–1140 нм) [76]. ОДМР-контраст достигает 5–6%, что заметно превышает показатель V_{Si} при нерезонансном возбуждении (см. главу 3). Управление одиночными дивакансиями с временем когерентности $T_2 = 1,2 - 1,3$ мс реализовано при 20 К [62,63].

Переходный металл ванадий V^{4+} (конфигурация $3d^1$, спин $S = 1/2$) в 4H-SiC обладает БФЛ при 0,969 эВ (≈ 1279 нм) и 0,929 эВ (≈ 1334 нм), попадающими непосредственно в телекоммуникационный О-диапазон (1310 нм). Когерентное управление ванадиевыми спинами при криогенных температурах позволяет рассматривать эти центры в качестве перспективных квантовых эмиттеров для квантовых сетей без преобразования частоты [77].

Среди прочих дефектных центров в SiC заслуживает отдельного рассмотрения азот-вакансионный комплекс $(N_C V_C)^-$, являющийся структурным и электронным аналогом NV-центра в алмазе. В отрицательном зарядовом состоянии данный дефект обладает триплетным основным состоянием со спином $S = 1$ и демонстрирует ОДМР, однако его оптические переходы, в отличие от NV-центров в алмазе, лежат в ближнем инфракрасном диапазоне, что обусловлено иными параметрами кристаллического поля матрицы SiC.

Методом ЭПР высокоразрешающей спектроскопии возбуждения выполнена окончательная идентификация БФЛ в спектрах фотолюминесценции NV-центров в

$4H$ -SiC и их сопоставление с конкретными кристаллографическими конфигурациями [78]. Четыре наблюдаемые БФЛ при 1243, 1223, 1180 и 1176 нм соответствуют четырем неэквивалентным конфигурациям центра, возникающим из различных комбинаций кристаллографических позиций вакансии кремния (квазикубической k и гексагональной h) и атома азота. У аксиальных конфигураций обнаружен пренебрежимо малый сдвиг Франка–Кондона, заключающийся в том, что линии поглощения и испускания практически совпадают по энергии, что значительно упрощает реализацию резонансных схем оптического управления и считывания.

Примечательной особенностью аксиальных NV-центров в SiC является их единственная преимущественная ориентация вдоль кристаллографической оси c , тогда как в алмазе дефект распределен по четырем эквивалентным направлениям $\langle 111 \rangle$, что существенно усложняет интерпретацию сигналов ансамблевых измерений. Длина волны БФЛ (1176–1243 нм) попадает в окно прозрачности стандартного кварцевого оптоволокна. РНП составляет порядка 1,3 ГГц, а разрешенная сверхтонкая структура от ядра ^{14}N открывает возможность использования ядерного спина азота в качестве дополнительного ресурса долговременной квантовой памяти.

Систематическое теоретическое исследование методом DFT с гибридными функционалами показывает, что NV-центр в $4H$ -SiC ($N_C V_{Si}$) обладает электронной структурой, аналогичной NV-центру в алмазе. Основное состояние представляет собой спиновый триплет $S = 1$, а в запрещенной зоне формируются глубокие уровни, обеспечивающие спин-сохраняющий оптический переход с энергией в ближнем инфракрасном диапазоне [79]. Экспериментально когерентное манипулирование спином NV-центров в $4H$ -SiC реализовано при температуре 10 К с использованием резонансного оптического возбуждения, что позволило разрешить тонкую структуру всех четырех неэквивалентных конфигураций центра, измерить время дефазировки $T_2^* \approx 0,4$ мкс и продемонстрировать осцилляции Раби и Рамзи [80]. Методом низкодозовой ионной имплантации азота (10^{10} см^{-2}) достигнуто создание одиночных NV-центров в $4H$ -SiC, для которых измерена

корреляционная функция второго порядка $g^{(2)}(0) < 0,5$, что подтверждает их пригодность в качестве однофотонных источников [80]. Совокупность этих результатов, обобщенная в обзоре [81], указывает на то, что NV-центры в SiC сочетают преимущества отработанной полупроводниковой технологии с возможностью оптического и микроволнового управления спином, характерной для NV-центров в алмазе, а их эмиссия вблизи телекоммуникационного диапазона делает их перспективными для квантовых сетей.

Необходимо отметить, что по ряду ключевых параметров NV-центры в SiC уступают значительно более изученной кремниевой вакансии. Для V_{Si} продемонстрированы времена когерентности свыше 20 мс при комнатной температуре посредством динамической развязки [72], разработаны методы полностью оптической магнитометрии на основе антипересечения уровней [22], а для родственной дивакансии получено время когерентности порядка 5 с при криогенных температурах [74]. Для NV-центра в SiC такие демонстрации, как когерентное управление одиночными спинами и однократное считывание, к настоящему времени находятся на более ранней стадии экспериментального освоения. Контраст ОДМР, как правило, ниже, чем у V_{Si} , а контроль зарядового состояния представляет собой самостоятельную экспериментальную задачу, аналогичную хорошо известной проблеме стабилизации заряда алмазных NV-центров.

Практическая реализация магнитометрии на центрах V_{Si} предъявляет жесткие требования к чистоте исходных кристаллов SiC. Основной мелкой донорной примесью в карбиде кремния выступает азот, замещающий углеродные узлы и образующий парамагнитные центры с $S = 1/2$. Ансамбль таких примесных спинов служит источником диполь-дипольного взаимодействия с рабочими центрами V_{Si} , что сокращает время когерентности T_2 и вызывает неоднородное уширение спиновых переходов. Аналогичный механизм детально исследован для NV-центров в алмазе, для которых установлена обратно-линейная зависимость T_2 от концентрации азота [82,83]. Поскольку ширина линий в спектрах

антипересечения уровней определяется временем поперечной релаксации T_2^* , наличие фонового азота с концентрацией выше $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ приводит к критическому снижению контраста и ухудшению точности определения положения антипересечений.

Таким образом, семейство центров в SiC охватывает широкий спектр оптических и спиновых характеристик: от дивакансии VV^0 , до ванадиевых центров и NV-комплексов. На этом фоне кремниевая вакансия V_{Si} занимает исключительное положение, сочетая эмиссию в первом биологическом окне прозрачности (850–950 нм), рекордные времена когерентности с возможностью оптической инициализации и считывания спина без применения микроволнового излучения, она по совокупности параметров не уступает ни одному из перечисленных центров в отдельности. Именно V_{Si} в 4H-SiC, и в первую очередь центр V2, представляет собой наиболее разработанную и экспериментально обеспеченную платформу для задач квантовой сенсорики, квантовой коммуникации и обработки квантовой информации в условиях, близких к комнатной температуре.

В отличие от дивакансии и NV-подобных центров, V_{Si} в 4H-SiC демонстрирует принципиально иное поведение в слабых магнитных полях, обусловленное ее кватерным спином $S = 3/2$ и малым параметром расщепления в нулевом магнитном поле. Это приводит к явлению антипересечения спиновых уровней, которое лежит в основе оригинального вклада настоящей диссертации. При развертке магнитного поля параллельно оси c кристалла ($B \parallel c$) спиновые подуровни с энергиями $E_{\pm 1/2} = -D \pm \frac{1}{2} g_{\parallel, 1} \mu_B B_z$ и $E_{\pm 3/2} = D \pm \frac{3}{2} g_{\parallel, 2} \mu_B B_z$ расщепляются симметрично относительно вырожденных уровней в нулевом магнитном поле нулевых. При достижении поля $B_{LAC} = h\nu_0 / (g_{\parallel} \mu_B) \approx 2,5 \text{ мТл}$ (для V2-центра с $\nu_0 = 2D/h = 70 \text{ МГц}$ [84]) подуровни $m_s = -1/2$ и $m_s = -3/2$ сближаются. Любое поперечное поле $B_{\perp}$ входит в гамильтониан через зеемановский член $g\mu_B B_{\perp} S_x = g\mu_B B_{\perp} (S_+ + S_-)/2$, или поперечный компонент сверхтонкого взаимодействия, появляясь в гамильтониане как члены S_+ и S_- ,

смешивают эти состояния и приводят к их отталкиванию. Как следствие, вблизи B_{LAC} интенсивность ФЛ обнаруживает характерный минимум (или максимум в зависимости от знака спин-зависимого пути рекомбинации), наблюдаемый оптически без воздействия СВЧ-полем. Это явление принципиально отличает систему $S = 3/2$ от NV-центра в алмазе ($S = 1$), у которого антипересечение уровней лежит в области РНП $\approx 2,87$ ГГц и не обнаруживается в слабых полях мТл-диапазона.

Систематическое исследование тонкой структуры спиновых центров в 6H- и 4H-SiC при комнатной температуре методом ОДМР позволило установить, что V2-центр в 4H-SiC обладает РНП $2D/h = 70$ МГц и крайне малым температурным сдвигом РНП β (в пределах точности эксперимента, несколько кГц/К) — что на два порядка меньше, чем у NV-центра в алмазе (74 кГц/К [85]) [84]. Устойчивость РНП к температурным флуктуациям является прямым следствием теоремы Крамерса для полуцелых спинов: двукратное вырождение $m_s = \pm 1/2$ и $m_s = \pm 3/2$ снимается только магнитным полем, но не локальными деформациями или электрическими полями [84]. Вместе с тем у того же центра $V_{Si} - Si_i$ (пара Френкеля) в 6H-SiC был обнаружен рекордный сдвиг 21,1 МГц/К (в 14 раз больше, чем у NV-центров), что указывает на перспективность другого класса дефектов для термометрии. Таким образом, центры V2 с малым значением β могут быть использованы для магнитометрии, тогда как пары Френкеля с большим β — для термометрии, рис. 1.5 [84,86].

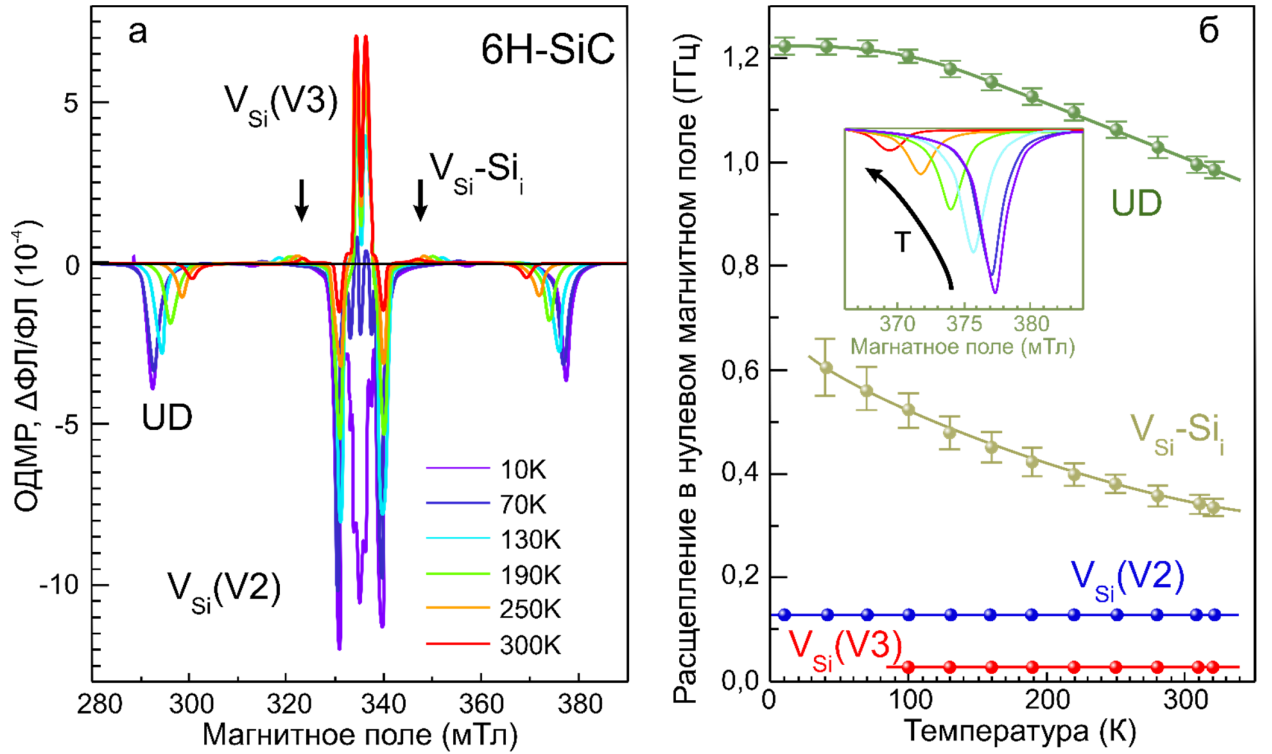


Рисунок 1.5 — а) Спектры ОДМР в X-диапазоне ($\nu = 9,4$ ГГц), зарегистрированные при различных температурах. б) Температурная зависимость РНП $2D$ для различных спиновых дефектов. Сплошные линии представляют собой аппроксимацию полиномом третьей степени. На вставке: те же спектры, что и на (а), но в другом масштабе, чтобы подчеркнуть сильную температурную зависимость парамагнитных центров окраски [87]

Метод угловой магнитометрии на основе ОДМР с использованием парамагнитных центров окраски со спином $S = 3/2$ в SiC реализуется за счет того, что при отклонении поля от оси центра появляются дополнительные ОДМР-линии ν_3, ν_4 , и отношение расщеплений $\kappa(\theta) = (\nu_2 - \nu_1)/(\nu_4 - \nu_3)$ зависит только от полярного угла θ , но не от модуля поля B [86]. Механизм метода схематично представлен на рис. 1.6. В пределе $g\mu_B B \ll h\nu_0$ угловые зависимости ОДМР частот определяются линейно-независимыми тригонометрическими функциями $f_{in,out}(\theta) = |3 \cos \theta \mp \sqrt{(1 + 3 \sin^2 \theta)}|/2$. Это позволяет, измерив $\kappa(\theta)$, однозначно определить θ без необходимости знать $|B|$. Достигнутое угловое разрешение составляет лучше $1^\circ/\sqrt{\text{ГГц}}$ в полях диапазона меньше, чем мТл. Важно, что метод применим как для ансамблей, так и для одиночных центров, что открывает перспективы нанометровой угловой магнитометрии.

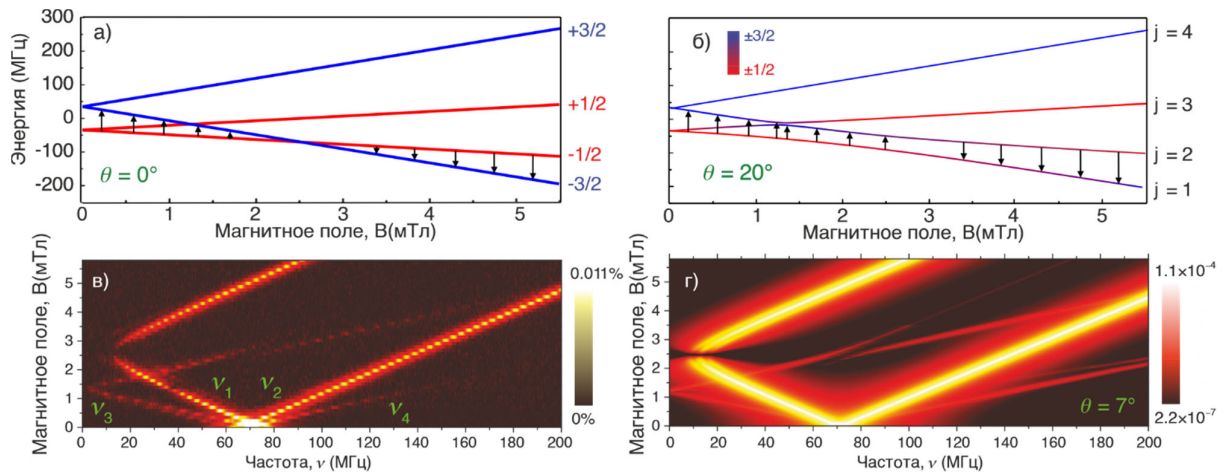


Рисунок 1.6 — Механизм угловой магнитометрии на основе центра V2 в 4H-SiC. (а) Спиновые подуровни основного состояния центра V2, рассчитанные с использованием спинового гамильтониана как функция магнитного поля B , приложенного параллельно кристаллографической оси c и (б) под углом $\theta = 20^\circ$ к оси c . (в, г) Эволюция спектров ОДМР центров V2 в магнитных полях, ориентированных параллельно нормали к поверхности образца ($B \parallel z$), что соответствует углу $\theta = 7^\circ$ относительно кристаллографической оси c : (в) экспериментальные данные, (д) теоретический расчет. На панели (г) контраст ОДМР представлен в логарифмическом масштабе для того, чтобы подчеркнуть наличие внешних резонансных линий [86].

Параллельно, была продемонстрирована векторная ОДМР-магнитометрия с использованием одиночных V2-центров [88]. При выбранной ориентации кристалла четыре наблюдаемые ОДМР-линии $\nu_1 - \nu_4$ несут взаимно независимую информацию об обеих компонентах поля, позволяя восстановить полный вектор B в условиях атмосферы при комнатной температуре. Метод использует микроволновое возбуждение и требует СВЧ-генератора, что является принципиальным ограничением по сравнению с полностью оптическими схемами.

Полностью оптическая DC-магнитометрия на основе эффекта антипересечения уровней использует резонансное изменение фотолюминесценции в точках LAC, возникающих при сканировании магнитного поля вдоль оси центра [22]. Относительная интенсивность ОДМР-переходов как функция магнитного поля (рис. 1.7,а) обнаруживает резонансы, соответствующие антипересечениям уровней основного и возбужденного состояний.

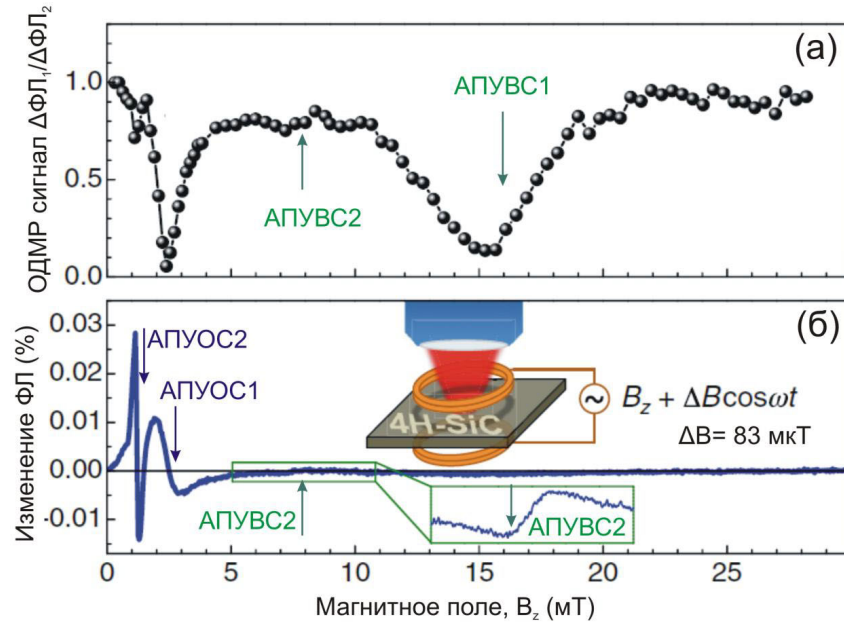


Рисунок 1.7 — а) Относительная интенсивность ОДМР-переходов как функция магнитного поля B , приложенного параллельно кристаллографической оси c кристалла $4H\text{-SiC}$. Стрелками указаны положения антипересечений уровней основного состояния и возбужденного состояния. Вертикальные пунктирные линии соответствуют ожидаемым положениям сигналов LAC. б) Регистрация методом синхронного детектирования изменения ФЛ как функции постоянного магнитного поля B_z . Узкий резонансный сигнал при 1,25 мТл соответствует антипересечению уровней возбужденного состояния 2. Резонансное радиочастотное поле не прикладывается. На верхней вставке: схема эксперимента. На нижней вставке увеличенный сигнал второго антипересечения уровней возбужденного состояния.

Регистрация сигнала LAC методом синхронного детектирования (рис. 1.7,б) дает острый резонансоподобный отклик, который и используется для измерения поля. Метод основан на регистрации сдвига положения резонанса LAC, регистрируемого по изменению интенсивности ФЛ, при изменении внешнего магнитного поля. Поскольку $B_{LAC} = h\nu_0/(g\mu_B)$, любое изменение продольного поля ΔB_z сдвигает LAC линейно с коэффициентом $dB_{LAC}/dB_z = 1$. Чувствительность при этом определяется шириной линии LAC и числом фотонов: $\eta \approx (\Gamma_{LAC}/C) \cdot \sqrt{1/N_{ph}}$, где Γ_{LAC} — ширина антипересечения, C — контраст ФЛ, N_{ph} — поток фотонов. Для ансамбля V2-центров в изотопически очищенном материале (обедненном по ^{28}Si и ^{12}C) экспериментально достигнута чувствительность $\approx 0,9 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$, а расчетный предел для оптимизированных образцов с большим числом спинов достигает нанотеслового диапазона. Метод не

требует ни микроволнового излучения, ни высокостабильных источников частоты, что принципиально упрощает аппаратную реализацию сенсора.

Параллельно развивалось направление интеграции SiC-сенсоров в компактные приборы. В частности, был реализован [89] волоконно-связанный магнитометр и термометр одновременно на основе дивакансии в SiC. Крошечный образец SiC ($\approx 100 \times 100$ мкм²) с дивакансиями, созданными ионной имплантацией азота (доза 10^{14} /см²), наклеивался на торец многомодового волокна. Возбуждение на длине волны 914 нм и сбор ФЛ осуществлялись через то же волокно. Оптимизация мощностей лазера и СВЧ позволила достичь чувствительности $3,9$ мКГл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ по магнитному полю и 163 мК/ $\sqrt{\text{Гц}}$ по температуре (метод Рамзи). Принципиально важно, что оба параметра измеряются одновременно, задействуя разные дивакансионные конфигурации (ФЛ6 и ФЛ5): температурная зависимость РНП у ФЛ5 составляет -101 ± 3 кГц/К [89], что согласуется с более ранними данными [63]. Такая компактная волоконная схема является образцом архитектуры, пригодной для встроенных датчиков в промышленных и медицинских устройствах.

Значительный шаг, открывающий путь к массовому производству квантовых SiC-сенсоров сделан благодаря демонстрации квантового магнитометрического чипа, изготовленного по промышленному технологическому маршруту на пластинах 6-дюймового 4H-SiC [90]. Квантовый магнитометрический чип был изготовлен по промышленному технологическому маршруту на пластинах 6-дюймового 4H-SiC. Ключевым инженерным решением является монолитный планарный волновод SiC, формируемый изменением уровня легирования. Подложка n^{++} выступает нижней оболочкой с пониженным показателем преломления, а тонкий слой SiO₂ — верхней. V2-центры создаются протонной имплантацией (энергии 400 и 600 кэВ) с прецизионным контролем глубины по модели SRIM [91] с последующим отжигом. Такая геометрия позволяет возбуждать ансамбль $\approx 6,4 \cdot 10^7$ V2-центров из торца чипа 785-нм лазером, а собирать ФЛ с противоположного торца, исключая необходимость использования конфокальной

оптики. Достигнутые чувствительности в ОДМР режиме составляют ниже $270 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$, в импульсном ОДМР удалось достичь чувствительности ниже $30 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$, в схеме Рамзи — ниже $50 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ ($T_2^* \approx 230 \text{ нс}$, $T_2 \approx 2,8 \text{ мкс}$), для переменного поля методом эхо Хана — ниже $10 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ [90]. Совместимость с 6-дюймовой кремниево-карбидной технологией открывает реальный путь к серийному производству квантовых сенсоров, недостижимый для алмазной платформы.

Альтернативная реализация SiC-магнитометра, не требующая оптического считывания спинового состояния парамагнитных центров окраски, основана на явлении спин-зависимой рекомбинации в нулевом магнитном поле (ZFSDR — zero-field spin-dependent recombination) в pn-переходе на 4H-SiC [91]. Принцип работы такого прибора (получившего название «SiCMag») схематично представлен на рис. 1.8,а. Внешнее магнитное поле изменяет соотношение синглетных и триплетных пар конкретных носителей вблизи собственных дефектов (преимущественно вариантов кремниевой вакансии [92]), что обнаруживается как изменение тока диода. Для компенсации постоянного поля использован метод обнуления магнитного поля в трех независимых парах катушек Гельмгольца, модулируемых на звуковых частотах с частотным мультиплексированием осей. Такая схема заимствована из конструкции флюксгейтных спутниковых магнитометров [93]. Достигнутая чувствительность опытного образца составила $440 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при прямом смещении pn-перехода 2,35 В и полосе 1 Гц [94]. Дальнейшее улучшение чувствительности до $1 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ может быть достигнуто за счет трех мер: (i) оптимизации геометрии и легирования pn-структуры для максимизации сигнала ZFSDR; (ii) создания стабильных V_{Si} путем облучения высокоэнергетическими электронами по методике, применявшейся в оптических магнитометрах [22]; (iii) применения изотопически очищенного SiC (без ^{29}Si и ^{13}C) для сужения линии SDR. Важно, что метод ZFSDR нечувствителен к дефектам с иным g-фактором, которые могут быть образованы радиационным облучением, —

тем самым точность измерения сохраняется даже в высокорadiaционных условиях [94].

Конструкция и реализация SiCMag-сенсора, включая его трехосевую калибровочную систему, представлены на рис. 1.8,б. Данная разработка ориентирована на решение задач изучения планет Солнечной системы [94]. Традиционные бортовые флюкстейт-магнитометры [93] и оптически накачиваемые атомные газовые обеспечивают необходимые уровни чувствительности (около нескольких $0,1 \text{ пТл}/\sqrt{\text{Гц}}$), однако их масса, габариты и сложность схемы делают невозможным их применение на малых аппаратах кубсатах. SiCMag, будучи полностью твердотельным прибором без индуктивных элементов и высокочастотных цепей, открывает возможность формирования роев малых спутников с магнитометрами на борту каждого. Дополнительным преимуществом широкозонного SiC является работоспособность при температурах от -120°C до $+460^\circ\text{C}$ (температура поверхности Венеры) [94], тогда как интегральные схемы на $4H\text{-SiC}$ успешно функционируют при 500°C в течение более 1000 часов [95]. Помимо этого, прибор оснащен двумя режимами самокалибровки. Первый происходит по стабильным электрон-ядерным сверхтонким пикам в спектре ZFSDR (их расположение по полю определяется константой A_{Si} и не зависит от температуры и времени); второй — по электрически детектируемому магнитному резонансу (ЭДМР), который обеспечивает абсолютную привязку шкалы поля. Самокалибровка в автономном режиме является ключевым требованием для приборов на долгосрочных межпланетных миссиях, где связь с Землей ограничена.

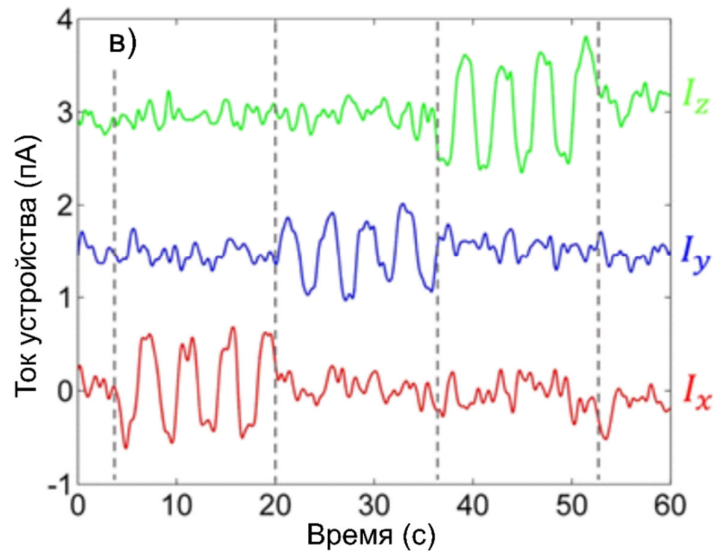
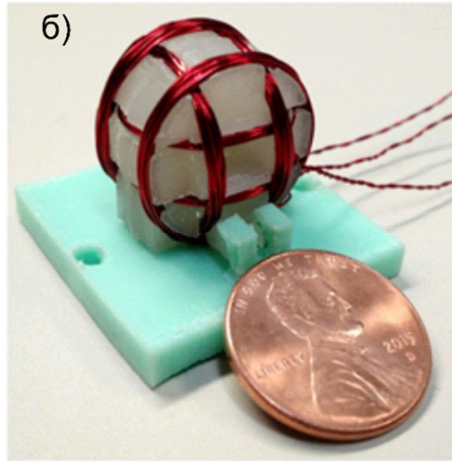
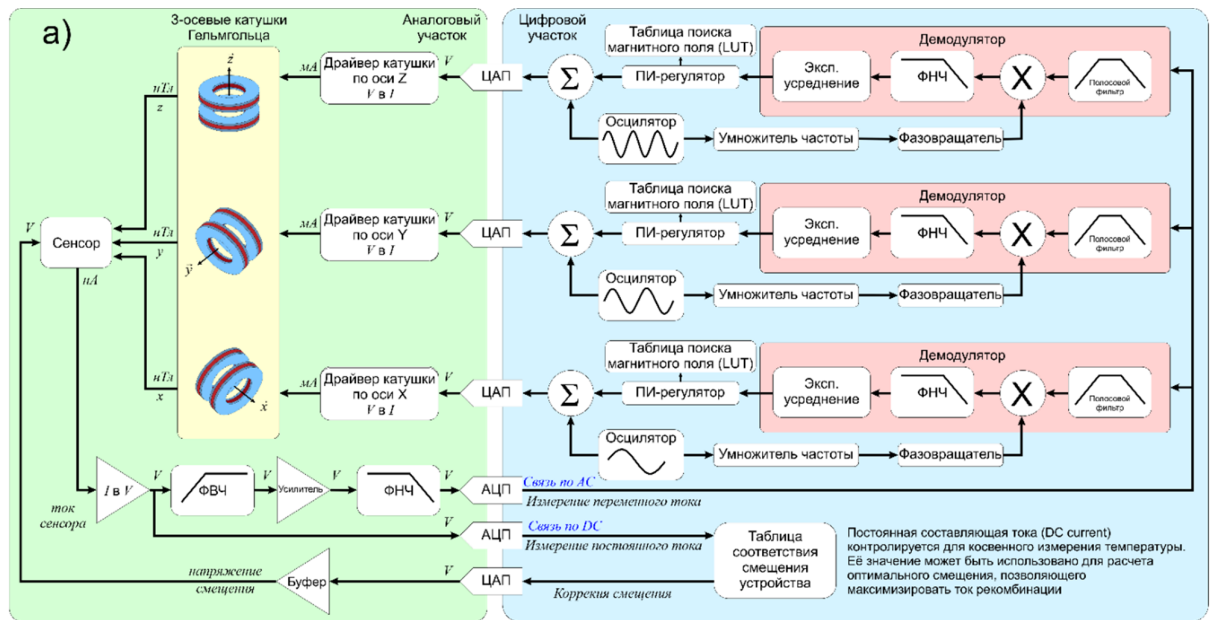


Рисунок 1.8 — Конструкция и реализация магнитометра SiCMag на основе спин-зависимой рекомбинации в нулевом магнитном поле (ZFSDR). (а) Блок-схема предлагаемого магнитометра. (б) Фотография трехосной системы катушек Гельмгольца, в которой размещен SiC-сенсор. (в) Измерение трех компонент тока как функция времени (для наглядности каждая кривая смещена по вертикали на 1,5 пА) в присутствии знакопеременного прямоугольного магнитного поля амплитудой ± 1500 нТл с изменяющейся осью направления [94]

Доминирующим центром в используемом р–п-переходе является разновидность кремниевой вакансии V_{Si} [94,96]. Это означает, что физический механизм ZFSDR и оптического детектирования антипересечения уровней один и тот же. В обоих случаях чувствительность к магнитному полю обусловлена малым РНП кремниевой вакансии (≈ 70 МГц в 4H-SiC) и изотропным сверхтонким

взаимодействием с ^{29}Si ($I = 1/2$, природная распространенность 4,7%), обеспечивающим характерные спутные резонансы в спектрах. В ZFSDR эти резонансы проявляются в виде двух симметричных спутников, соответствующих сверхтонкому взаимодействию с ядрами ^{29}Si . Положение спутных резонансов в спектре определяется как $|B| = A_{\text{Si}}/(2g\mu_B) \approx \pm 0,825$ мТл [94], что количественно соответствует константе сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{29}Si ($I = 1/2$), расположенным во второй координационной сфере относительно вакансии кремния (12 атомов Si_{NNN} , где NNN – next nearest neighbor) ≈ 9 МГц, известной из ОДМР-спектроскопии [84] и ЭПР- и ДЭЯР-экспериментов [97,98]. На рис. 1.9,а показана схема механизма спин-зависимой рекомбинации: в присутствии ядерного магнитного поля и слабого внешнего поля образуются синглетные и триплетные пары, причем рекомбинация возможна только для синглетных состояний.

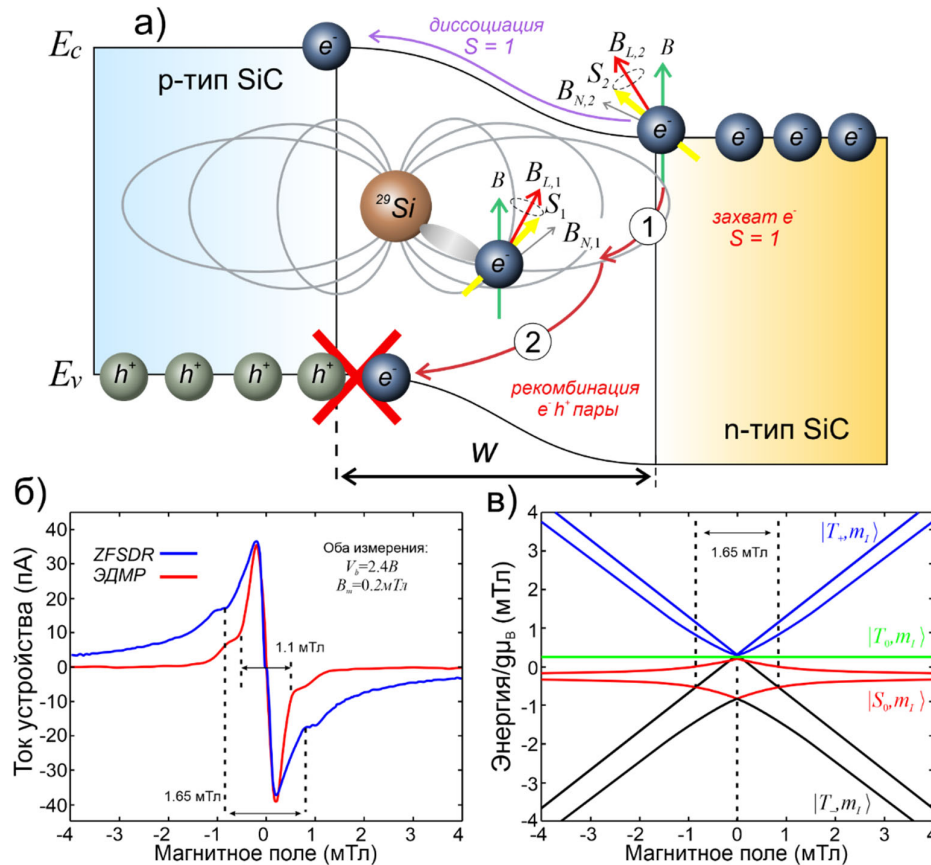


Рисунок 1.9 — Электрически детектируемый магнитный резонанс на основе спин-зависимой рекомбинации в нулевом магнитном поле (ZFSDR) в рп-переходе 4H-SiC [94]: (а) Схематическая иллюстрация механизма спин-зависимой рекомбинации (SDR) в рп-переходе. б) Сравнение откликов высокополевого ЭДМР и ZFSDR при прямом смещении. в) Энергетические уровни спинового гамильтониана в области малых полей

На рис. 1.9,б представлен экспериментальный спектр ZFSDR, который демонстрирует хорошо разрешенные сателлитные резонансы при $\pm 0,825$ мТл, подтверждая наличие сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{29}Si . На рис. 1.9,в показаны энергетические уровни спинового гамильтониана в области малых полей; положения сателлитных резонансов в спектре ZFSDR соответствуют пересечениям синглетных и триплетных уровней. Таким образом, структура LAC, изучению которой посвящена настоящая диссертация, имеет непосредственное технологическое значение не только для оптической, но и для электрически-детектируемой магнитометрии.

Совокупность рассмотренных работ позволяет выделить несколько сходящихся направлений в развитии SiC-магнитометрии. Во-первых, методы полностью оптической LAC-магнитометрии [22,99] принципиально выигрывают в простоте аппаратной реализации: отсутствие СВЧ-источника уменьшает мощность потребления, исключает радиочастотные наводки и локальный нагрев образца, что критически важно для применений в биомagnetизме и криогенных экспериментах. Во-вторых, волноводная интеграция [90] позволяет на два порядка улучшить чувствительность по сравнению с конфокальной геометрией за счет увеличения числа возбуждаемых спинов при сохранении компактности прибора. В-третьих, электрическое считывание спинового состояния центров через ZFSDR [94] упрощает оптическую подсистему, открывая применения в экстремальных условиях — от радиационного пояса Юпитера до поверхности Венеры. Наконец, волоконная интеграция [89] обеспечивает многофункциональный (магнетизм + температура) компактный сенсор для практических применений.

V2-центр в 4H-SiC остается оптимальной рабочей системой для развиваемых в диссертации методов по совокупности свойств: малое РНП (70 МГц), квартетный спин $S = 3/2$, устойчивая работа при комнатной температуре, коммерческая доступность высокочистых подложек и совместимость с планарными технологиями. В отличие от NV-центра в алмазе, LAC-магнитометрия на V2 не требует возбуждения СВЧ-полем. В отличие от дивакансии, V2 обладает

значительно бóльшим фактором Дебая–Валлера ($\approx 40\%$ против $\approx 5\%$ [100]), что улучшает отношение сигнал/шум в фотонных структурах.

Ключевым инженерным решением, реализованным в промышленном чипе Infineon [90], концепция которого представлена на рис. 1.10, является монолитный планарный волновод на $4H$ -SiC, формируемый изменением уровня легирования. В этой конструкции сильнолегированная подложка n^{++} выступает нижней оболочкой с пониженным показателем преломления, а тонкий слой SiO_2 — верхней, что обеспечивает эффективное возбуждение ансамбля V2-центров ($\approx 6,4 \cdot 10^7$ центров) через торец чипа лазером 785 нм и сбор фотолюминесценции с противоположного торца без использования конфокальной оптики. Достигнутая чувствительность составляет десятки нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ в импульсных режимах, что на 2–3 порядка лучше конфокальных методов. Протонная имплантация с энергиями 400 и 600 кэВ позволяет прецизионно контролировать глубину залегания центров (пики на 3 и 5 мкм соответственно) с последующим отжигом для восстановления кристаллической решетки [90]. Совместимость технологии с 6-дюймовыми пластинами и стандартными полупроводниковыми процессами открывает реальный путь к серийному производству квантовых сенсоров, недостижимый для алмазной платформы

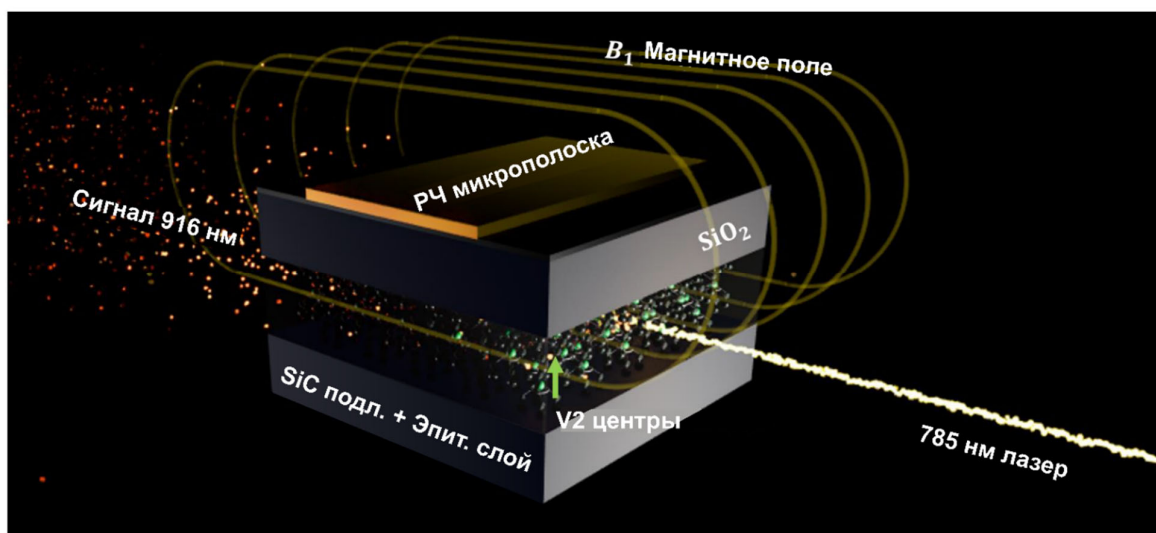


Рисунок 1.10 — Концепция планарного монолитного волноводного сенсора на основе 4H-SiC. Сенсор выполнен в виде трехслойной структуры: сильнолегированная подложка n^{++} -типа, нелегированный волноводный слой и тонкий слой SiO_2 сверху. Ось симметрии C_{3v} центров V2 ориентирована перпендикулярно плоскости сенсора, что позволяет эффективно возбуждать спиновые переходы с помощью простого микрополоскового СВЧ-проводника (показан сверху) либо с помощью катушки [90]

Настоящая диссертация посвящена: (i) экспериментальному наблюдению и идентификации резонансов в спектрах LAC центров V2, включая спутниковые резонансные линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ^{29}Si во второй координационной сфере относительно вакансии кремния; (ii) разработке компенсационного и ускоренного методов оптического векторного измерения магнитного поля на основе спектроскопии антипересечения уровней; (iii) созданию сканирующих квантовых зондов на основе наночастиц SiC и микрокристаллов алмаза, интегрированных с кантилеверами атомно-силового микроскопа. Изложенный анализ мирового уровня, как результатов российских групп, так и международных, определяет концептуальную основу для понимания новизны и значимости этих результатов.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Настоящая глава посвящена описанию исследуемых объектов, а также экспериментальных установок и методов, применявшихся в данной работе. Объектами исследования служили три класса материалов: монокристаллы $4H$ -SiC и наночастицы $6H$ -SiC с V_{Si} центрами, а также микрокристаллы алмаза с NV-центрами, полученные методом HPHT-спекания (от англ. High Pressure High Temperature — «высокое давление, высокая температура») детонационных наноалмазов. Экспериментальная база включала сканирующий конфокальный микроскоп с системой регистрации антипересечений уровней, систему трехосевых катушек Гельмгольца для прецизионного управления магнитными полями, атомно-силовой микроскоп, а также методы характеристики — спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), конфокальную ФЛ и ОДМР.

2.1 Исследуемые образцы

2.1.1 Монокристаллы политипа $4H$ с вакансионными центрами кремния

Среди политипов карбида кремния, рассмотренных в главе 1, для создания оптического магнитометра был выбран политип $4H$ -SiC. Коммерческая доступность высококачественных пластин $4H$ -SiC крупного диаметра с воспроизводимыми характеристиками делает этот политип практичным выбором для прикладной магнитометрии. Из двух типов кремниевых вакансий в $4H$ -SiC, описанных в главе 1, для магнитометрии был выбран центр V2 в гексагональной позиции, обеспечивающий максимальный контраст сигнала при возбуждении на 785 нм и удобное для спектроскопии антипересечения уровней значение полей антипересечений ($D/h \approx 35$ МГц).

В экспериментах использовались два типа образцов карбида кремния с низкой фоновой концентрацией азота. Первый — монокристаллы $4H$ -SiC, выращенные методом сублимации в замкнутом объеме в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, в которых плоскость пластины перпендикулярна гексагональной оси c , то есть ось c совпадает с нормалью к поверхности. Второй — коммерческие пластины $4H$ -SiC с

отклонением оси c на 4° от нормали к поверхности кристалла. Образцы с наклонной ориентацией оси c использовались для исследования влияния поперечных компонент внешнего магнитного поля на форму спектра LAC, что является одним из ключевых аспектов метода векторной магнитометрии, описанного в главе 4.

Вакансионные центры V2 создавались путем облучения пластин $4H\text{-SiC}$ высокоэнергетическими электронами с энергией 2 МэВ и потоком $\approx 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Электронное облучение в отличие от ионной облучения обеспечивает равномерное по глубине распределение радиационных дефектов во всем объеме пластины, что важно для конфокальных измерений на разных глубинах. После облучения дополнительного высокотемпературного отжига не проводилось, поскольку он приводит к частичному преобразованию вакансий в дивакансии и, соответственно, к снижению концентрации V2-центров.

Наличие ^{29}Si с природным изотопным содержанием около 4,7% обуславливает появление сателлитных линий в спектрах LAC, детально исследованных в главе 3. Образец в форме пластины помещался в конфокальный микроскоп с ориентацией оси c вдоль направления сканирующего магнитного поля B_0 . Такая геометрия обеспечивает аксиальное расположение спиновых центров относительно поля и необходима для регистрации как электронных, так и электронно-ядерных антипересечений.

2.1.2 Наночастицы политипа 6H с вакансионными центрами кремния

Активным элементом сканирующего квантового сенсора на основе АСМ-зонда служила монокристаллическая наночастица карбида кремния политипа 6H, содержащая вакансионные спиновые центры V_{Si} . Получение таких частиц требовало последовательного выполнения трех технологических этапов: роста структурно-совершенного макроскопического кристалла, его измельчения до наноразмерной фракции и направленного создания спиновых дефектов посредством ионного облучения.

Монокристаллы $6H$ -SiC выращивались методом сублимационной эпитаксии в замкнутом объеме. Для подавления фоновых примесей, способных выступать каналами спиновой релаксации, в ростовую атмосферу вводилась газовая смесь аргона с водородом. Присутствие водорода повышало активность углерода на фронте кристаллизации, что препятствовало образованию вакансий углерода и захвату атомов азота по механизму замещения. Полученные пластины диаметром 50 мм (рис. 2.1,а) обладали высокой кристаллографической совершенностью, подтвержденной структурными методами анализа.

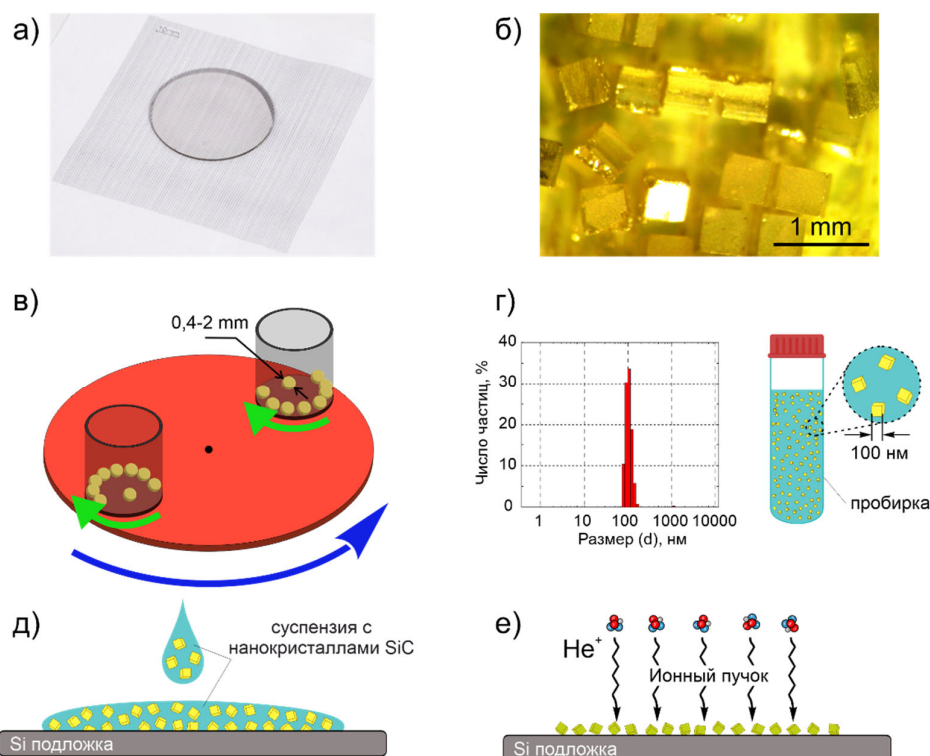


Рисунок 2.1 — Технологическая схема получения наночастиц $6H$ -SiC и маршрут изготовления сканирующего зонда: а) внешний вид выращенного монокристалла $6H$ -SiC диаметром 50 мм; б) фотография субмиллиметровых фрагментов монокристаллической пластины $6H$ -SiC, приготовленных для размола; в) планетарная мельница «Pulverisette 5», использованная для измельчения; г) распределение наночастиц по гидродинамическим диаметрам, измеренное методом динамического светорассеяния; д) схема осаждения коллоидных частиц на кремниевую подложку; е) процесс создания вакансионных центров V_{Si} методом облучения ионами He^+

Преобразование монокристаллического материала в наночастицы осуществлялось методом механохимического измельчения в планетарной мельнице Pulverisette 5, принцип работы которой схематично представлен на

рис. 2.1,в. Фрагменты нарезанной пластины размером $\approx 500 \times 500$ мкм (рис. 2.1,б) подвергались двухстадийному помолу. На первой стадии проводилось сухое дробление шарами из диоксида циркония диаметром 5–15 мм. Финальная стадия, направленная на достижение нанометрового размера фракции, выполнялась в водной суспензии с применением высокопрочных шаров марки ZIRCONOX диаметром 0,4–2 мм. Контроль размерного распределения продуктов измельчения методом динамического светорассеяния подтвердил формирование стабильного коллоида с характерным размером частиц около 100 нм (рис. 2.1,г), пригодным для прецизионных манипуляций.

Создание вакансионных центров V_{Si} в наночастицах осуществлялось методом ионного облучения. Коллоидный раствор с наночастицами предварительно осаждался на кремниевую подложку, формируя разреженный монослой (рис. 2.1,д–е). Оптимальные параметры облучения были определены в ходе систематических экспериментов на объемных образцах 4H-SiC: эффективное формирование вакансионных центров в приповерхностном слое (≈ 100 нм) достигается при энергии ионов гелия 10 – 17 кэВ и дозах $10^{14} - 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Облучение осажденного слоя наночастиц с указанными параметрами приводило к появлению интенсивной ФЛ с максимумом вблизи $\lambda \approx 900$ нм, соответствующей ансамблю центров V_{Si} в наночастицах 6H-SiC.

2.1.3 Спеченные микрокристаллы алмаза с азотно-вакансионными центрами

Вторым классом объектов исследования служили монокристаллические микрочастицы алмаза размером от 100 нм до 15 мкм, полученные методом НРНТ-спекания исходных частиц детонационного наноалмаза (DND) размером 4–5 нм. Принципиальное отличие примененного подхода от традиционных технологий заключается в отсутствии металлических катализаторов и дополнительных стадий ионного облучения и отжига: NV-центры формируются непосредственно в процессе спекания за счет перестройки кристаллической решетки по механизму ориентированного присоединения [101,102].

Структурное совершенство полученных микрокристаллов охарактеризовано методом спектроскопии КРС. В спектрах (рис. 2.2,а) наблюдается единственная узкая линия с максимумом при 1333 см^{-1} , совпадающая с положением однофононной моды объемного алмаза — это свидетельствует об отсутствии значительных механических напряжений [103] и графитоподобных фаз [104]. Морфология кристаллов, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2.2,б), демонстрирует хорошо выраженные грани, характерные для структурно-совершенного алмаза.

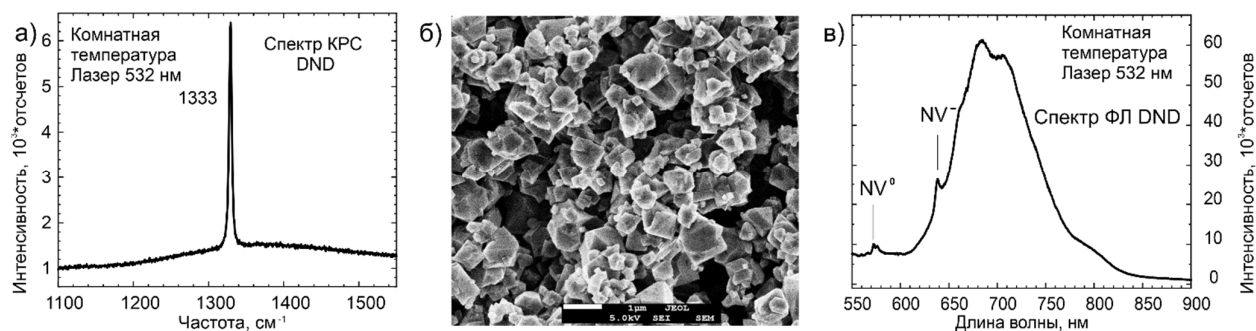


Рисунок 2.2 — Характеризация микрокристаллов алмаза, полученных НРНТ-спеканием детонационных наноалмазов: а) спектр КРС с линией 1333 см^{-1} ; б) СЭМ-изображение сформированных кристаллов; в) спектр ФЛ с БФЛ NV^0 (575 нм) и NV^- (638 нм)

Спектры ФЛ при возбуждении лазером с $\lambda = 532\text{ нм}$ (рис. 2.2,в) содержат бесфононные линии нейтрального (NV^0 , 575 нм) и отрицательно заряженного (NV^- , 638 нм) зарядовых состояний центра с выраженными фононными крыльями. Наличие яркой ФЛ NV^- без дополнительного облучения подтверждает эффективное встраивание оптически активных центров непосредственно при НРНТ-спекании.

Качество спиновых свойств NV-центров оценивалось по спектрам ОДМР (рис. 2.3). Расщепление резонансной линии 2E, характеризующее уровень внутренних механических напряжений в кристаллической решетке, для SDND-микрокристаллов составило $12,2 \pm 0,2\text{ МГц}$. Это значение существенно ниже, чем у синтетических алмазов, полученных каталитическим методом ($\approx 16,2\text{ МГц}$), и близко к характеристикам природного алмаза ($\approx 8,8\text{ МГц}$) [105]. Меньшее

значение $2E$ означает более низкий уровень решеточных деформаций и, как следствие, потенциально более высокую спиновую когерентность — ключевой параметр для применения в прецизионной магнитометрии.

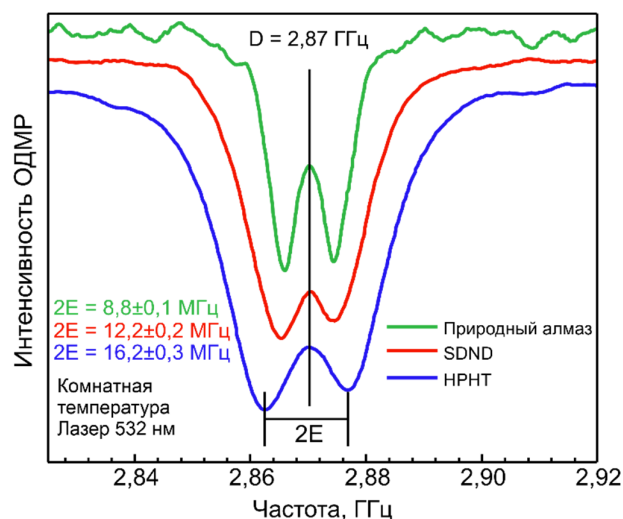


Рисунок 2.3 — Спектры ОДМР NV-центров в микрокристаллах алмаза, полученных HPHT-спеканием детонационных наноалмазов (SDND), природном алмазе и синтетическом алмазе, выращенном с использованием металлических катализаторов (HPHT)

2.2 Экспериментальные методы

Все оптические измерения, представленные в данной работе, выполнялись на двух экспериментальных установках ОДМР, созданных на базе сканирующих конфокальных оптических микроскопов компании НТ-МДТ Спектрум Инструментс (NTEGRA Spectra), совмещенных с атомно-силовым микроскопом. Обе установки были модифицированы в ФТИ им. А.Ф. Иоффе для решения конкретных экспериментальных задач.

Первая установка оснащена лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм, монохроматором с вращающейся дифракционной решеткой и ПЗС-камерой для регистрации спектров КРС и ФЛ. Для проведения ОДМР-измерений к ней дополнительно подключены петлевая антенна, расположенная вблизи образца, а также генераторы СВЧ-поля и низкочастотного опорного сигнала для синхронного детектирования. На данной установке проводились регистрация спектров ОДМР NV-центров в микрочастицах алмаза; регистрация спектров КРС карбида кремния;

построение карт распределения наночастиц $6H$ -SiC на Si-подложке до и после процедуры захвата; измерения магнитного поля с использованием АСМ-зонда с закрепленной на его острие микрочастицей алмаза.

Вторая установка оснащена лазером с длиной волны 785 нм и лавинным фотодиодом, чувствительным в ближнем инфракрасном диапазоне, что обеспечивает оптимальные условия для возбуждения и регистрации ФЛ от V_{Si} центров в SiC (около 900 нм). Установка дооснащена трехосевыми катушками Гельмгольца и электромагнитом, создающим квазистационарное поле B_0 вдоль оси z . На данной установке регистрировались все спектры антипересечений уровней V2-центров в $4H$ -SiC, включая измерения, положенные в основу метода оптической векторной магнитометрии

2.2.1 Сканирующий конфокальный микроскоп со спектроскопией антипересечения уровней

В отличие от классического ОДМР, где спиновые переходы индуцируются резонансным электромагнитным излучением, метод спектроскопии антипересечения уровней основан на управлении спиновой системой посредством изменения внешнего магнитного поля без воздействия СВЧ-полем. Это означает, что вместо резонансного облучения система приводится к условиям квазипересечения спиновых подуровней с помощью внешнего постоянного магнитного поля. В этих условиях остаточные взаимодействия (сверхтонкое, спин-спиновое) вызывают перемешивание волновых функций без какого-либо радиочастотного или микроволнового воздействия на образец. Экспериментально это проявляется как резонансное изменение интенсивности фотolumинесценции (ФЛ) при сканировании приложенного поля вдоль аксиальной оси спиновых центров. Для выделения малого сигнала на фоне постоянной составляющей ФЛ применяется синхронное детектирование, где поле модулируется на низкой частоте, а синхронный детектор регистрирует только переменную составляющую отклика. Наблюдаемые сигналы определяются непосредственно антипересечением

уровней, при котором происходит перемешивание спиновых волновых функций, и кросс-релаксацией между различными спиновыми подсистемами в области квазипересечения.

Все магнитооптические эксперименты с карбидом кремния проводились на второй из описанных выше установок НТ-МДТ, дооснащенной катушками Гельмгольца. Блок-схема оптического векторного магнитометра на основе данной установки представлена на рис. 2.4. Образец $4H\text{-SiC}$ помещался под объектив таким образом, чтобы ось c кристалла была ориентирована вдоль экспериментальной оси z . Для возбуждения ФЛ применялся полупроводниковый лазер с линейной поляризацией, длиной волны 785 нм и мощностью 150 мВт. Оптическая схема включала инфракрасный фильтр, объектив $100\times$ с $NA = 0,9$, пинхол диаметром 100 мкм и лавинный фотодиод. Пространственное в планарной плоскости разрешение такой конфигурации конфокальной системы составляло около 1 мкм. Перемещение образца в плоскости $xу$ для сканирования спектров ФЛ обеспечивалось пьезоэлектрическим столиком. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась с помощью монохроматора с вращающейся отражательной дифракционной решеткой путем пропускания разложенной решеткой в спектр фотолюминесценции через изменяющуюся щель (5–1800 мкм) на лавинный фотодиод.

Установка реализует два режима (mode) регистрации сигнала ЛАС, схематично показанных на рис. 2.4. В режиме 1 (mode 1) квазистационарное поле B_0 модулируется малой амплитудой ($A \approx 0,01 - 0,05$ мТл) на частоте $f \approx 1$ кГц при постоянном оптическом возбуждении. Модуляция магнитного поля происходит при помощи дополнительной пары катушек Гельмгольца, направленной по оси z . Сигнал ЛАС регистрируется в виде первой производной $\partial(\text{ФЛ})/\partial B_0$. В режиме 2 (mode 2) интенсивность возбуждающего лазера модулируется на частоте примерно 100 Гц при монотонно изменяющемся поле B_0 ; сигнал ЛАС регистрируется в форме кривой поглощения. Режим 2 позволяет оценить величину вклада эффекта изменения интенсивности ФЛ в областях

антипересечений спиновых уровней, а также пригоден для исследования динамики спинового выстраивания.

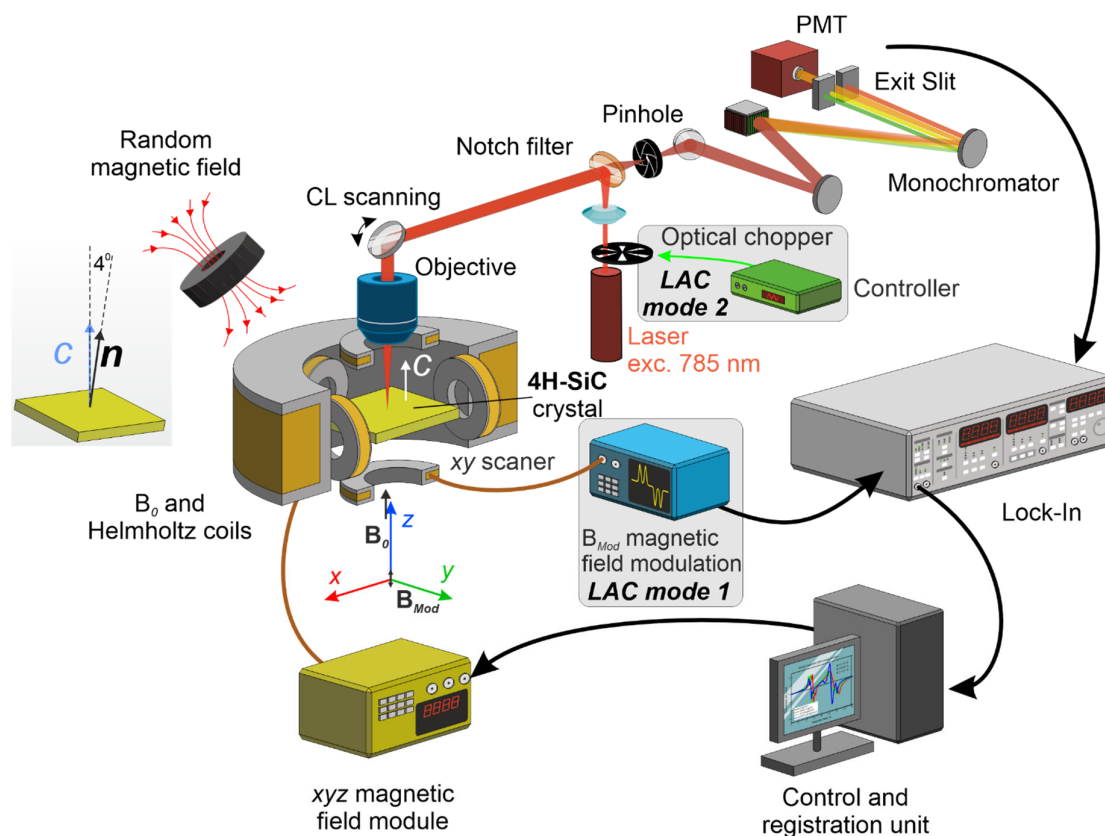


Рисунок 2.4 — Блок-схема оптического векторного магнитометра. В режиме 1 (mode 1) модулируется квазистационарное магнитное поле B_0 ; в режиме 2 (mode 2) модулируется интенсивность возбуждающего лазера. Сигнал регистрируется синхронным детектором (lock-in). Пластина 4H-SiC с V2-центрами служит сенсором с ориентацией оси c перпендикулярно плоскости пластины. Система трехосевых катушек Гельмгольца обеспечивает поля по осям x, y, z для калибровки и компенсации. На вставке — конфигурация с пластиной, ось c которой наклонена на 4° к нормали поверхности

Система трехосевых катушек Гельмгольца (оси x, y, z) интегрирована в электромагнит, создающий основное сканирующее квазистационарное поле B_0 вдоль оси z , как показано на рис. 2.4. Катушки обеспечивают высокую однородность поля в центре системы и позволяют выполнять модуляцию поля, калибровку магнитометра, компенсацию измеряемого внешнего поля $\mathbf{B}_{\text{ext}}$ и формирование «модифицирующих» полей B_x^{mod} , B_y^{mod} для определения азимутального угла φ .

2.2.2 Установка для оптически детектируемого магнитного резонанса

Измерения ОДМР NV-центров в микрочастицах алмаза проводились на установке ОДМР, оснащенной лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Выбор длины волны возбуждения обусловлен спектральными особенностями NV-центра, которые заключаются в том, что полоса поглощения NV^- перекрывает практически весь видимый диапазон с максимумом в области 550 нм, тогда как бесфононная линия излучения лежит при 637 нм. Лазер с $\lambda = 532$ нм обеспечивает эффективную накачку как NV^0 , так и NV^- состояний, что необходимо для достижения достаточного контраста сигнала ОДМР при работе с отдельными микрочастицами.

Сигнал ОДМР регистрируется следующим образом. Непрерывное лазерное излучение, сфокусированное объективом $100\times$ ($NA = 0,7$) в пятно диаметром 1 мкм, поддерживает оптическое выстраивание населенностей спиновых подуровней NV-центра. Под воздействием СВЧ-поля на образец на резонансной частоте переходы между спиновыми подуровнями нарушают установившееся выстраивание, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Для регистрации этого изменения использовался лавинный фотодиод в режиме счета фотонов: его высокая квантовая эффективность в диапазоне 600–900 нм и низкий уровень темнового шума обеспечивали достаточное отношение сигнал/шум при работе с единичными микрочастицами. Для выделения малой переменной составляющей сигнала ОДМР на фоне постоянной составляющей ФЛ применялось синхронное детектирование: амплитудная модуляция мощности СВЧ-поля осуществлялась средствами внутреннего модулятора генератора частот, опорный сигнал той же частоты подавался на вход синхронного детектора. Для спектрального отделения сигнала ФЛ от возбуждающего лазерного излучения применялся длинноволновый фильтр с порогом пропускания 600 нм. Регистрация спектров КРС и ФЛ выполнялись в отдельном режиме работы установки с использованием термоэлектрически охлаждаемой ПЗС-камеры. Блок-схема установки для регистрации ФЛ, КРС и ОДМР, совмещенной с атомно силовым микроскопом представлена на рис. 2.5

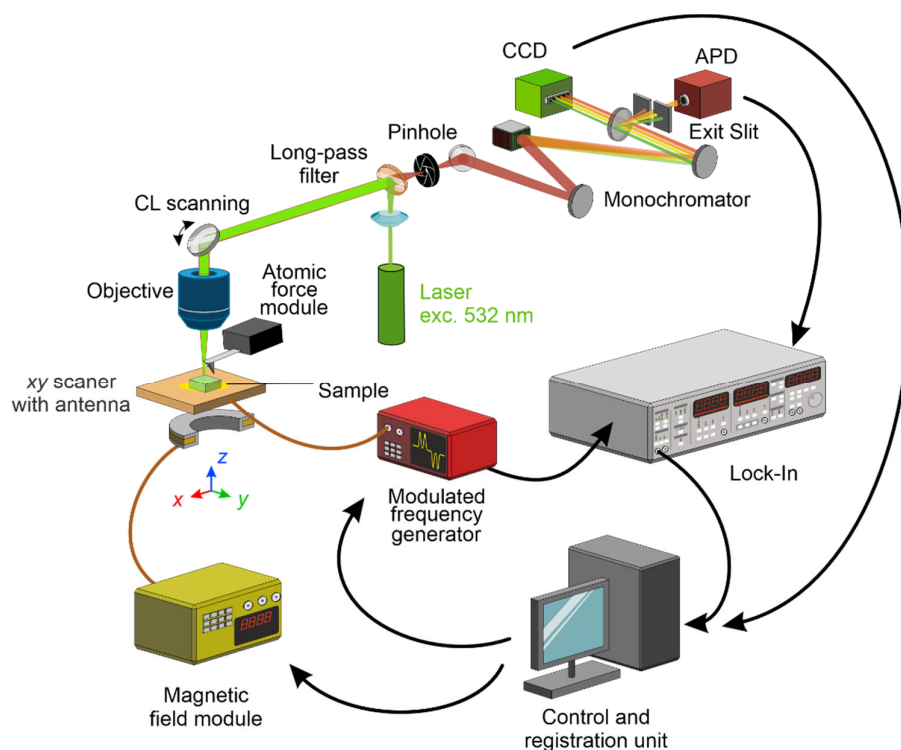


Рисунок 2.5 — Блок-схема конфокального спектрометра НТ-МДТ ($\lambda = 532$ нм), совмещенного с атомно-силовым микроскопом, для регистрации спектров КРС, ФЛ и ОДМР. Возбуждение осуществляется полупроводниковым лазером (532 нм); сигнал собирается объективом $100\times$ ($NA = 0,7$) и направляется через длинноволновый фильтр (> 532 нм) на лавинный фотодиод (ЛФД) в режиме счета фотонов (для регистрации ОДМР или карт ФЛ) или на монохроматор с термоэлектрически охлаждаемой ПЗС-камерой для регистрации спектров КРС и ФЛ. Воздействие СВЧ-полем на образец осуществляется планарной кольцевой антенной (рис. 2.6). Синхронный детектор выделяет модулированный ОДМР-сигнал по опорному выходу СВЧ-генератора.

Подвод микроволнового излучения к образцу осуществлялся с помощью планарной антенны (рис. 2.6), разработанной специально для ОДМР-экспериментов с NV-центрами в алмазе [106]. Антенна представляет собой резонатор на печатной плате с кольцевым проводником радиусом $R = 7,0$ мм и центральным отверстием радиусом $r = 0,5$ мм, в котором концентрируется СВЧ-поле. Зазор $g = 0,1$ мм между верхней и нижней полуокружностями кольца формирует емкостной элемент, определяющий вместе с индуктивностью отверстия резонансную частоту конструкции. Согласование импеданса антенны с 50-омным трактом обеспечивается плавно сужающейся линией питания длиной 23 мм, ширина которой изменяется от 3,3 мм у разъема SMA до 0,54 мм у края кольца. Резонансная частота антенны составляет около 2,87 ГГц при полосе пропускания

400 МГц (добротность $Q \approx 6 - 7$), что соответствует РНП основного состояния NV-центра и позволяет проводить измерения ОДМР во внешних полях до 10 мТл без подстройки резонансной частоты.



Рисунок 2.6 — Планарная СВЧ антенна на частоту 2,8 ГГц для регистрации ОДМР NV-центров в алмазе

Принципиально важной характеристикой данной конструкции является пространственная однородность СВЧ-поля в пределах центрального отверстия диаметром 1 мм: компонента поля вдоль нормали к поверхности антенны (ось z) доминирует в центральной области, а отклонение от аксиального направления не превышает 30° у края отверстия. Алмазный образец с микрочастицами SDND располагался непосредственно над отверстием антенны, что обеспечивало равномерное воздействие СВЧ-поля на исследуемый объем. Спектральный анализ ФЛ осуществлялся монохроматором с вращающейся отражательной дифракционной решеткой в сочетании с термоэлектрически охлаждаемой ПЗС-камерой, что обеспечивало одновременную регистрацию всей полосы ФЛ NV^- в диапазоне 637–800 нм. Для разделения возбуждающего лазерного излучения и сигнала ФЛ применялся длинноволновый фильтр с порогом пропускания 532 нм. Та же оптическая конфигурация использовалась для регистрации спектров КРС

карбида кремния при смене режима работы монохроматора, что позволяло проводить оба типа измерений на одном образце без его демонтажа.

Для верификации магнитометрических свойств микрочастиц SDND, закрепленных на АСМ-зонде, проводилось измерение поля постоянного магнита. Модифицированный кантилевер с частицей размещался непосредственно на антенне, после чего регистрировался спектр ОДМР NV-центров в известном внешнем поле.

2.2.3 Атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции

Верификация кристаллического качества наночастиц SiC и микрокристаллов алмаза, а также подтверждение успешного закрепления частицы на острие АСМ-зонда осуществлялись методами пространственно-разрешенной конфокальной спектроскопии, включающей КРС и ФЛ. Оба метода реализовывались на первой из описанных установок НТ-МДТ ($\lambda = 532$ нм) с использованием монохроматора с вращающейся отражательной дифракционной решеткой и термоэлектрически охлаждаемой ПЗС-камерой. Пространственное разрешение конфокальной системы (1 мкм) позволяло получать распределение интенсивности выбранной спектральной линии по поверхности образца и локализовать сигнал от отдельной наночастицы на острие зонда.

Для наночастиц 6H-SiC пространственное отображение проводилось по интенсивности линии КРС 788 см^{-1} , соответствующей моде $E_1(\text{TO})$ карбида кремния. Совпадение положения этой линии со спектром исходного монокристалла подтверждало сохранение политипной модификации после механохимического измельчения и ионного облучения. Для характеристики микрокристаллов алмаза использовалась линия КРС при 1333 см^{-1} (однофононная мода sp^3 -алмаза), отсутствие дополнительных полос в области 1350 и 1580 см^{-1} свидетельствовало об отсутствии графитоподобных фаз. Спектры ФЛ регистрировались для подтверждения наличия оптически активных спиновых

центров с характерными БФЛ V_{Si} (≈ 916 нм для $6H$ -SiC) и NV^- (≈ 638 нм для алмаза) служили прямым доказательством присутствия центров в закрепленной частице.

Манипуляции с наночастицами, включающие их захват с подложки и закрепление на острие коммерческого АСМ-кантилевера, выполнялись с помощью атомно-силового микроскопа, входящего в состав той же установки НТ-МДТ. АСМ работал в полуконтактном режиме (амплитудная модуляция) при визуализации рельефа и распределения ФЛ и переключался в контактный режим при непосредственном захвате частицы. Для фиксации частицы на острие применялся уретан-акриловый адгезив UV50, отверждаемый ультрафиолетовым излучением. Успешность манипуляции контролировалась повторным сканированием подложки: исчезновение частицы с исходного места и появление сигнала КРС и ФЛ от острия зонда подтверждали корректность процедуры. Детальное описание протокола закрепления и характеристики изготовленных зондов приведено в главе 5.

Глава 3. Оптическая спектроскопия сверхтонких взаимодействий политипе $4H$ карбида кремния

3.1 Спектры антипересечения уровней в образце с природным содержанием изотопов

В настоящей части продемонстрирована возможность полностью оптической регистрации спектров антипересечения уровней в кристаллах $4H$ -SiC с природным изотопным составом при комнатной температуре. Ключевым результатом является регистрация резонансов по изменению интенсивности ФЛ, связанных с антипересечением электронных и ядерных спиновых уровней в системе с $S = 3/2$.

На рис. 3.1,а представлены экспериментальные спектры ЛАС, зарегистрированные при сканировании величины магнитного поля, приложенного вдоль кристаллографической оси c в $4H$ -SiC. Спектр, обозначенный синей кривой, зарегистрирован с использованием низкочастотной модуляции магнитного поля (амплитуда менее 10 мкТл), применяемой для повышения отношения сигнал/шум при синхронном детектировании. Спектр, обозначенный красной кривой, представляет сигналы ЛАС, зарегистрированные с использованием низкочастотной модуляции интенсивности возбуждающего света лазера. Излучение модулировалось механическим прерывателем на частоте $f \approx 250$ Гц. На вставке к рис. 3.1,а показана форма модуляции в виде периодических импульсов включения и выключения света с периодом $T = 1/f$. Глубина модуляции 100 %, а форма импульсов близка к меандру.

В спектрах отчетливо выделяются две группы резонансных линий: линии, доминирующим механизмом которых является антипересечение электронных уровней, и дополнительные линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием электронной спиновой системы с ядром изотопа ^{29}Si ($I = 1/2$), расположенным во второй координационной сфере вакансии кремния.

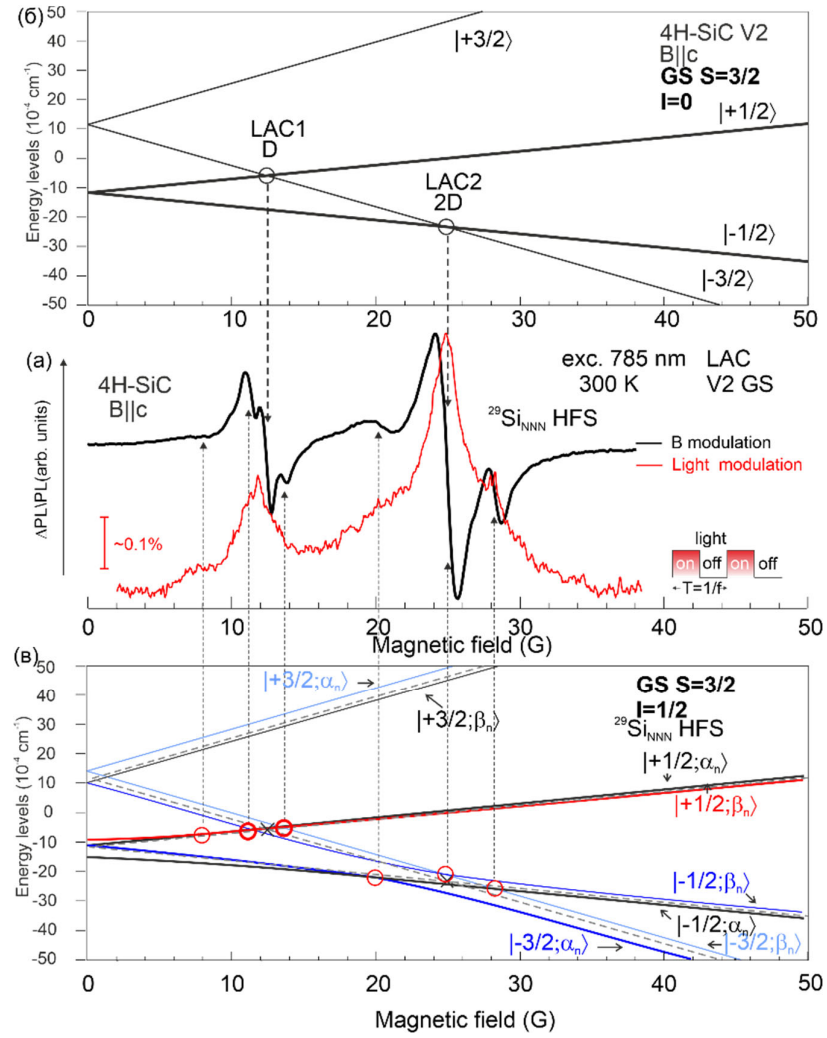


Рисунок 3.1 — а) Спектр LAC спиновых центров в $4H\text{-SiC}$, зарегистрированный при модуляции магнитного поля (черная кривая) и при модуляции возбуждающего излучения (красная кривая). б) Схемы энергетических уровней для основного состояния и (в) с учетом сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{29}Si . Кругами и крестиками отмечены точки LAC

Спектр ЭПР спиновых центров с $S = 3/2$ описывается спиновым гамильтонианом (3.1), включающим Зеемановский член, РНП с аксиальной осью вдоль оси c кристалла и сверхтонкое взаимодействие с ядрами ^{29}Si . Для V2-центра в $4H\text{-SiC}$ ромбический параметр симметрии E в силу C_{v3} -симметрии равен нулю.

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + A \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (3.1)$$

где g — электронный g -фактор, равный $g \approx 2,0029$; μ_B — магнетон Бора; D — параметр тонкой структуры при кристаллическом поле с аксиальной симметрией, $\mathbf{B}$ — вектор внешнего магнитного поля, A — константа изотропного

сверхтонкого взаимодействия с ядром изотопа ^{29}Si ($I = 1/2$), расположенными во второй координационной сфере относительно вакансии кремния, ромбический параметр симметрии принят равным нулю $E = 0$.

Расчет диаграммы энергетических уровней основного состояния для модели центра в окружении четных изотопов кремния с нулевым ядерным спином ($S = 3/2$, $I = 0$, $\Delta = 2D = 70 \text{ МГц} = 23,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), результат которого приведен на рис. 3.1,б, позволяет идентифицировать точки LAC1 и LAC2, обусловленные изменением проекции электронного спина на $\Delta m_S = \pm 2$ и $\Delta m_S = \pm 1$ соответственно. Все расчеты спинного гамильтониана (3.1) были выполнены с использованием двух пакетов программ: VISUAL EPR [107] и EasySpin [108]; результаты расчетов с использованием обеих программ совпадают. В качестве спинных функций используются собственные функции операторов $\hat{S}_Z$ и $\hat{I}_Z$ которые в случае ориентации магнитного поля вдоль оси аксиального центра, являются собственными функциями, за исключением области LAC [24]. Для волновых функций электронов в состоянии $S = 3/2$ используются следующие обозначения: $m_S = \pm 1/2$ и $m_S = \pm 3/2$ в виде $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$, соответственно. Чтобы подчеркнуть преимущественное заселение нижних состояний $m_S = \pm 1/2$ в результате оптического выстраивания, уровни, соответствующие уровням отмечены более толстыми линиями.

Для интерпретации наблюдаемых линий в спектрах LAC была проанализирована энергетическая структура системы с учетом сверхтонкого взаимодействия. На рис. 3.1,в представлена рассчитанная диаграмма энергетических уровней системы $S = 3/2$, $I = 1/2$ с константой сверхтонкого взаимодействия $A \approx 9 \text{ МГц}$, соответствующей взаимодействию с ядром ^{29}Si во второй координационной сфере относительно вакансии кремния, входящей в состав спинного центра (Si_{NNN}). Уровни, соответствующие нижним состояниям $m_S = \pm 1/2$, отмечены более толстыми линиями, чтобы подчеркнуть преимущественное заселение этих уровней в результате оптического выстраивания. Все антипересечения отмечены кружками, при этом, два

антипересечения, где с уровнем $m_S = -3/2$ пересекаются по два уровня с $m_S = \pm 1/2$, кружки отмечены толстыми линиями. Сравнение с диаграммой для системы без ядерного спина (пунктиром приведены энергетические уровни для $I = 0$, крестиками указаны две точки ЛАС для этих уровней) демонстрирует появление дополнительных точек антипересечения, обусловленных электрон-ядерным взаимодействием.

На рис. 3.1, в точки ЛАС, обозначенные кружками с последовательностью расположения по направлению увеличения магнитного поля соответствуют переходам: $|+1/2, \alpha\rangle \leftrightarrow |+1/2, \beta\rangle$; $|+1/2, \alpha\rangle \leftrightarrow |-1/2, \beta\rangle$; $|+1/2, \beta\rangle \leftrightarrow |-1/2, \beta\rangle$; $|+1/2, \alpha\rangle \leftrightarrow |-3/2, \beta\rangle$; $|+1/2, \beta\rangle \leftrightarrow |-3/2, \beta\rangle$; $|+1/2, \alpha\rangle \leftrightarrow |-3/2, \alpha\rangle$; $|-1/2, \beta\rangle \leftrightarrow |-3/2, \beta\rangle$; $|-1/2, \alpha\rangle \leftrightarrow |-3/2, \beta\rangle$. Использовались обозначения волновых функций в приближении сильных магнитных полей. Наблюдаемые переходы можно классифицировать по изменению проекции электронного спина ($\Delta m_S = \pm 1$ — разрешенные электронные переходы; $\Delta m_S = \pm 2$ — запрещенные электронные переходы) и по изменению проекции ядерного спина $\Delta m_I = 0$ — без переворота ядерного спина; $\Delta m_I = \pm 1$ — с переворотом ядерного спина). В области ЛАС смешивание спиновых состояний приводит к появлению переходов, запрещенных по одному из этих признаков в отсутствие смешивания.

3.2 Сравнительный анализ экспериментального и смоделированного спектров антипересечения уровней

На рис. 3.2 представлен комплексный анализ экспериментальных и смоделированных данных, демонстрирующий принципиальные различия между спектрами ЛАС и традиционного ЭПР. Экспериментальный спектр ЛАС, зарегистрированный в кристалле $4H\text{-SiC}$ с природным содержанием изотопов при ориентации $B \parallel c$ и температуре 300 К (см. рис. 3.1, а), сравнивается с результатами численного моделирования спектров ЭПР, выполненного для частоты 100 кГц. Выбор такой частоты обусловлен тем, что она существенно меньше ширины

наблюдаемых резонансных линий, что обеспечивает близкое соответствие с сигналами LAC.

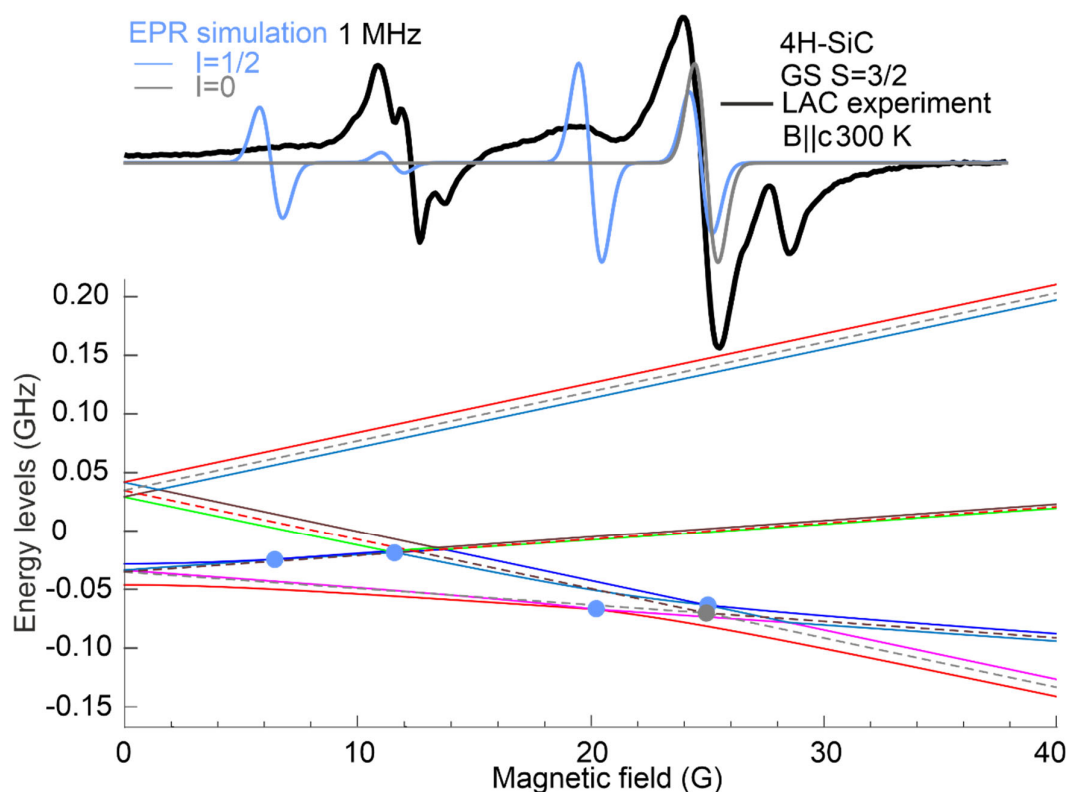


Рисунок 3.2 — Экспериментальный спектр LAC в кристалле 4H-SiC с природным содержанием изотопов и симуляция спектров ЭПР. Внизу показана система энергетических уровней, рассчитанная для $S = 3/2$, сплошные линии для $I = 1/2$, пунктир для $I = 0$. Кругами указаны точки ЭПР переходов для частот 100 кГц,верху показаны соответствующие симулированные линии ЭПР для этих переходов

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными раскрывает существенные различия в наборе наблюдаемых переходов. Как показывает анализ энергетической структуры (нижняя часть рис. 3.2), рассчитанной для $S = 3/2$ с учетом сверхтонкого взаимодействия (сплошные линии, $I = 1/2$) и без него (пунктирные линии, $I = 0$), антипересечение уровней дает значительно более широкий спектр резонансов по сравнению с ЭПР. Это различие обусловлено фундаментальными физическими механизмами регистрации: в LAC спектрах в точках пересечения уровней происходит смешивание спиновых волновых функций, приводящее к резонансным сигналам изменения интенсивности ФЛ (внутренние свойства системы), в то время как сигналы ЭПР отражают ненулевые

матричные элементы переходов между уровнями в результате внешнего воздействия (резонансного микроволнового излучения).

В LAC спиновые подуровни смешивается статическим возмущением, в то время как в ЭПР и ОДМР внешнее воздействие зависит от времени. Наиболее отчетливо это различие проявляется в системе уровней с $I = 0$, где LAC1 вообще не проявляется в спектре ЭПР, что ожидаемо, так как LAC1 соответствует запрещенному переходу в ЭПР с $\Delta m_S = \pm 2$. Волновые функции для представленных на рис. 3.1 и рис. 3.2 энергетических уровней, являются линейной комбинацией соответствующих спиновых состояний: для уровней с $I = 0$ в виде линейной комбинации четырех состояний $|m_S\rangle$; для уровней со сверхтонким взаимодействием с одним ядром ^{29}Si ($I = 1/2$) в виде линейной комбинации восьми состояний $|m_S, m_I\rangle$. Отметим, что изменения интенсивности ФЛ в области LAC с переворотом и без переворота ядерного спина позволяет судить о поляризации ядерных спинов, включая эффекты динамической поляризации ядер, а также потенциально дает инструмент для манипулирования ядерными спинами под действием оптического и микроволнового возбуждения.

Классификация обозначений в волновых функциях для $S = 3/2$, $I = 1/2$, $D = 35$ МГц, $A \approx 9$ МГц, рассчитанных с помощью пакета программ [107] имеет вид: $|1\rangle = | + 3/2, \alpha_n \rangle$; $|8\rangle = | - 3/2, \beta_n \rangle$; $|5\rangle = | + 3/2, \beta_n \rangle$; $|2\rangle = | + 1/2, \alpha_n \rangle$;
 $|6\rangle = | + 1/2, \beta_n \rangle$; $|7\rangle = | - 1/2, \alpha_n \rangle$; $|3\rangle = | - 1/2, \alpha_n \rangle$; $|4\rangle = | - 3/2, \alpha_n \rangle$;

В этих обозначениях волновые функции в нулевом магнитном поле для уровней на рис. 3.1, в и рис. 3.2 имеют вид в последовательности снизу вверх:

$$\begin{aligned} |I\rangle &= -0,7071|3\rangle + 0,7071|6\rangle; |II\rangle = 0,9922|2\rangle - 0,1244|5\rangle; \\ |III\rangle &= -0,1244|4\rangle + 0,9922|7\rangle; |IV\rangle = 0,7071|3\rangle + 0,7071|6\rangle; \\ |V\rangle &= 0,9922|4\rangle + 0,1244|7\rangle; |VI\rangle = 0,1244|4\rangle + 0,9922|5\rangle; |VII\rangle = 1,0000|1\rangle; \\ |VIII\rangle &= 1,0000|8\rangle; \end{aligned}$$

Волновые функции в приближении сильного магнитного поля (5 мТл) имеют вид в последовательности снизу вверх: $|I\rangle = 0,9954|4\rangle - 0,0955|7\rangle$;
 $|II\rangle = 1,0000|8\rangle$; $|III\rangle = 0,9980|3\rangle - 0,0631|6\rangle$; $|IV\rangle = 0,0955|4\rangle + 0,9954|7\rangle$;

$$|V\rangle = 0,0633|3\rangle + 0,9980|6\rangle; |VI\rangle = 0,9993|2\rangle - 0,0383|5\rangle;$$

$$|VII\rangle = 0,0383|2\rangle + 0,9993|5\rangle; |VIII\rangle = 1,0000|1\rangle;$$

Подчеркнуты чистые состояния во всем диапазоне магнитных полей. Десятикратное увеличение магнитного поля превращает все волновые функции в одно состояние с коэффициентом $\approx 1,0000$ (0,9999), коэффициент для примеси других состояний составляет менее 0,01. Преобразования волновых функций в областях ЛАС отражаются в упомянутой цветовой гамме обозначения уровней на рис. 3.2 и также легко рассчитываются в применяемой программе. В результате происходят изменения в проекциях электронного спина и ядерного спина, важно подчеркнуть, что при этом, в отличие от ОДМР, нет необходимости прикладывать микроволновую мощность.

3.3 Выводы по главе

В данной главе продемонстрирована оптическая спектроскопия сверхтонких взаимодействий в кристалле $4H\text{-SiC}$ с природным содержанием изотопов при комнатной температуре. Экспериментально зарегистрированы и идентифицированы антипересечения спиновых подуровней в системе, обусловленные сверхтонким взаимодействием электронного спина ($S = 3/2$) вакансионного центра с ядром изотопа ^{29}Si , находящегося во второй координационной сфере. Ключевым результатом стало обнаружение влияния чисто ядерных спиновых переходов на интенсивность ФЛ, что открывает путь к оптическому детектированию и управлению состоянием ядерных спинов.

Полученные данные о сверхтонкой структуре предоставляют серьезные аргументы в пользу модели квартетного спинового центра, в котором отрицательно заряженная вакансия кремния не связана ковалентно с собственным дефектом в ближайшем окружении вдоль оси c , необходимым для осуществления оптического выстраивания спинов. Кроме того, была показана возможность регистрации эффекта ЛАС в режиме импульсного оптического возбуждения, что позволяет

изучать динамику спиновой поляризации и ее разрушения в субмиллисекундном временном масштабе.

Проведенные исследования закладывают основу для оптической спектроскопии сверхтонких взаимодействий в широком ряде квартетных центров других политипов SiC. Эти результаты не только углубляют фундаментальное понимание природы спиновых центров, но и открывают уникальные перспективы для разработки новых методов оптической векторной магнитометрии и термометрии с микронным и субмикронным пространственным разрешением, что является предметом рассмотрения в последующих главах.

Глава 4. Метод полностью оптической векторной магнитометрии на основе спектроскопии антипересечения уровней

4.1 Принцип метода

Развитие квантовой сенсорики требует создания методов, сочетающих высокую чувствительность с простотой практической реализации. Одним из наиболее перспективных направлений является оптическая магнитометрия, исключая необходимость использования сложных микроволновых систем с использованием аксиальных спиновых центров с $S = 3/2$ в $4H$ -SiC. Резонансные изменения интенсивности ФЛ в точках LAC, обусловленные как тонкой структурой, так и сверхтонким взаимодействием с ядром изотопа ^{29}Si , открывают уникальную возможность для определения не только величины, но и ориентации внешнего магнитного поля.

На рис. 4.1,а показан спектр LAC для центра V2 в кристалле $4H$ -SiC с естественным содержанием изотопов, природа антипересечений которого была подробно описана в Главе 3. Этот спектр LAC далее будет называться «эталонным». Он был зарегистрирован при модуляции магнитного поля с частотой $f_{\text{Mod}} \approx 1\text{кГц}$ при комнатной температуре с ориентацией квазистационарного сканирующего магнитного поля B_0 параллельно оси c кристалла. Внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_{\text{ext}}$ (далее «внешнее измеряемое магнитное поле»), которое планируется измерять, равно нулю. В малых магнитных полях 1,25 и 2,5 мТл наблюдаются резкие изменения интенсивности ФЛ, которые соответствуют точкам антипересечения уровней основного состояния в отсутствие сверхтонких взаимодействий с одним ядром изотопа ^{29}Si . Они обозначены в нижнем спектре как LAC1 и LAC2 заполненными розовыми кружками 3 и 6. Области поля, изученные в Главе 3 и обозначенные 1, 2, 4, 5 и 7 на нижнем спектре LAC на рис. 4.1, а, связаны со сверхтонким взаимодействием, обусловленным наличием одного атома ^{29}Si с ядерным магнитным моментом во второй координационной сфере. Интенсивность сигнала в точках 1-7 очень чувствительна к ориентации кристалла в магнитном поле B_0 и к введению внешнего измеряемого магнитного поля $\mathbf{B}_{\text{ext}}$. Это позволяет

использовать спектр LAC с учетом сверхтонкого взаимодействия для магнитометрии.

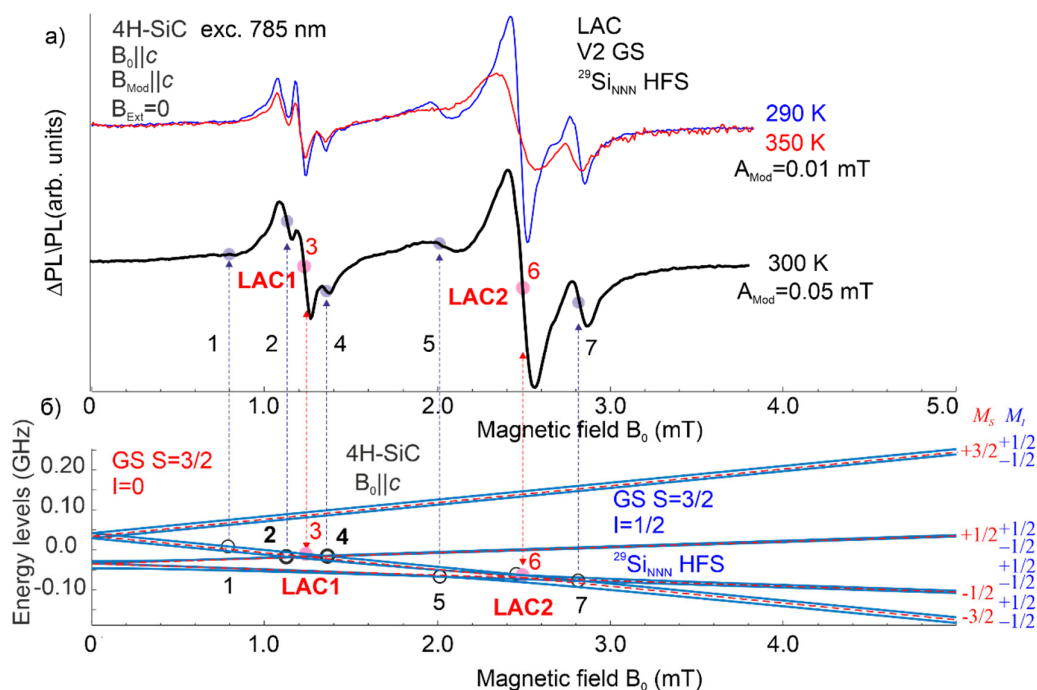


Рисунок 4.1 — а) Спектры LAC центров V2 в кристалле 4H-SiC с природным содержанием изотопов в магнитном поле B_0 , зарегистрированные при различных температурах. б) Уровни энергии, рассчитанные для системы с $S = 3/2$: сплошные линии для $I = 1/2$; пунктирные линии для $I = 0$

Два верхних спектра были зарегистрированы при температуре 290 К (синяя линия) и 350 К (красная линия) при амплитуде модуляции магнитного поля менее 10 мкТл. Амплитуда модуляции магнитного поля для нижнего спектра (черная линия) была несколько выше (≈ 50 мкТл). Верхние спектры показывают, что РНП (частота спинового резонанса) D или основного состояния собственных дефектов V2 в SiC остается постоянным в пределах погрешности измерений при изменении температуры [84]. Это дополнительный весомый аргумент в пользу использования этих дефектов для магнитометрии, поскольку один и тот же дефект может быть использован для измерения магнитного поля с помощью антипересечений уровней основного состояния и температуры с помощью антипересечений уровней основного состояния [109]. В дальнейшем тексте при описании принципов измерения магнитного поля упоминание об основном состоянии будет опускаться.

4.2 Зависимость спектров антипересечения уровней от ориентации магнитного поля.

Спектроскопия антипересечения уровней сложных систем с высоким электронным спином и сверхтонкими взаимодействиями с ядерными спинами открывает широкие возможности для получения информации об ориентации внешних магнитных полей. Незначительные отклонения ориентации оси с кристалла и, соответственно, оси спинового центра с $S = 3/2$ от направления квазистационарного сканирующего магнитного поля приводят к значительным изменениям в спектре LAC. Эта высокая чувствительность отдельных резонансных линий 1-7 в спектре LAC к ориентации кристалла наталкивает на идею использования эффекта антипересечения спиновых уровней для векторной магнитометрии.

На рис. 4.2 показаны ориентационные зависимости спектров LAC при вращении кристалла в квазистационарном магнитном поле B_0 , как показано на вставке. Направление низкочастотного модулирующего магнитного поля B_{mod} совпадает с B_0 . Наблюдается сильная зависимость формы сигналов LAC от ориентации кристалла в магнитном поле. Эта зависимость объясняется структурой зеемановских уровней для центров с $S = 3/2$ в кристалле $4H\text{-SiC}$. Отклонение на единицы градусов делает вклад сверхтонкого взаимодействия с одним ^{29}Si (Si_{NNN}) ядром, неразличимым для LAC2, но все еще заметным для LAC1. При отклонении в 15 градусов вклад сверхтонкого взаимодействия с одним ^{29}Si (Si_{NNN}) уже перестает быть различимым для LAC1, а линия антипересечения уровней LAC2 становится значительно шире (см. рис 4.2).

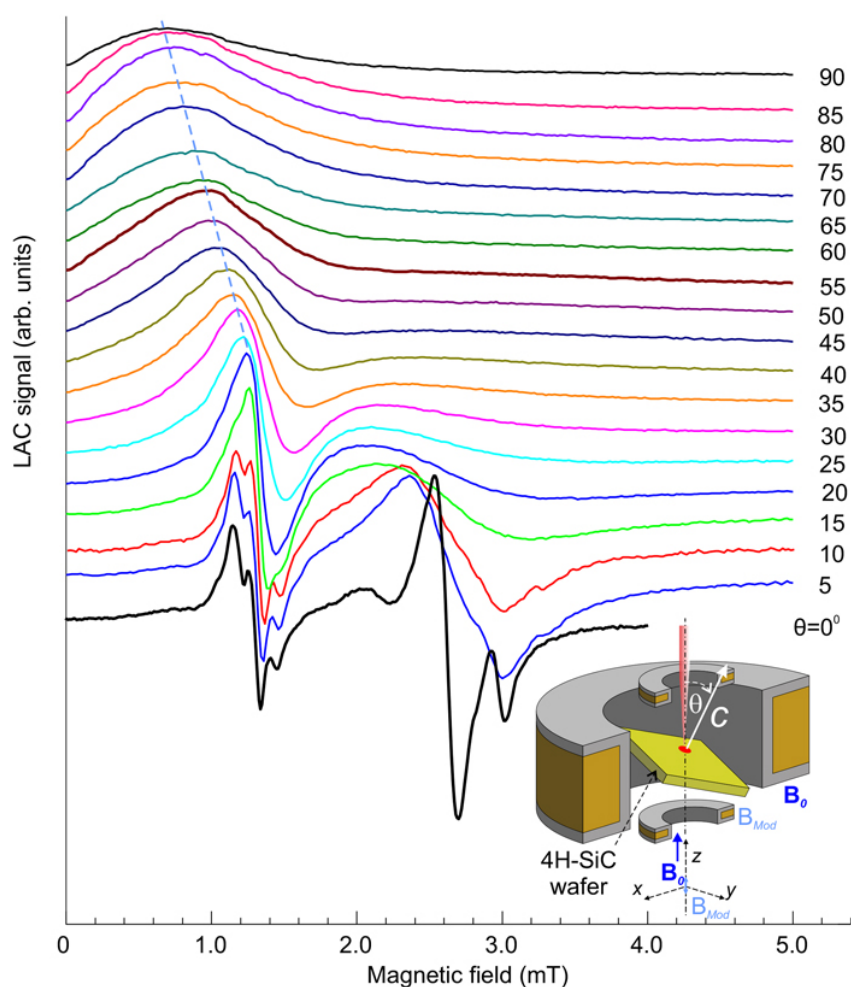


Рисунок 4.2 — Ориентационная зависимость спектров LAC при вращении кристалла в квазистационарном магнитном поле B_0 , как показано на вставке

Для углубленного понимания физической природы наблюдаемых ориентационных эффектов и их использования в магнитометрии был проведен расчет энергетических уровней системы. На рис. 4.3 представлена рассчитанная диаграмма энергетических уровней для центра с $S = 3/2$ в 4H-SiC при различных ориентациях магнитного поля. Сопоставление сплошных линий, соответствующих системе со сверхтонким взаимодействием с одним ядром ^{29}Si , и пунктирных линий, описывающих систему без него, с экспериментальными спектрами LAC (пунктирные черные линии) позволяет напрямую связать резонансы в экспериментальных кривых с конкретными квантовыми переходами в системе.

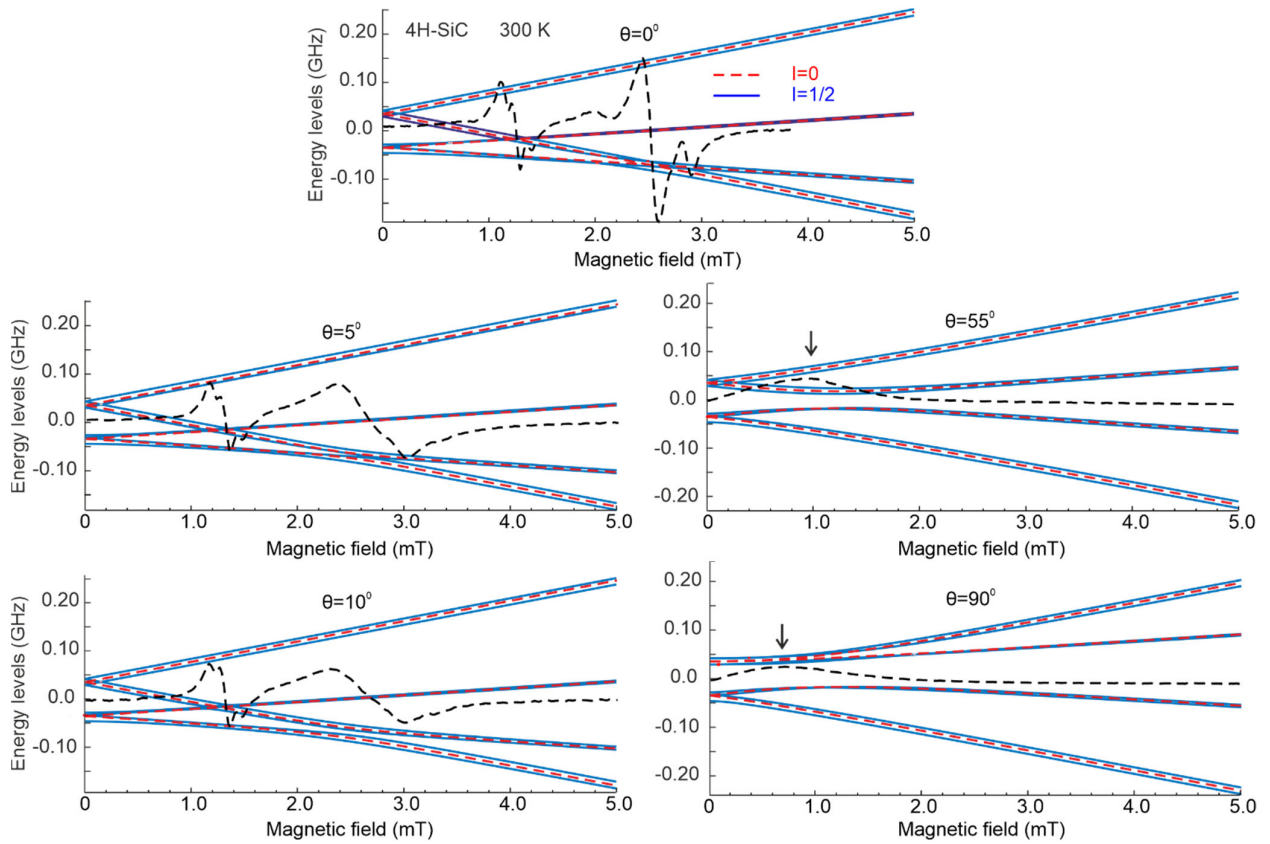


Рисунок 4.3 — Уровни энергии для центра со спином $S = 3/2$ в $4H$ -SiC, рассчитанные для различных ориентаций кристалла в магнитном поле. Сплошные линии соответствуют структуре спинового центра, в которой имеется сверхтонкое взаимодействие с одним ядром ^{29}Si (Si_{NNN}), $I = 1/2$; пунктирные линии соответствуют структуре, в которой сверхтонкое взаимодействие отсутствует, $I = 0$. Пунктирными черными линиями показаны соответствующие спектры LAC, взятые из рис. 4.2

Расчет и моделирование поведения энергетических уровней для центров с $S = 3/2$ в $4H$ -SiC для различных ориентаций кристалла показывает корреляцию между уменьшением сигналов LAC и увеличением энергетического расстояния между уровнями в LAC. Наиболее чувствителен к изменению угла между осью c кристалла и квазистационарным сканирующим магнитным полем оказался LAC2. Это можно объяснить тем, что угол на энергетической диаграмме между спиновыми уровнями $m_S = -1/2$ и $m_S = -3/2$ (LAC2) больше, чем угол между спиновыми уровнями $m_S = +1/2$ и $m_S = -3/2$ (LAC1).

4.3 Компенсационный метод определения проекций магнитного поля

Предлагаемый магнитометр основан на схеме компенсации магнитного поля, в основе которого лежит активное поддержание близкого к нулю измеряемого внешнего поля в локальной области в фокусе лазерного возбуждения, которое позволяет получить эталонный спектр LAC, показанный на рис. 4.1,а.

Как показано на рис. 4.4 и рис. 4.5, калибровка и работа прибора осуществляются с помощью системы катушек Гельмгольца, позволяющей создавать точно заданные магнитные поля вдоль трех ортогональных осей (x, y, z). Поскольку ось спиновых центров V2 в кристалле $4H\text{-SiC}$ совпадает с кристаллографической осью c (принимаемой за ось z лабораторной системы координат), их спектр LAC обладает осевой симметрией. Это означает, что форма спектра зависит только от полярного угла θ между вектором магнитного поля и осью c кристалла, и не зависит от азимутального угла φ . Определение углов θ и φ , а также их связь с проекциями магнитного поля на оси x, y, z поясняются на рис. 4.4,б.

На рис. 4.4а эталонный спектр антипересечения уровней, полученный в условиях близкого к нулю внешнего магнитного поля при ориентации квазистационарного (B_0) и модулирующего (B_{mod}) полей вдоль кристаллографической оси c $4H\text{-SiC}$, показан пунктирной линией. Спектры, изображенные сплошными линиями, соответствуют случаю, когда к системе приложено калибровочное магнитное поле $|\mathbf{B}_{cal}| = 1$ мТл, вектор которого отклонен на углы от 0° до 55° относительно оси c . Анализ спектра, зарегистрированного при $\theta = 0^\circ$, показывает, что аксиальная компонента поля $\mathbf{B}_{cal}$ вызывает сдвиг всего спектра LAC в область больших магнитных полей без изменения его формы — соотношения интенсивностей в характерных областях 1–7 (рис. 4.1) сохраняются, а резонансные линии LAC1 и LAC2 смещаются на величину $\mathbf{B}_{cal}$. При отклонении вектора $\mathbf{B}_{cal}$ от оси c наблюдается значительное изменение формы спектров, при этом смещение положений LAC1 и LAC2 определяется проекцией калибровочного поля на ось z .

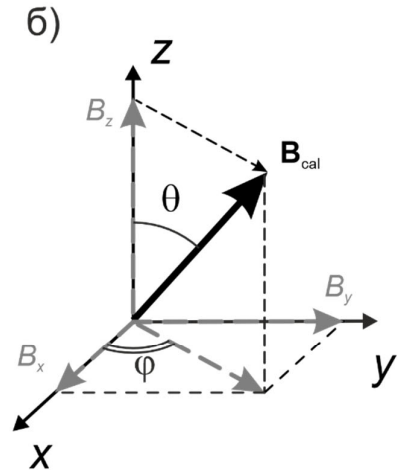
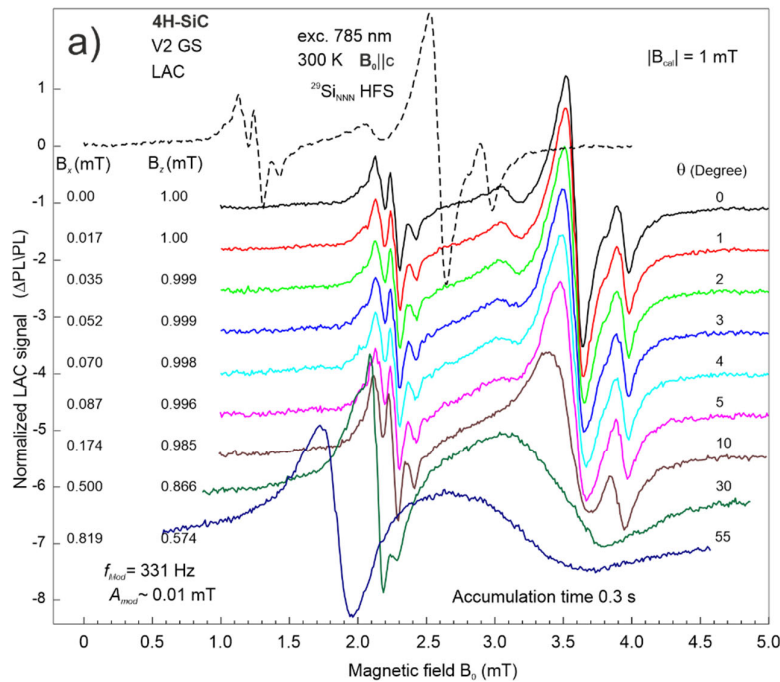


Рисунок 4.4 — а) Эволюция спектров LAC при воздействии калибровочного магнитного поля 1 мТл под различными углами θ к оси c . Пунктиром показан эталонный спектр при $B = 0$, демонстрирующий смещение резонансных линий без изменения формы при $\theta = 0^\circ$. б) Сферическая система координат и соответствующие проекции магнитного поля на оси x, y, z

Для количественного определения перпендикулярной компоненты внешнего магнитного поля были получены калибровочные зависимости спектров LAC. На рис. 4.5,а представлена эволюция спектров при варьировании перпендикулярной составляющей, приложенной вдоль лабораторной оси x . Поскольку форма спектра LAC однозначно определяется полярным углом θ , азимутальный угол φ может быть найден методом компенсации внешнего измеряемого магнитного поля. Для этого предлагается производить вращение вектора компенсирующего поля в азимутальной плоскости до тех пор, пока его перпендикулярная компонента не станет равна по величине и противоположна по направлению перпендикулярной составляющей измеряемого поля. Момент полной компенсации фиксируется по совпадению формы регистрируемого спектра LAC с эталонным спектром, зарегистрированным в нулевом магнитном поле (рис. 4.1,а).

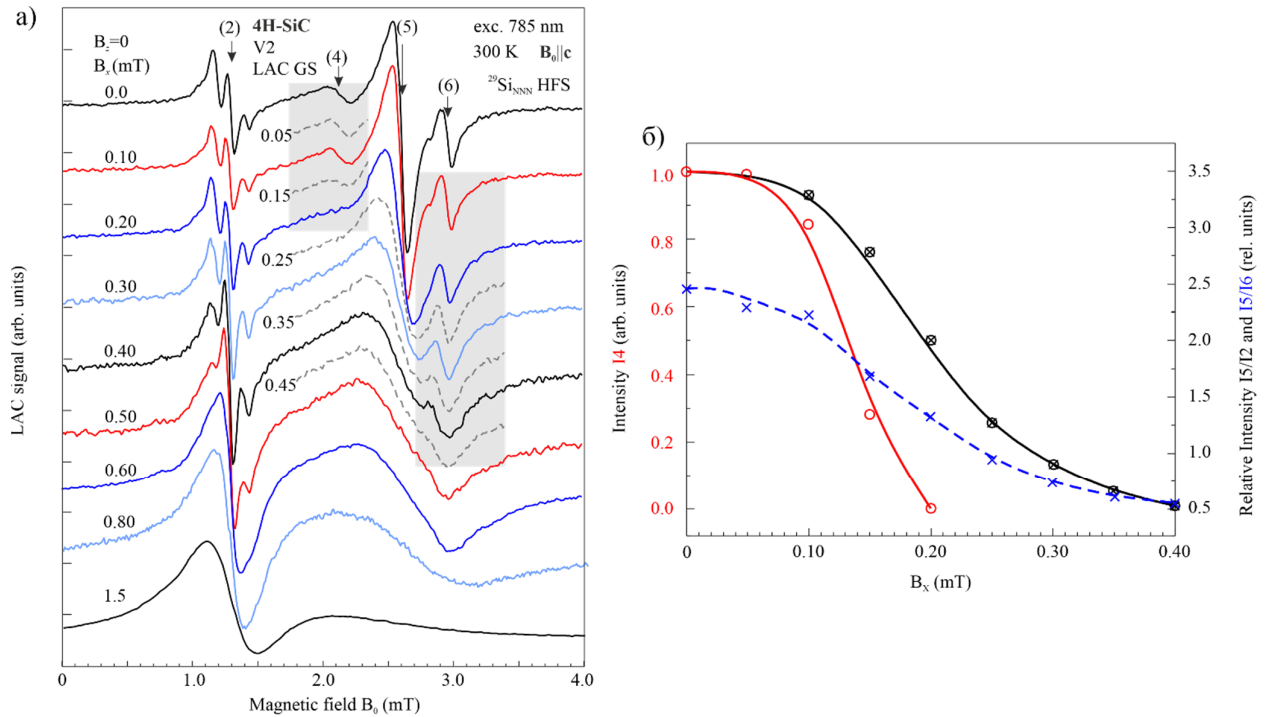


Рисунок 4.5 — а) Изменение формы спектров ЛАС при варьировании перпендикулярной компоненты B_x . б) Калибровочные зависимости интенсивности резонансной линии I4 и отношений амплитуды резонансных линий (I5/I2) и (I5/I6), используемые для количественной оценки B_x

Для оперативного определения величины перпендикулярной компоненты был разработан метод, основанный на отслеживании интенсивностей отдельных характеристических линий, который не требует регистрации полного спектра. Как показано на рис. 4.5,б, зависимости интенсивностей резонансных линий 2, 4, 5 и 6 от величины B_x , а также отношения амплитуд I5/I2 и I5/I6, образуют набор калибровочных кривых. Данные зависимости служат «критериями» для быстрой оценки перпендикулярной составляющей внешнего поля и последующего точного подбора компенсирующего поля B_{comp} , что значительно сокращает время измерений по сравнению с полным спектральным сканированием. На рис. 4.5,а резонансные линии 2, 4, 5 и 6 обозначены в соответствии с перенумерованной схемой (по сравнению с антипересечениями на рис. 4.1), введенной для упрощения количественного анализа зависимостей интенсивности от магнитного поля.

Критерий 1 основан на поведении резонансной линии (4) на рис. 4.5,а, обозначенного как I4 на рис. 4.5,б. Интенсивность данной резонансной линии уменьшается с ростом перпендикулярной компоненты магнитного поля B_x . При

достижении значения $B_x = 0,15$ мТл интенсивность резонансной линии (4) становится неразличимой и не наблюдается при дальнейшем увеличении поля. Следовательно, наличие данной линии в спектре LAC указывает на то, что перпендикулярная компонента измеряемого поля не превышает 0,15 мТл.

Критерий 2 использует соотношение амплитуд резонансных линий (5) и (2), обозначенное как I_6/I_3 . Экспериментально установлено, что данное соотношение становится равным единице при $B_x = 0,28$ мТл. Таким образом, если после внесения перпендикулярной компоненты внешнего поля амплитуды этих резонансных линий совпадают, величина B_x составляет около 0,28 мТл. Отношение больше единицы соответствует меньшим значениям поля ($B_x < 0,28$ мТл), а меньше единицы — большим ($B_x > 0,28$ мТл), причем в последнем случае наблюдается уменьшение I_5/I_2 с ростом поля.

Критерий 3 основан на анализе резонансной линии (6). С увеличением B_x ее амплитуда уменьшается, а при $B_x = 0,4$ мТл интенсивность резонансной линии (6) сливается с линией (5) и перестает разрешаться. Следовательно, неразличимость резонансной линии (6) в спектре свидетельствует о том, что перпендикулярная компонента поля равна или превышает 0,4 мТл. В этой области сверхтонкая структура для второго антипересечения (LAC2) полностью исчезает вследствие уширения линии.

Критерий 4 относится к амплитуде первого антипересечения (LAC1). При $B_x = 0,6$ мТл резонансные линии (1), (2) и (4) на рис. 4.1,б, обусловленные взаимодействием с ядром ^{29}Si , перестают быть различимыми, сливаясь в единый широкий резонанс. Таким образом, отсутствие разрешения данных резонансных линий указывает на то, что перпендикулярная компонента внешнего магнитного поля превышает 0,6 мТл.

Таким образом, предложенные критерии образуют систему для оперативной предварительной оценки величины перпендикулярной компоненты магнитного поля. После такой оценки осуществляется точное определение полного вектора магнитного поля методом последовательной компенсации всех его компонент. В

качестве источника калиброванного поля в экспериментах использовался постоянный магнит, расположенный в произвольной точке относительно сенсора. Процедура измерения начинается с компенсации продольной компоненты B_z , направленной вдоль оси c кристалла. Для этого вдоль оси z прикладывается компенсирующее поле, величина которого регулируется до тех пор, пока положение резонансной линии LAC1 в искаженном спектре не совпадет с его положением в эталонном спектре, зарегистрированном в нулевом внешнем магнитном поле. Данная операция обеспечивает обнуление продольной составляющей измеряемого поля в области регистрации ФЛ.

Следующим этапом является компенсация перпендикулярных компонент поля в плоскости xu , которые изменяют форму спектра LAC, не смещая при этом уже установленное положение LAC1. Путем регулировки токов в системе ортогональных катушек Гельмгольца, создающих поля вдоль осей x и y , достигается полная компенсация перпендикулярной составляющей внешнего поля. Критерием завершения данного этапа служит полное совпадение формы и положения всего спектра LAC с эталонным спектром, полученным в условиях нулевого внешнего магнитного поля (рис. 4.1,а).

Иллюстрация описанной процедуры представлена на рис. 4.6,а. Спектр (1) соответствует эталонному состоянию при отсутствии внешнего поля. При включении произвольного внешнего поля $\mathbf{B}_{\text{meas}}$ (условно изображенного красными стрелками на рис. 4.6,б) регистрируется искаженный спектр (2). Последовательное приложение компенсирующего поля сначала вдоль оси z (B_z) приводит к спектру (3), в котором положение LAC1 совмещено с эталонным. Последующее применение компенсирующих полей B_x и B_y позволяет получить спектр (4), форма которого практически идентична эталонному спектру (1), что свидетельствует о полной компенсации внешнего магнитного поля компенсирующим полем $\mathbf{B}_{\text{comp}}$ (условно показано синими стрелками на рис. 4.6,б). Таким образом, вектор измеряемого поля определяется как $\mathbf{B}_{\text{meas}} = -\mathbf{B}_{\text{comp}}$, где

B_{comp} — регулируемое поле, при котором спектр ЛАС возвращается к эталонному виду.

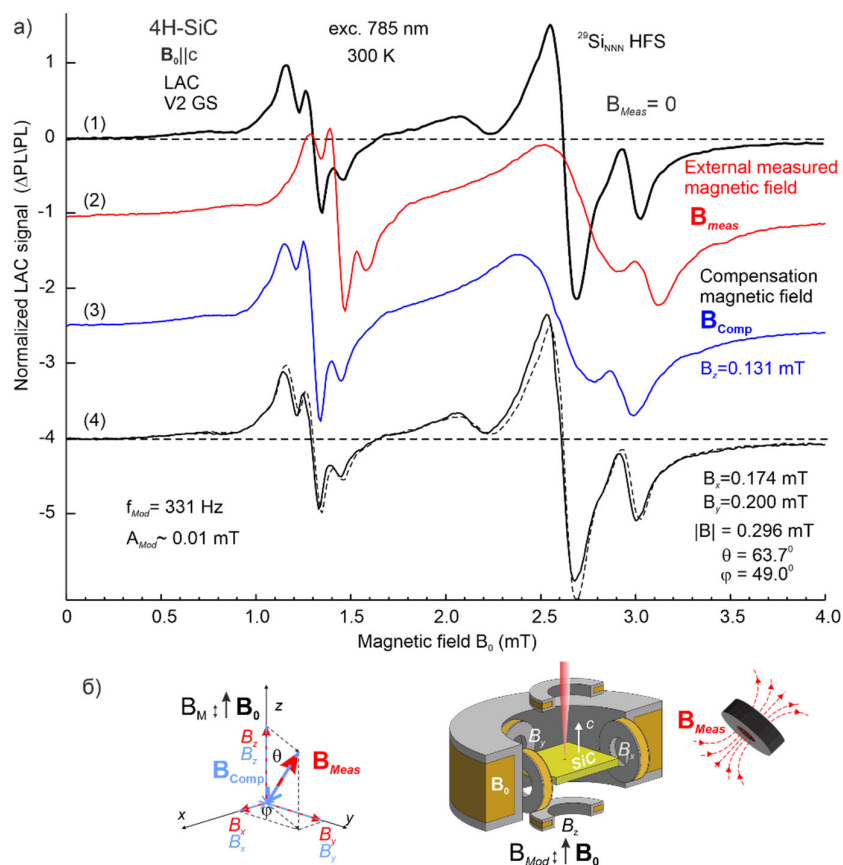


Рисунок 4.6 — Принцип оптической векторной магнитометрии методом компенсации внешнего магнитного поля. а) — Изменение спектров ЛАС в процессе компенсации: (1) эталонный спектр при нулевом внешнем поле; (2) спектр после внесения произвольного измеряемого поля B_{meas} ; (3) результат компенсации продольной компоненты B_z ; (4) окончательный спектр после полной компенсации всех компонент (B_x, B_y), совпадающий с эталонным. б) — Схематическое представление компенсации: измеряемое поле B_{Meas} (красные стрелки) компенсируемое полем B_{comp} (синие стрелки)

На завершающем этапе работы магнитометра производится расчет параметров измеренного поля на основе значений компенсирующих токов. Для этого регистрируются установившиеся значения компенсирующих полей вдоль трех ортогональных осей: B_z, B_x, B_y . Например, в ходе эксперимента были получены следующие значения компенсирующих компонент: $B_z = 0,131$ мТл; $B_x = 0,174$ мТл; $B_y = 0,200$ мТл. Модуль полной магнитной

индукции рассчитывался как $|\mathbf{B}| = \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2} = 0,296$ мТл. Для определения ориентации вектора поля относительно кристаллографической оси c сенсора вычислялась перпендикулярная составляющая $|\mathbf{B}_\perp| = \sqrt{B_x^2 + B_y^2} = 0,265$ мТл. Угла рассчитываются по формулам (4.1):

$$\theta = \arctan\left(\frac{B_\perp}{B_z}\right) = 63,70^\circ, \varphi = \arctan\left(\frac{B_x}{B_y}\right) = 49,00^\circ \quad (4.1)$$

Разработанный метод на основе спектроскопии антипересечения уровней позволяет не только детектировать наличие магнитного поля, но и полностью восстанавливать его величину и пространственную ориентацию относительно кристаллографических осей сенсора. Данный пример демонстрирует работоспособность и эффективность предложенного подхода. Вопросы, связанные с предельной чувствительностью будут детально проанализированы в следующем разделе.

4.4 Метод модифицирующих магнитных полей для ускоренного измерения

Метод спектроскопии антипересечения уровней, основанный на компенсации измеряемого поля, подробно описанный в разделе 4.3, является фундаментальным и демонстрирует высокую точность в определении всех трех компонент магнитного поля. Однако, будучи итерационным, он обладает переменным временем измерения, которое зависит от начальных условий и требуемой точности, так как процесс поиска нулевого сигнала может потребовать нескольких циклов подстройки компенсирующих полей.

Для прикладных задач, где критически важны не только точность, но и заранее известное время измерения (например, в системах реального времени или при диагностике быстропротекающих процессов), был предложен усовершенствованный метод на основе введения калиброванных «модифицирующих» полей. Данный метод сохраняет все преимущества спектроскопии антипересечения уровней, но меняет алгоритм определения

перпендикулярной составляющей поля $|\mathbf{B}_\perp| = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}$. Вместо итеративной компенсации неизвестного поля до нуля, метод использует активное приложение дополнительного, точно известного поля $\mathbf{B}^{\text{mod}}$ в плоскости $xу$.

Как и в описанном в разделе 4.3 компенсационном методе на первом этапе происходит определение продольной составляющей B_z по величине смещения резонансных линий 3 и 6 (антипересечений LAC1 и LAC2) относительно реперного спектра на рис. 4.1,а. Этот процесс наглядно показан на рис. 4.7: для примера случайного внешнего поля величина смещения составила $B_z = 88$ мкТл. Справа на вставке к рис. 4.7 схематично изображен принцип нахождения B_z по сдвигу спектра.

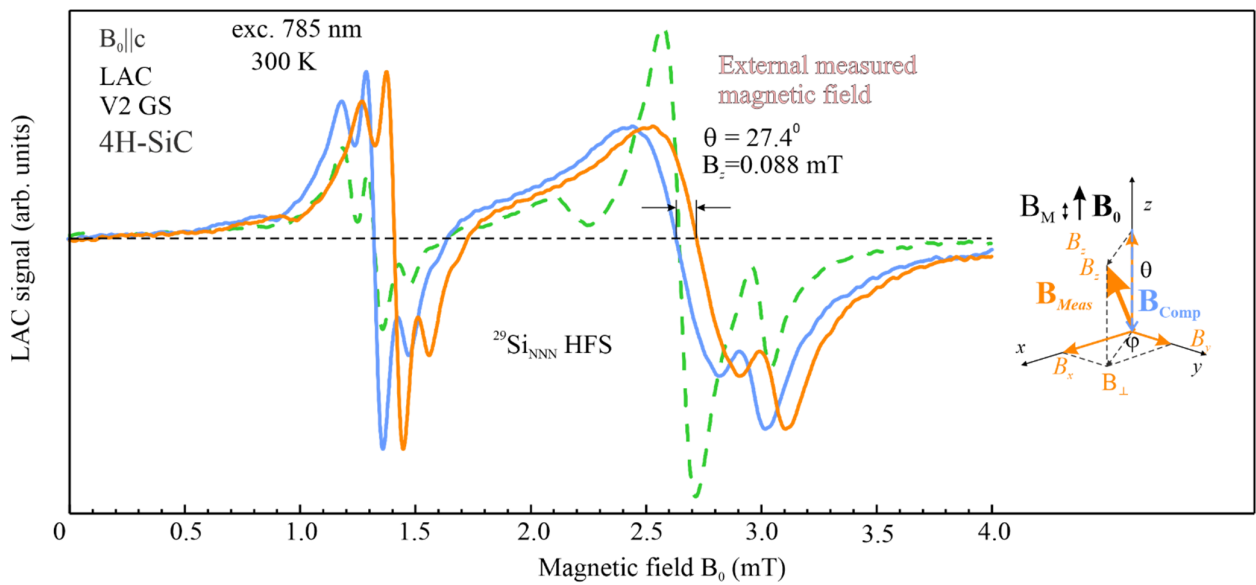


Рисунок 4.7 — Определение продольной компоненты магнитного поля B_z по сдвигу спектра LAC. Оранжевая кривая – спектр, зарегистрированный во внешнем магнитном поле. Черная кривая – реперный спектр LAC, полученный в отсутствие внешнего поля. Голубая кривая – спектр, сдвинутый на величину B_z для последующего анализа. Справа схематично показан принцип определения B_z по смещению резонансных линий

После компенсации продольной компоненты определяется модуль перпендикулярной составляющей $|\mathbf{B}_\perp|$ путем сравнения искаженного спектра (черная кривая на рис. 4.8) с набором реперных спектров, полученных для различных известных значений $\mathbf{B}_\perp$ на рис. 4.5. Модуль $|\mathbf{B}_\perp|$ определяется как

значение из калибровки, для которого интегральная невязка (в англ. RMSE — Root Mean Square Error) $\Delta S = \int_{b_1}^{b_2} |I_{\text{meas}} - I_{\text{ref}}| db$, где $I_{\text{meas}}(b)$ — измеренный спектр, $I_{\text{ref}}(b)$ — реперный спектр из калибровочной библиотеки, а пределы интегрирования $[b_1, b_2]$ охватывают область резонансных линий 3 и 6. Значение $|\mathbf{B}_\perp|$ определялось по тому реперному спектру, для которого ΔS достигала минимума. В приведенном примере (рис. 4.8) эта величина составила $|\mathbf{B}_\perp| = 0,170$ мТл.

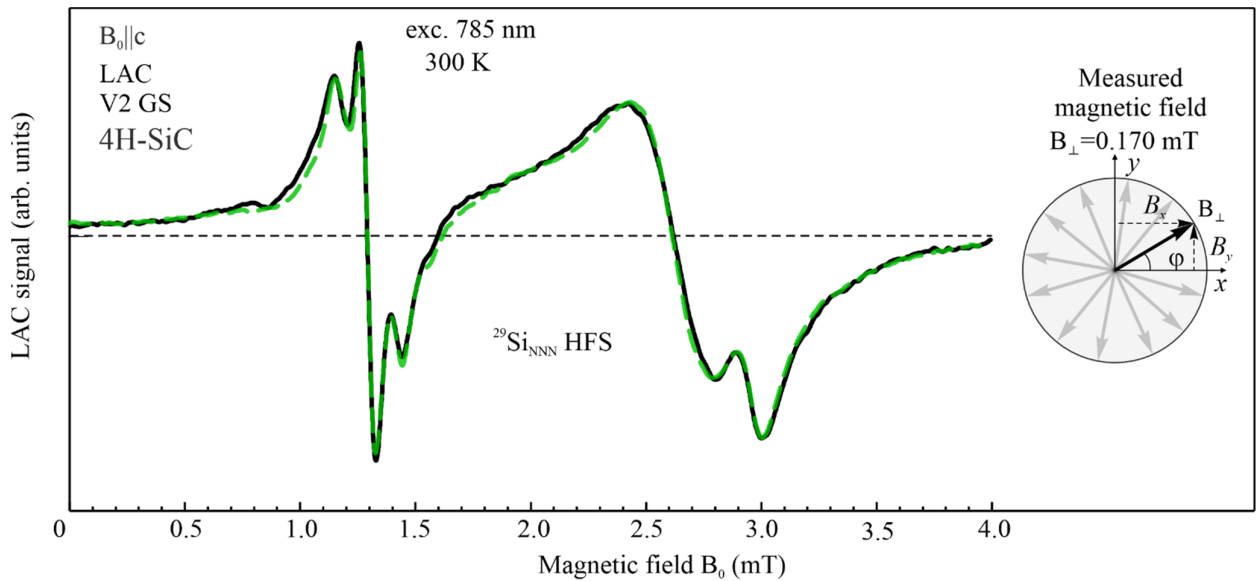


Рисунок 4.8 — Определение модуля перпендикулярной составляющей магнитного поля $\mathbf{B}_\perp$.

Черная кривая – спектр LAC, сдвинутый на величину B_z . Зеленая пунктирная кривая представляет из себя спектр из набора реперных, полученных при различных известных значениях $\mathbf{B}_\perp$. Сравнение форм спектров позволяет определить модуль $|\mathbf{B}_\perp|$ измеряемого поля.

Справа показана область возможных направлений вектора $\mathbf{B}_\perp$ при известном модуле

После определения модуля перпендикулярной составляющей необходимо найти ее проекции B_x и B_y для установления направления вектора в плоскости xy . Это достигается с помощью метода калиброванных модифицирующих полей $\mathbf{B}^{\text{mod}}$, амплитуда которых выбирается равной найденному модулю: $|\mathbf{B}_\perp| = |\mathbf{B}^{\text{mod}}| = B_x^{\text{mod}} = B_y^{\text{mod}}$. Суть метода состоит в последовательном приложении этого известного поля вдоль лабораторных осей x и y при помощи катушек Гельмгольца с последующим измерением результирующего поля в плоскости.

При приложении модифицирующего поля B_x^{mod} вдоль оси x оно векторно складывается с неизвестным полем $\mathbf{B}_\perp$, образуя результирующий вектор $\mathbf{B}_1 = \mathbf{B}_\perp + B_x^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_x$. Модуль этого нового поля $|\mathbf{B}_1|$ определяется по спектру LAC тем же методом сравнения с калибровочной библиотекой, что и для $|\mathbf{B}_\perp|$. Этот процесс, проиллюстрированный на рис. 4.9,а, дал в рассматриваемом примере значение $|\mathbf{B}_1| = 0,186 \text{ мТл}$. Аналогичная процедура проводится с полем B_y^{mod} , приложенным вдоль оси y , что приводит к формированию вектора $\mathbf{B}_2 = \mathbf{B}_\perp + B_y^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_y$ и измерению его модуля $|\mathbf{B}_2| = 0,070 \text{ мТл}$, что показано на рис. 4.9,б.

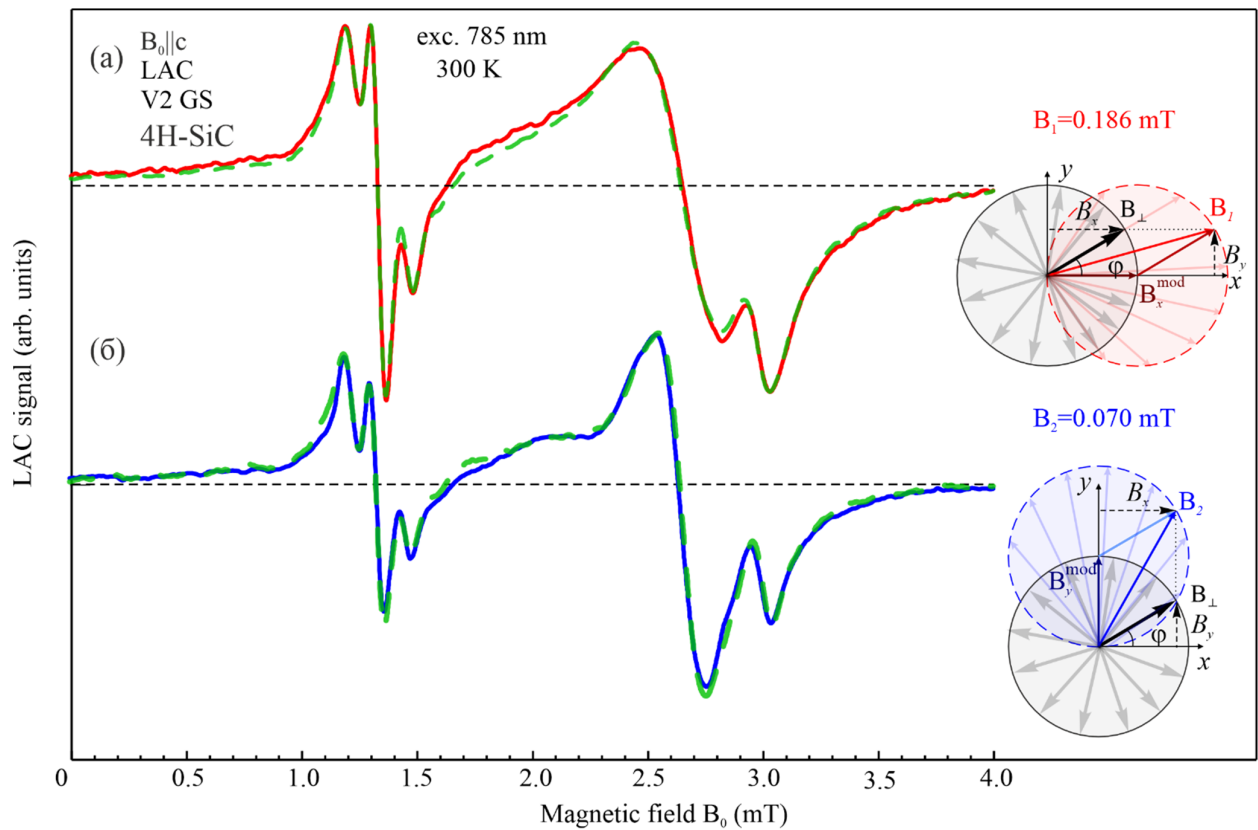


Рисунок 4.9 — Определение проекций B_x и B_y с помощью модифицирующих полей. а) Спектр LAC, зарегистрированный после приложения калиброванного модифицирующего поля B_x^{mod} вдоль оси x . По искажению спектра определяется модуль результирующего вектора $\mathbf{B}_1 = \mathbf{B}_\perp + B_x^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_x$; б) Спектр LAC, зарегистрированный после приложения калиброванного модифицирующего поля B_y^{mod} вдоль оси y . По искажению спектра определяется модуль результирующего вектора $\mathbf{B}_2 = \mathbf{B}_\perp + B_y^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_y$. Справа от каждого спектра показаны соответствующие векторные диаграммы сложения полей

Полученные три измеренные величины — модуль перпендикулярной составляющей $|\mathbf{B}_\perp|$ и модули результирующих полей $|\mathbf{B}_1|$ и $|\mathbf{B}_2|$ — позволяют аналитически вычислить проекции B_x и B_y . По определению, поле $\mathbf{B}_1$ является векторной суммой $B_x \cdot \mathbf{e}_x$, $B_y \cdot \mathbf{e}_y$ и калиброванного модифицирующего поля $B_x^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_x$, приложенного вдоль оси x ; поле $\mathbf{B}_2$ — аналогичной суммой с $B_y^{\text{mod}} \cdot \mathbf{e}_y$, приложенным вдоль оси y . Поскольку $B_x \cdot \mathbf{e}_x$ и $B_y \cdot \mathbf{e}_y$ ортогональны, квадраты модулей этих полей записываются как

$$\begin{cases} |\mathbf{B}_1|^2 = (B_x + B^{\text{mod}})^2 + B_y^2, \\ |\mathbf{B}_2|^2 = (B_y + B^{\text{mod}})^2 + B_x^2, \end{cases} \quad (4.2)$$

где модуль модифицирующего поля выбран равным найденному значению перпендикулярной составляющей: $B_x^{\text{mod}} = B_y^{\text{mod}} = B^{\text{mod}} = |\mathbf{B}_\perp|$. Вычитая уравнения системы (4.2) одно из другого, получаем линейную связь между проекциями:

$$B_x = B_y + I, \quad I = \frac{|\mathbf{B}_1|^2 - |\mathbf{B}_2|^2}{2B^{\text{mod}}}. \quad (4.3)$$

Подстановка (4.3) в любое из уравнений системы (4.2) дает квадратное уравнение относительно B_y , решение которого имеет вид

$$B_y = \frac{-I \pm \sqrt{2|\mathbf{B}_\perp|^2 - I^2}}{2} \quad (4.4)$$

Знак перед корнем в (4.4) выбирается из геометрического условия неотрицательности подкоренного выражения, что формализуется неравенством

$$|\mathbf{B}_1|^2 + |\mathbf{B}_2|^2 \geq |2\mathbf{B}_\perp|^2 \quad (4.5)$$

При выполнении (4.5) выбирается знак «+», в противном случае знак «−».

Окончательной проверкой корректности всего цикла измерений служит использование вычисленных проекций B_x , B_y и ранее определенной B_z для формирования компенсирующего поля на катушках Гельмгольца. Регистрация спектра LAC (рис. 4.10), совпадающего с реперным, полученным при нулевом внешнем поле, подтверждает правильность процедуры.

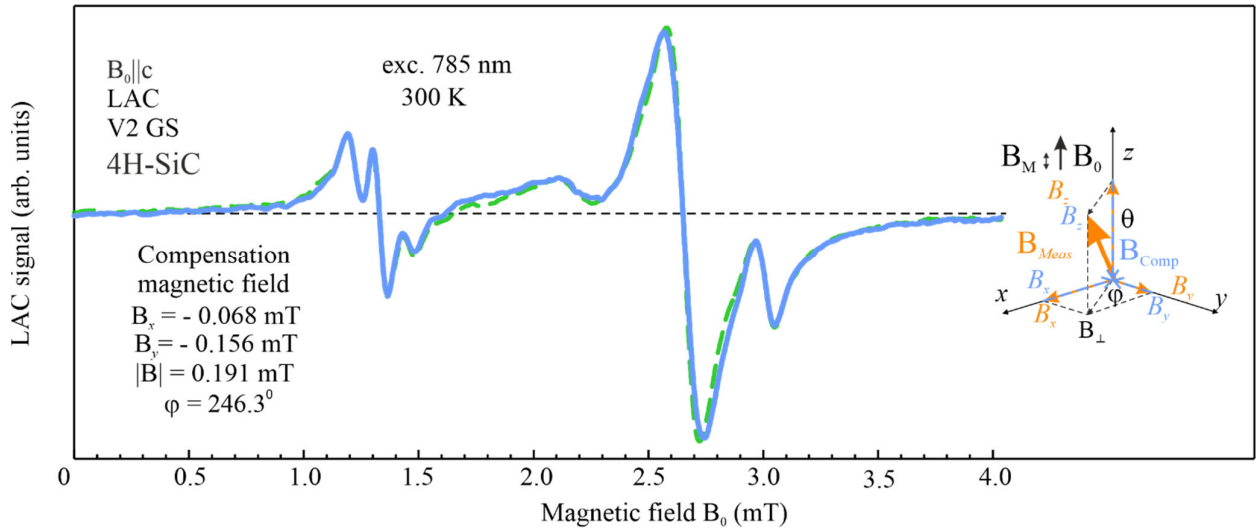


Рисунок 4.10 — Проверка корректности измерений путем полной компенсации внешнего поля. Голубая кривая – спектр LAC, зарегистрированный после подачи на катушки Гельмгольца компенсирующих полей, рассчитанных на основе измеренных компонент B_x , B_y и B_z . Зеленая пунктирная кривая – неискаженный реперный спектр. Их совпадение подтверждает правильность работы векторного магнитометра

В результате для демонстрируемого примера были получены компоненты внешнего поля: $B_x = -0,068$ мТл, $B_y = -0,156$ мТл и $B_z = 0,088$ мТл. В полярных координатах относительно кристаллографической оси с сенсора это поле характеризуется как вектор с модулем $|\mathbf{B}| = 0,191$ мТ, полярным углом $\theta = 27,4^\circ$, и азимутальным углом $\varphi = 246,3^\circ$, что полностью определяет его величину и пространственную ориентацию.

4.5 Экспериментальная оценка чувствительности

Чувствительность магнитометра η к магнитному полю определяется как минимальное изменение поля, которое может быть зарегистрировано с отношением сигнал/шум (Signal-to-Noise Ratio, SNR), равным единице, за время измерения T и выражается формулой (4.6) [110]:

$$\eta \equiv \delta B \sqrt{T} \quad (4.6)$$

где δB – минимальное обнаруживаемое поле, соответствующее условию $\text{SNR} = 1$.

Рассмотрим измерение магнитного поля в течение времени T с частотой дискретизации $F_s = 1/T$. Эффективная полоса пропускания (частота Найквиста)

измерений при этом составляет $\Delta f = F_s/2 = 1/(2T)$. Если основной вклад в шум измерения вносит белый гауссовский шум (например, дробовой шум фотодетектора), то уровень шума магнитометра характеризуется стандартным отклонением σ_B серии последовательных измерений в данной полосе пропускания. По определению, величина σ_B соответствует минимально обнаружимому изменению поля δB при $\text{SNR} = 1$. Следовательно, чувствительность магнитометра может быть определена через стандартное отклонение его выходного сигнала по формуле (4.7):

$$\eta \equiv \sigma_B \sqrt{T} = \frac{\sigma_B}{\sqrt{2\Delta f}} \quad (4.7)$$

Экспериментальная оценка чувствительности проводилась в соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.3. После регистрации эталонного спектра LAC в основном состоянии система была настроена в соответствии с критериями 1–4, и измерялись интенсивности сигналов LAC в линиях 2, 4, 5 и 6 (рис. 4.5,а).

Для определения B_z квазистатическое поле B_0 устанавливалось в положение резонанса LAC2. Приложение дополнительного внешнего магнитного поля вдоль оси z вызывало резкое изменение регистрируемой интенсивности сигнала LAC2. Зависимость этого сигнала от величины приложенного поля представлена на рис. 4.11,а. Каждая точка данных соответствует времени интегрирования 0,1 с, при этом магнитное поле изменялось с шагом 20 с. На графике по левой оси отложена величина сигнала с синхронного детектора в произвольных единицах (красная и фиолетовая кривые), а по правой оси — величина приложенного дополнительного поля в мкТл (черная и синяя кривые). Как видно из рисунка, изменение дополнительного внешнего поля на 0,3 мкТл разрешается однозначно. С учетом времени измерения чувствительность для продольной компоненты составляет $\eta_{B_z} = 100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$.

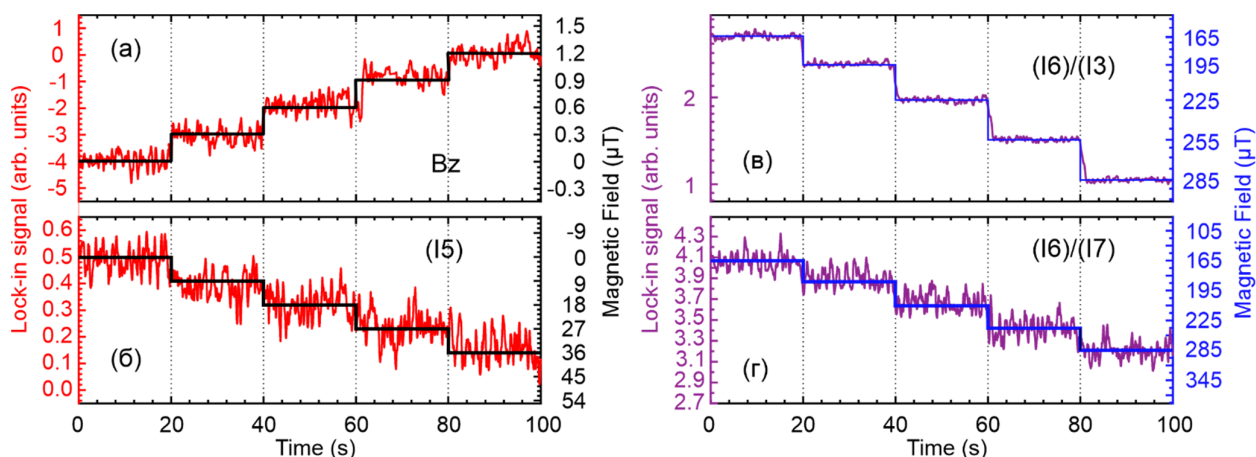


Рисунок 4.11 — Экспериментальная оценка чувствительности магнитометра как зависимости сигнала LAC от величины приложенного магнитного поля, измеренная методом синхронного детектирования (левая ось, произвольные единицы). Величина внешнего магнитного поля (правая ось) изменялась дискретно с шагом в несколько мкТл каждые 20 с. а) Реакция резонансной линии LAC2 на изменение продольной компоненты B_z с шагом 0,3 мкТл. б) Реакция интенсивности резонансной линии I_5 на изменение перпендикулярной компоненты $B_{\perp}$ с шагом 9 мкТл. в) Отношение амплитуд резонансных линий I_6/I_3 как функция $B_{\perp}$ при шаге изменения поля 30 мкТл (ордината — в логарифмическом масштабе). г) Отношение амплитуд резонансных линий I_6/I_7 как функция $B_{\perp}$ при шаге изменения поля 30 мкТл

Для оценки чувствительности по перпендикулярной компоненте $B_{\perp}$ минимально разрешимое изменение поля определялось по изменению относительных интенсивностей ключевых резонансных линий спектра LAC. Как показано на рис. 4.11,в для отношения амплитуд сигналов I_6/I_3 и на рис. 4.11,г для отношения амплитуд сигналов I_6/I_7 , может быть четко разрешено изменение поля на 30 мкТл. Анализ интенсивности резонансной линии I_5 (рис. 4.11,б) позволяет различить изменение поля с шагом 9 мкТл. Таким образом, на основе проведенных измерений чувствительность для перпендикулярной компоненты оказывается лучше, чем $\eta_{B_{\perp}} = 10 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$.

4.6 Выводы по главе

В данной главе предложен, экспериментально реализован и исследован метод оптической векторной магнитометрии, основанный на антипересечении спиновых уровней аксиальных центров окраски в 4H-SiC. Принцип метода использует высокую чувствительность Спектр LAC к пространственной

ориентации магнитного поля, что позволило создать магнитометр, не требующий микроволнового излучения и работающий исключительно на оптическом возбуждении и детектировании.

На основе этого принципа разработан и апробирован базовый компенсационный метод, в котором вектор поля восстанавливается путем приведения суммарного поля в области сенсора к нулю. Для ускорения процедуры предложен метод модифицирующих полей, обеспечивающий фиксированное время измерения за счет однократного приложения калиброванных полей и последующего аналитического расчета проекций. Работоспособность метода подтверждена экспериментально, проведено полное определение вектора произвольного поля с верификацией через компенсацию.

Экспериментально оценена предельная чувствительность. Для продольной компоненты $\eta_{B_z} = 100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$, для перпендикулярной — не хуже $\eta_{B_z} = 10 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$. Достигнутые значения чувствительности для продольной компоненты сопоставимы с чувствительностью магнитометров на основе одиночных NV-центров в алмазе в режиме постоянного поля (единицы-десятки $\text{нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$) [16,111] и превосходят чувствительность ряда сканирующих NV-магнитометров (около $2 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$) [12]. При этом субмикронное пространственное разрешение, обеспечиваемое конфокальной оптической схемой, позволяет размещать сенсор на расстоянии менее 1 мкм от исследуемого объекта. В ближней зоне магнитное поле от токов в интегральных схемах может достигать десятков мкТл [112], а поле одиночного нейрона составляет около 1 нТл на расстоянии 1 мкм [113], что делает разработанный метод перспективным для биоманитных исследований и диагностики микроэлектронных структур.

Важно подчеркнуть, что компенсационная процедура с катушками Гельмгольца является лишь техническим инструментом для количественного извлечения информации. Физической основой метода служит обнаруженная в данной работе анизотропия интенсивностей сверхтонких спутных линий ЛАС, которые меняются при изменении ориентации поля. Именно эта зависимость,

обусловленная смешиванием волновых функций под действием поперечной компоненты поля, позволяет определять направление вектора **B** без СВЧ-возбуждения. Ранее в работах по LAC-магнитометрии в SiC (например, в работе [22]) анализировалось лишь положение основных резонансов, что давало только продольную компоненту.

Таким образом, представленная методология демонстрирует возможность создания оптического векторного магнитометра на основе спиновых центров в SiC, обладающего потенциалом субмикронного пространственного разрешения, работающего при комнатной температуре и перспективного для применений в микроэлектронике и материаловедении.

Глава 5. Разработка и изготовление сканирующих квантовых сенсоров

Представленный в предыдущей главе метод полностью оптической векторной магнитометрии продемонстрировал возможность точного определения ориентации магнитного поля с использованием спиновых центров окраски в SiC. Дальнейшее развитие этого подхода связано с переходом от макроскопических измерений к сканирующей зондовой геометрии, позволяющей преодолеть дифракционный предел оптической системы и выйти на нанометровый масштаб пространственного разрешения.

Традиционные методы создания сканирующих NV-зондов являются технически сложными и дорогостоящими. Они либо используют многостадийную нанофабрикацию, включающую ионное облучение, высокотемпературный отжиг и плазменное травление монокристаллических алмазных пластин, либо требуют применения дорогих наноманипуляторов и электронных микроскопов для ручного позиционирования синтетических частиц. В обоих случаях стоимость оборудования, время изготовления и требования к квалификации оператора многократно выше, чем в нашем подходе. Наш метод основан на использовании стандартных коммерческих АСМ-кантилеверов и микрочастиц SDND, процесс интеграции сводится к обычной операции захвата частицы с последующей фиксацией УФ-клеем. Это не требует ни дорогих наноманипуляторов, ни сложной литографии, ни облучения.

Наночастицы 6H-SiC с V_{Si} центрами и микрокристаллы алмаза с NV-центрами, синтез и физические характеристики которых описаны в разделах 2.1.2 и 2.1.3, служили активными элементами для создания сканирующих квантовых сенсоров. Настоящая глава посвящена технологии интеграции этих частиц с коммерческими АСМ-зондами, комплексной характеристике изготовленных гибридных зондов и экспериментальной проверке их работоспособности в условиях реального магнитного поля.

5.1 Протокол закрепления одиночных частиц на зонд атомно-силового микроскопа

Основная идея заключается в применении зонда АСМ, на острие которого закреплена одиночная монокристаллическая частица с парамагнитными центрами окраски, в качестве носимого квантового сенсора магнитного поля. Универсальная методика прецизионной интеграции наночастиц с зондами АСМ, представленная в данной работе, базируется на последовательном выполнении технологических этапов, схематично изображенных на рис. 5.1. Полный маршрут изготовления функционального зонда начинается с приготовления монокристаллических наночастиц $6H$ -SiC, описанного в предыдущей главе. Ключевые этапы включают измельчение исходных субмиллиметровых фрагментов, формирование коллоидного раствора с контролируемым распределением частиц по размерам, осаждение наночастиц на кремниевую подложку и последующее создание в них вакансионных центров V_{Si} методом облучения ионами. Финальной стадией является прецизионный захват одиночного нанокристалла на острие коммерческого АСМ-зонда, смоченного в клее (рис. 5.1,а), с последующей верификацией результата методами электронной микроскопии (рис. 5.1,б) и оптической спектроскопии.

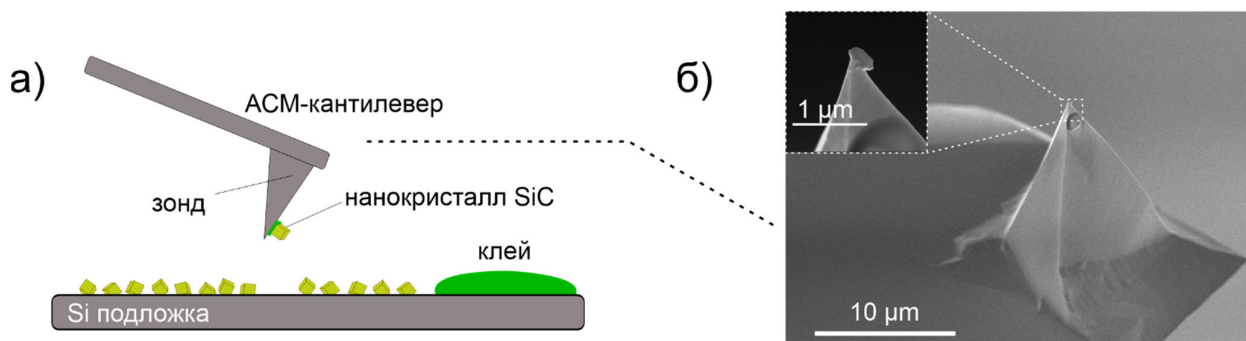


Рисунок 5.1 — Схематическое изображение маршрута изготовления гибридного АСМ-зонда: а) захват одиночного нанокристалла $6H$ -SiC на острие коммерческого кантилевера, предварительно смоченное адгезивом UV50; б) РЭМ-изображение модифицированного зонда с закрепленной наночастицей

Центральной технологической проблемой при создании гибридного зонда является контролируемое закрепление одиночного нанокристалла на острие

кантилевера. Сложность задачи состоит не только в прецизионном переносе частицы, но и в обеспечении ее сохранности на всех предшествующих стадиях: частица должна выдержать механические нагрузки при измельчении и сохранить кристаллическую структуру и парамагнитные центры после ионного облучения. Кроме того, процедура фиксации должна быть совместима с последующей работой в условиях сильного механического взаимодействия зонда с поверхностью. Решение этой проблемы было найдено в использовании уретан-акрилового адгезива UV50, отверждаемого под действием ультрафиолетового излучения. Низкий угол смачивания клея на кремнии ($\alpha \approx 10^\circ$) позволяет контролировать геометрию формируемой капли, моделируемой как сферический сегмент. Для типичного диаметра капли $d = 100$ мкм ее высота составляет $h = d \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)/2 \approx 4,4$ мкм. Высокая вязкость адгезива ($\eta \approx 6,5$ Па·с) обеспечивает стабильность капли при механическом воздействии. Оценка силы вязкого трения зонда о клей, проводимая по формуле Стокса, используя в ней половину максимальной скорости движения осциллирующего острия $v = \pi \cdot f \cdot a$, $F_{\text{тр}} = 6\pi 2\eta R f a$, где $R \approx 20$ нм – радиус закругления острия, $f = 100$ кГц – резонансная частота, $a = 50$ нм – амплитуда колебаний, дает значение порядка 30 нН. Эта величина существенно ниже силы прижима зонда к поверхности в контактном режиме ($F = k \cdot a \approx 200$ нН для кантилевера с жесткостью $k = 4$ Н/м) и позволяет визуализировать рельеф жидкой поверхности клея в полуконтактном режиме АСМ без нарушения ее целостности.

Решающим фактором при захвате частицы является преодоление капиллярных сил адгезии, удерживающих ее на подложке в условиях атмосферной влажности. Оценка силы капиллярного прилипания по формуле $F_A \approx \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P$, где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,073$ Н/м – поверхностное натяжение воды, $P \approx 1$ мкм – периметр частицы, дает значение порядка 100 нН. Следовательно, для успешного отрыва частицы и ее переноса на зонд необходимо приложить силу, превышающую данный порог.

Практическая реализация захвата выполнялась по следующему протоколу. С помощью АСМ-зонда, работающего в полуконтактном режиме, на острие которого впоследствии закреплялась частица, предварительно осажденная из суспензии, регистрировалась топография распределения нанокристаллов $6H$ -SiC на кремниевой подложке (рис. 5.2, а). Параллельно, с использованием конфокальной сканирующей микроскопии, получалось изображение распределения интенсивности ФЛ того же участка (рис. 5.2,б). Регистрация сигнала осуществлялась на длине волны 900 ± 10 нм при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм, что соответствует характеристическому свечению вакансионных центров V_{Si} . Выбор конкретной наночастицы для захвата производился на основе сопоставления данных топографии и оптического контраста, при этом предпочтение отдавалось объектам с наибольшей интенсивностью ФЛ, свидетельствующей о высокой концентрации спиноактивных дефектов. Совпадающие области на изображениях идентифицировались с помощью систем координатных меток, обозначенных квадратами и кругами.

После того как частица была идентифицирована и выбрана для захвата, зонд позиционировался непосредственно над ней. АСМ-изображение области с этой частицей (отмечена белым штриховым кругом) приведено на рис. 5.2,в. Система обратной связи переводилась в контактный режим, и осуществлялся прижим острия к частице с силой взаимодействия 200 нН в течение нескольких секунд. Данная величина превышает силу капиллярной адгезии, удерживающую частицу на подложке, что обеспечивало ее надежный отрыв и перенос на покрытое адгезивом острие. В качестве инструмента использовался коммерческий кремниевый кантилевер NSG10 (производство НТ-МДТ) с номинальным коэффициентом жесткости 12 Н/м, предварительно обработанный ультрафиолет-чувствительным клеем UV50. Измерения топографии в полуконтактном режиме проводились при резонансной частоте колебаний 320 кГц, со свободной и рабочей амплитудами вибраций 30 и 20 нм соответственно.

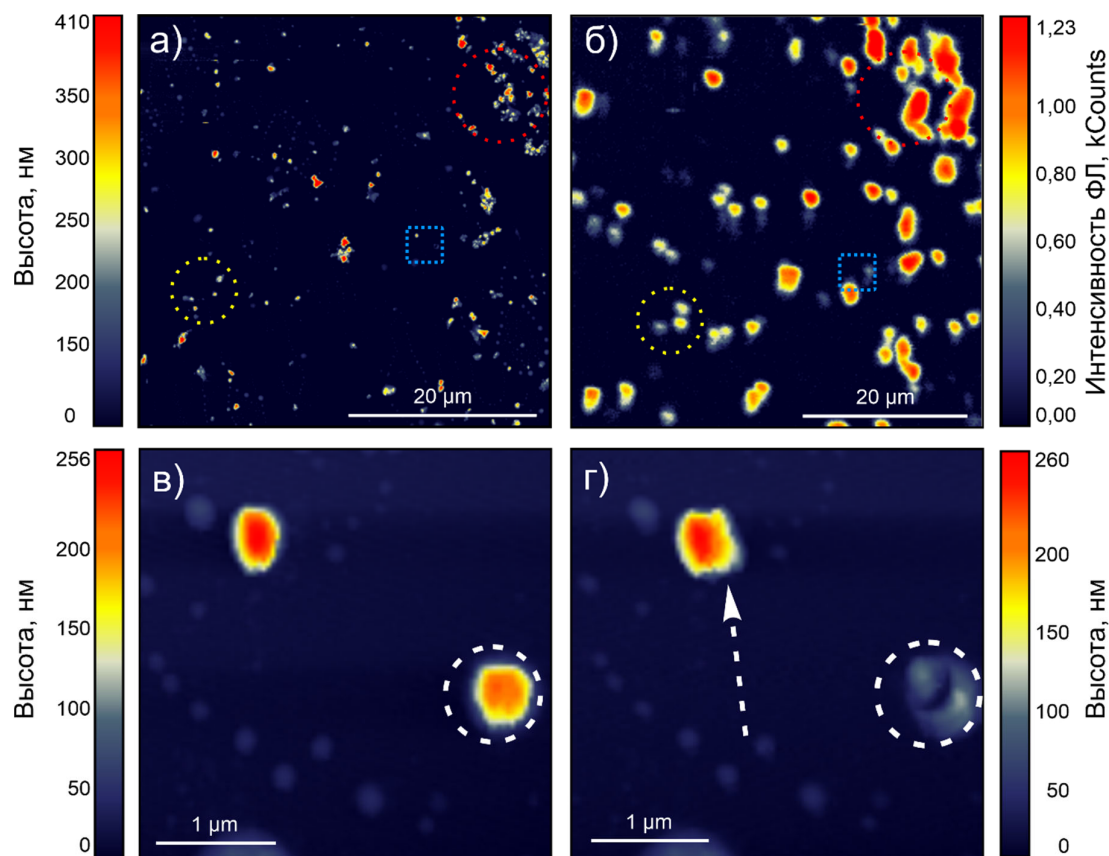


Рисунок 5.2 — Процедура захвата одиночного нанокристалла $6H$ -SiC с V_{Si} центрами на острие коммерческого АСМ-кантилевера: а) АСМ-топография участка кремниевой подложки с осажденными нанокристаллами; б) конфокальное изображение ФЛ того же участка ($\lambda \approx 900$ нм, возбуждение $\lambda = 532$ нм); в) АСМ-изображение области с выбранным для захвата объектом (отмечен белым штриховым кругом); г) АСМ-изображение той же области после захвата, демонстрирующее исчезновение частицы с подложки и уширение профиля острия (белая штриховая стрелка), свидетельствующее о закреплении нанокристалла на зонде

Контроль проведения манипуляции осуществлялся путем повторного сканирования того же участка подложки в полуконтактном режиме после завершения процедуры захвата. Сравнение изображений, полученных до и после манипуляции (рис. 5.2,в и рис. 5.2,г соответственно), демонстрирует отсутствие выбранной наночастицы на исходной позиции, отмеченной белым штриховым кругом. На контрольном изображении данным кругом обозначено посадочное место частицы на подложке. Дополнительным свидетельством закрепления нанокристалла на острие зонда являлось характерное уширение контрольного изображения кончика кантилевера, отмеченное белой штриховой стрелкой на рис. 5.2,г. Наблюдаемое изменение топографии острия обусловлено увеличением

его эффективного радиуса вследствие фиксации частицы и служит косвенным, но надежным признаком завершения процесса интеграции.

Для оптимизации процесса была апробирована оперативная процедура, исключаящая переключение между режимами работы АСМ. В этом случае, после позиционирования зонда, усиление петли обратной связи уменьшалось на порядок, а амплитуда колебаний сводилась к минимуму. При достижении заданного значения силы взаимодействия система обратной связи замораживалась, фиксируя положение *z*-сканера. После выполнения манипуляций с частицей исходные параметры системы восстанавливались. Этот подход позволил сократить время процедуры при сохранении ее надежности.

Разработанный протокол обеспечивает воспроизводимое закрепление одиночных наночастиц на стандартных АСМ-зондах без модификации их конструкции и сохраняет исходные механические характеристики кантилевера, при этом его универсальность подтверждена успешным применением как для наночастиц $6H\text{-SiC}$ с V_{Si} центрами, так и для микрокристаллов алмаза с NV-центрами без какой-либо модификации процедуры. Сохранение функциональности активных центров в обоих случаях является необходимым условием для последующего использования гибридных зондов в качестве сканирующих квантовых сенсоров.

5.2 Характеризация изготовленных зондов

После завершения процедуры интеграции наночастиц с зондами АСМ и подтверждения их механической целостности методом регистрации контрольной топографии необходимым этапом являлась характеристика полученных гибридных структур. Целью данного этапа выступало установление сохранения кристаллического совершенства закрепленного материала, его политипной принадлежности, а также функциональности спиновых центров непосредственно на зонде. Для решения этих задач применялся комплекс взаимодополняющих методов оптической спектроскопии высокого пространственного разрешения с использованием конфокального микроскопа.

Первичная верификация каждого изготовленного зонда осуществлялась путем регистрации пространственного распределения ФЛ в области его острия. Возбуждение осуществлялось излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм, детектирование сигнала проводилось в спектральных диапазонах, характерных для используемых спиновых центров: вблизи 900 нм для V_{Si} центров в карбиде кремния и вблизи 638 нм для NV-центров в алмазе. Наличие локализованного источника ФЛ, пространственно совпадающего с кончиком зонда, служило первым подтверждением успешной интеграции и сохранения оптической активности дефектов (рис. 5.3,а и рис. 5.3,в).

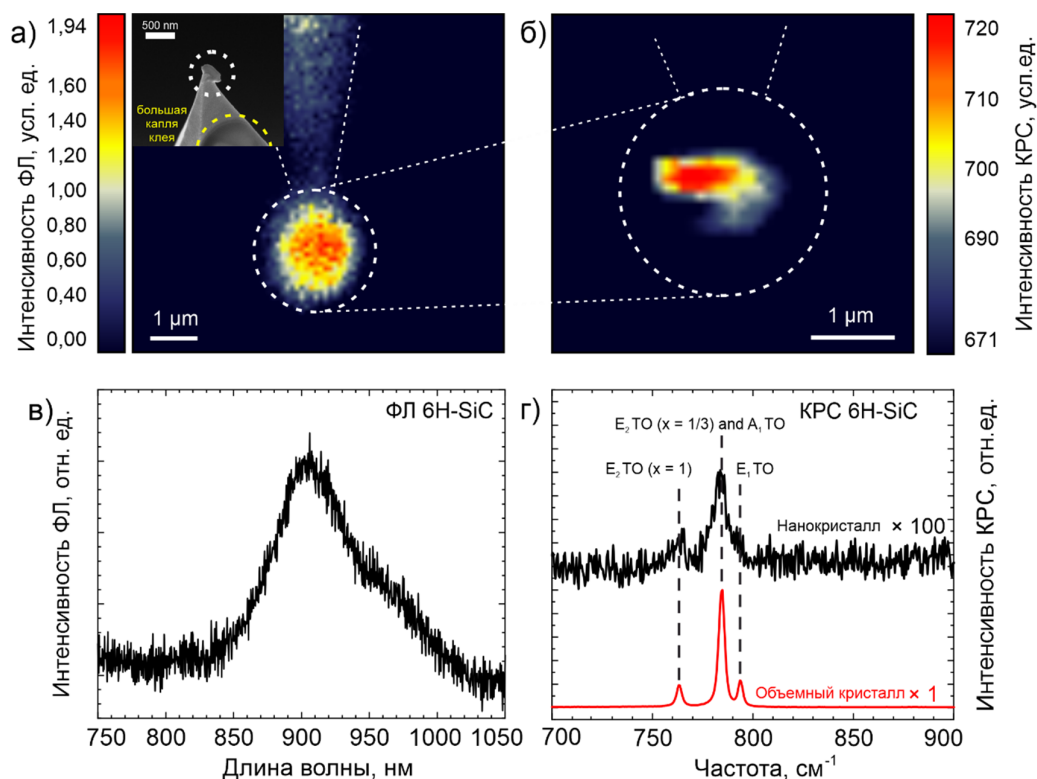


Рисунок 5.3 — Оптическая характеристика АСМ-зонда с закрепленной наночастицей 6H-SiC: а) конфокальное изображение распределения ФЛ центров V_{Si} ($\lambda \approx 900$ нм) в области острия зонда (белая пунктирная окружность); на вставке — РЭМ-изображение острия, желтая пунктирная окружность указывает область микрокапли адгезива UV50; б) конфокальная карта распределения интенсивности линии КРС 788 cm^{-1} (мода $E_1(TO)$ 6H-SiC); в) спектр ФЛ наночастицы, закрепленной на острие зонда; г) спектры КРС исходного монокристалла 6H-SiC (черная кривая) и наночастицы, закрепленной на зонде (красная кривая), демонстрирующие идентичность положения и формы линий

Более детальная характеристика кристаллического качества закрепленных частиц выполнялась методом пространственно-разрешенной спектроскопии КРС. Данный метод позволяет не только идентифицировать материал, но и получать информацию о наличии механических напряжений, структурных дефектах и политипной принадлежности кристалла. Регистрация карт распределения интенсивности характеристических КРС-линий осуществлялась в режиме конфокального сканирования с шагом 400 нм и временем накопления сигнала 0,5 с в каждой точке. Возбуждение проводилось тем же лазерным излучением ($\lambda = 532$ нм), сбор сигнала осуществлялся через конфокальный пинхол диаметром 100 мкм.

Для зондов, модифицированных наночастицами 6H-SiC, характеристика проводилась путем построения карт распределения интенсивности линии КРС 788 см^{-1} , соответствующей моде $E_1(\text{TO})$ данного политипа (рис. 5.3,б). Пространственное распределение интенсивности этой линии демонстрирует четко выраженный максимум, локализованный в области кончика зонда, что подтверждает наличие именно карбида кремния, а не загрязнений иной природы. Сопоставление спектров КРС, зарегистрированных непосредственно с закрепленной наночастицы, со спектрами исходного объемного монокристалла 6H-SiC (рис. 5.3,г) показывает полную идентичность положения и формы спектральных линий. Отсутствие значительных изменений в положении и ширине характеристических пиков в спектрах КРС 6H-SiC (в частности, в области акустических мод $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$, чувствительных к нарушениям дальнего порядка) свидетельствует о том, что измельчение и последующее закрепление на зонде не приводят к существенным деформациям кристаллической решетки и политипная принадлежность материала сохраняется [114]. На рис. 5.3,а и рис. 5.3,б белыми пунктирными окружностями отмечена область острия с закрепленным нанокристаллом; на вставке к рис. 5.3,а, представляющей РЭМ-изображение, желтая пунктирная окружность указывает область расположения микрокапли адгезива UV50.

Аналогичный подход применялся для характеристики зондов, модифицированных микрокристаллами алмаза, полученными методом НРНТ-спекания детонационных наноалмазов. В данном случае построение карт пространственного распределения проводилось по интенсивности линии КРС 1333 см^{-1} , соответствующей фундаментальной колебательной моде алмаза (рис. 5.4,б).

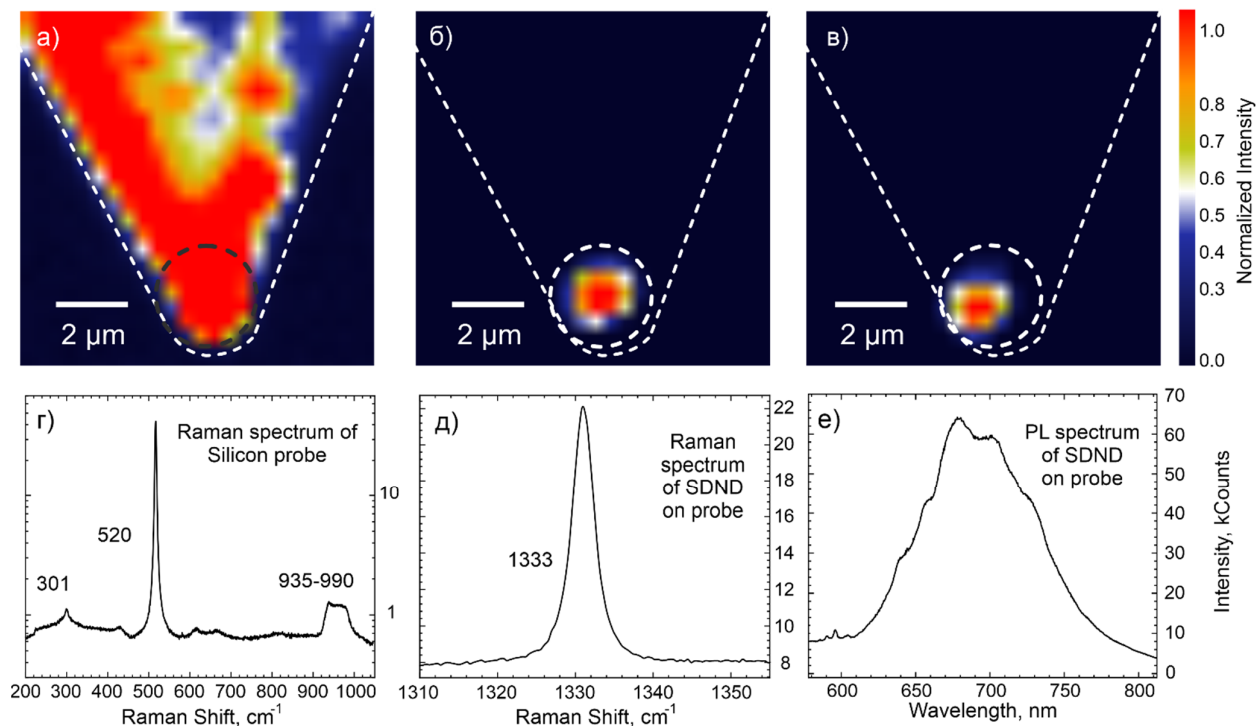


Рисунок 5.4 — Оптическая характеристика АСМ-зонда с закрепленным микрокристаллом алмаза, содержащим NV-центры: а) конфокальная карта распределения интенсивности линии КРС кремниевого кантилевера (520 см^{-1}); б) конфокальная карта распределения интенсивности линии КРС алмаза (1333 см^{-1}); в) конфокальная карта распределения ФЛ NV-центров (638 – 680 нм); г) спектр КРС, зарегистрированный с области максимума на карте (б); е) спектр ФЛ NV-центров, зарегистрированный с области максимума на карте (в); д) спектр КРС, зарегистрированный с области максимума на карте (а). Белым пунктирным кругом отмечено положение закрепленной частицы

Дополнительно регистрировалось пространственное распределение ФЛ NV-центров вблизи 638 – 680 нм (рис. 5.4,в). Характерной особенностью, подтверждающей факт закрепления частицы, являлось то, что область максимума интенсивности линии КРС алмаза и ФЛ NV-центров пространственно совпадала с областью минимума интенсивности линии КРС кремниевой подложки зонда

(520 см^{-1}), что отчетливо видно при сопоставлении карт на рис. 5.4,а и рис. 5.4,б. Такое распределение однозначно указывает на то, что регистрируемый сигнал исходит именно от закрепленной частицы, а не от материала самого кантилевера.

Спектры КРС и ФЛ, зарегистрированные непосредственно с областей максимальной интенсивности (примеры приведены на рис. 5.4,г, рис. 5.4,д, рис. 5.4,е), демонстрируют узкую линию 1333 см^{-1} в спектре КРС и яркие БФЛ NV⁻ и NV⁰ центров в спектре ФЛ. Это подтверждает, что в процессе НРНТ-спекания и последующей интеграции спиновые центры сохраняют свою активность, а кристаллическая структура алмаза не претерпевает существенных изменений.

Таким образом, комплексная характеристика изготовленных гибридных зондов методами пространственно-разрешенной конфокальной ФЛ- и КРС-спектроскопии позволила не только верифицировать факт надежного закрепления частиц, но и подтвердить сохранение их кристаллического совершенства и функциональности спиновых центров. Полученные результаты создают необходимую основу для перехода к тестовым магнитометрическим измерениям с использованием разработанных сенсоров.

5.3 Тестовые измерения магнитного поля

Завершающим этапом разработки сканирующих квантовых сенсоров являлась экспериментальная проверка их работоспособности в режиме измерения магнитного поля. Основная задача заключалась в подтверждении того, что закрепленные на зонде частицы сохраняют не только свои оптические и структурные характеристики, но и способность к спиновым измерениям. В качестве тестового объекта использовалось внешнее магнитное поле, создаваемое постоянным магнитом.

Для зондов, модифицированных микрокристаллами алмаза с NV-центрами, были проведены измерения спектров ОДМР непосредственно с закрепленных частиц (рис. 5.5). Регистрация ОДМР-сигнала при комнатной температуре осуществлялась под воздействием СВЧ-поля в диапазоне 2,7–3,1 ГГц. Возбуждение ФЛ проводилось излучением с длиной волны $\lambda = 532\text{ нм}$. На рис. 5.5

представлен спектр ОДМР, зарегистрированный при приложении внешнего магнитного поля величиной 7 мТл. Выбор этого поля обусловлен необходимостью снятия вырождения между $m_S = \pm 1$ состояниями NV-центров, что позволяет разрешить в спектре все четыре кристаллографические ориентации центров. Для сравнения приведен спектр объемного монокристалла алмаза (зеленая кривая) и спектр, полученный непосредственно от микрокристалла SDND, закрепленного на АСМ-зонде (красная кривая). В обоих случаях наблюдается характерное расщепление резонансной линии на четыре компоненты, соответствующие четырем возможным ориентациям осей NV-центров в кристаллической решетке алмаза. Данный факт одновременно демонстрирует высокую кристаллическую упорядоченность спеченного материала (отсутствие хаотической разориентации зерен), сохранение спиновых свойств NV-центров после процесса спекания и принципиальную возможность векторных измерений, поскольку анизотропия расщепления несет информацию об ориентации поля. Наблюдаемое уширение линий для микрокристалла (по сравнению с объемным кристаллом) может быть связано с остаточными напряжениями, возникающими в процессе спекания детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре, что является характерным для таких материалов. Однако сохранение всех четырех ориентаций NV-центров и совпадение положения линий с объемным кристаллом подтверждают пригодность созданных гибридных зондов для проведения магнитометрических измерений с субмикронным пространственным разрешением.

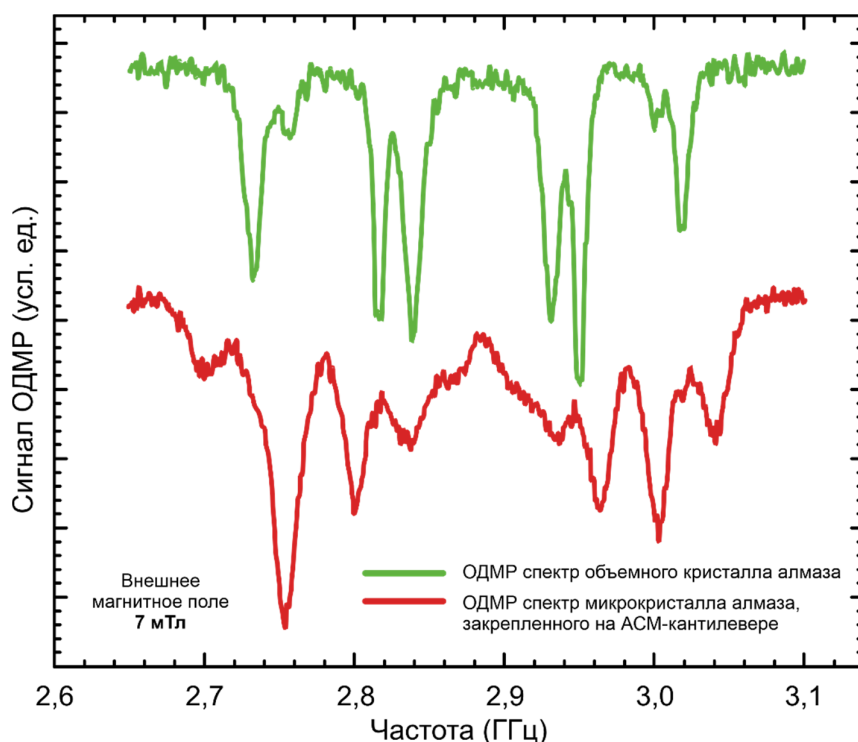


Рисунок 5.5 — Спектры ОДМР объемного монокристалла алмаза (зеленая кривая) и наноалмаза SDND на АСМ-зонде (красная кривая), зарегистрированные во внешнем магнитном поле 7 мТл при лазерном возбуждении $\lambda = 532$ нм. Наблюдается расщепление резонансной линии на четыре компоненты, соответствующие четырем ориентациям осей NV-центров в кристаллической решетке.

В отношении зондов, модифицированных наночастицами $6H$ -SiC с V_{Si} центрами, была предпринята серия попыток регистрации сигналов как в режиме ОДМР, так и с использованием методики оптической магнитометрии на основе эффекта антипересечения уровней, детально разработанной в Главе 3 для объемных кристаллов. Эксперименты показали, что для одиночных частиц субмикронного размера (менее 500 нм) регистрация стабильного магнитометрического сигнала на данном этапе не представляется возможной. Проведенный анализ позволяет выделить две основные причины наблюдаемых трудностей. Во-первых, интенсивность ФЛ одиночной субмикронной частицы оказывается недостаточной для достижения отношения сигнал/шум, необходимого для надежного детектирования резонансов в спектрах LAC в условиях комнатной температуры. В объемных кристаллах и частицах микрометрового размера сигнал усредняется по ансамблю центров, тогда как в субмикронной частице число активных спиновых центров может составлять всего несколько десятков или сотен,

что приводит к существенному падению контраста. Во-вторых, кремниевые вакансионные центры в частицах субмикронного размера субмикронного размера демонстрируют значительное уширение спиновых резонансов, обусловленное флуктуациями поверхностных зарядов и дефектов. Поскольку отношение поверхности к объему для субмикронных частиц резко возрастает, вклад поверхностных парамагнитных центров и флуктуирующих электрических полей становится доминирующим каналом релаксации спина, что приводит к уширению линий LAC и снижению чувствительности.

Полученные результаты позволяют наметить пути дальнейшего развития SiC-платформы для сканирующей магнитометрии. Наиболее перспективным представляется переход от наночастиц к микрочастицам размером 1 – 3 мкм, которые сохраняют возможность закрепления на АСМ-зонде (как было продемонстрировано для алмазных микрокристаллов) и в то же время обладают достаточным объемом для обеспечения высокого отношения сигнал/шум. Альтернативным подходом является использование более мощных источников возбуждения и оптимизация схемы сбора люминесценции для повышения эффективности детектирования сигнала от одиночных центров. Таким образом несмотря на то, что практическая реализация магнитометрических измерений с SiC-наночастицами на текущем этапе не удалась, полученные результаты имеют важное методическое значение. Они очерчивают границы применимости разработанного подхода и определяют направления дальнейших исследований для создания оптического сканирующего магнитометра на основе карбида кремния.

5.4 Выводы по главе

В результате выполнения исследований, представленных в данной главе, был реализован полный технологический маршрут получения активных субмикронных материалов для квантовой сенсорики. Данный маршрут включает рост структурно-совершенных монокристаллов 6H-SiC методом сублимационной эпитаксии, их механохимическое измельчение до наноразмерной фракции с контролируемым

распределением частиц по размерам и последующее создание кремниевых вакансионных центров V1/V2 методом ионного облучения.

Наряду с карбидом кремния в качестве активного материала для сканирующих сенсоров были исследованы микрокристаллы алмаза, полученные методом НРНТ-спекания детонационных наноалмазов. Показано, что данный подход, исключая использование металлических катализаторов, позволяет синтезировать микрокристаллы размером до 15 мкм с высоким структурным совершенством, подтвержденным наличием характеристической линии КРС при 1333 см^{-1} . Ключевым преимуществом является формирование в процессе спекания высокой концентрации NV-центров без дополнительных стадий облучения и отжига, при этом значение расщепления $2E = 12,2 \pm 0,2\text{ МГц}$ (рис. 2.3) в спектрах ОДМР свидетельствует о низком уровне внутренних напряжений, характерном для высококачественных монокристаллов алмаза.

Разработана универсальная методика прецизионной интеграции одиночных нано- и микрочастиц с коммерческими АСМ-зондами. Методика основана на контролируемом захвате частиц в контактном режиме с использованием УФ-отверждаемого адгезива UV50, при этом на основе анализа капиллярных сил и сил вязкого трения обоснованы оптимальные параметры силового воздействия в диапазоне 200 – 700 нН, обеспечивающие надежное закрепление частиц при сохранении исходных механических характеристик кантилеверов. Универсальность предложенного подхода подтверждена его успешным применением как для наночастиц 6H-SiC, так и для микрокристаллов алмаза без какой-либо модификации процедуры.

С использованием методов конфокальной микроскопии с высоким пространственным разрешением проведена комплексная характеристика изготовленных гибридных зондов методами КРС и ФЛ. Установлено, что процедура интеграции не вызывает заметных изменений кристаллической структуры закрепленных частиц: спектры КРС наночастиц 6H-SiC на зонде

идентичны спектрам исходного монокристалла, а для алмазных микрокристаллов зарегистрирована узкая линия 1333 см^{-1} .

Ключевым результатом главы является экспериментальное подтверждение функциональности разработанных сенсоров на основе алмазных микрокристаллов. Впервые зарегистрированы спектры ОДМР от NV^- -центров непосредственно в частице, закрепленной на АСМ-зонде. Наблюдаемое во внешнем магнитном поле 7 мТл расщепление резонансной линии на четыре компоненты, соответствующие четырем ориентациям осей NV-центров в кристаллической решетке алмаза, и его совпадение со спектром объемного кристалла однозначно свидетельствуют о сохранении спиновых свойств и пригодности созданных зондов для магнитометрических измерений с субмикронным пространственным разрешением.

В ходе тестирования SiC-наносенсоров были выявлены физические ограничения, связанные с малым объемом наночастиц. Установлено, что для частиц размером менее 500 нм регистрация стабильного магнитометрического сигнала затруднена вследствие недостаточной интенсивности ФЛ и уширения спиновых резонансов, обусловленного доминирующим вкладом поверхностных эффектов при возрастании отношения поверхности к объему. Полученные результаты очерчивают границы применимости разработанного подхода и определяют направления дальнейших исследований, наиболее перспективным из которых является переход к микрочастицам размером 1 – 3 мкм, сохраняющим возможность закрепления на АСМ-зонде и обладающим достаточным объемом для обеспечения высокого отношения сигнал/шум, необходимого для реализации оптической сканирующей магнитометрии на основе карбида кремния.

Разработанный подход к созданию сканирующих зондов на основе SDND-алмазов не является самоцелью, а служит инструментом для демонстрации перспективности данного материала. Основной результат заключается в установлении высокого качества спиновых центров в таком материале, что открывает путь к созданию недорогих и высокочувствительных сенсоров.

Заключение

В диссертационной работе решены задачи разработки методов оптической векторной магнитометрии на основе спиновых центров V_{Si} в карбиде кремния и создания сканирующих квантовых сенсоров из нано- и микрочастиц широкозонных полупроводников. Основные результаты и выводы работы состоят в следующем.

1. Методом оптической спектроскопии антипересечения уровней при комнатной температуре систематически исследована структура спектров антипересечения уровней V2-центра в кристаллах 4H-SiC с природным изотопным составом. В спектрах LAC в диапазоне полей 0 – 3 мТл обнаружены и идентифицированы семь резонансов: два основных антипересечения LAC1 и LAC2, обусловленных тонкой структурой $S = 3/2$, и пять линий, возникающих вследствие сверхтонкого взаимодействия с ядром изотопа ^{29}Si во второй координационной сфере. Соответствие экспериментальных спектров результатам численного моделирования на основе спинового гамильтониана подтверждает правильность предложенной интерпретации.

2. Установлено, что интенсивности сателлитных линий в спектрах LAC обладают высокой чувствительностью к пространственной ориентации внешнего магнитного поля. Разработан и экспериментально реализован новый метод оптической векторной магнитометрии, не требующий микроволнового излучения. В методе компенсации вектор поля восстанавливается последовательной компенсацией продольной компоненты по сдвигу линий LAC и поперечных компонент по восстановлению формы спектра. Экспериментально достигнута чувствительность по продольной компоненте $100 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ и по перпендикулярной компоненте лучше $10 \text{ мкТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при комнатной температуре, что соответствует требованиям задач микро- и наноразмерной магнитометрии.

3. Предложен и апробирован ускоренный метод определения вектора поля с использованием модифицирующих магнитных полей, приложенных последовательно вдоль лабораторных осей x и y . Метод позволяет аналитически

вычислить все три проекции поля за фиксированное число измерений без итераций. Корректность метода верифицирована процедурой полной компенсации восстановленного вектора поля.

4. Разработана и реализована универсальная методика создания сканирующих квантовых сенсоров путем прецизионной интеграции одиночных нано- и микрочастиц широкозонных полупроводников с кантилеверами коммерческого АСМ. Технологический маршрут для наночастиц $6H\text{-SiC}$ включает механическое измельчение монокристаллов, приготовление стабильной коллоидной суспензии и создание центров V_{Si} ионного облучения He^+ . Показано, что НРНТ-спекание детонационных наноалмазов без металлических катализаторов обеспечивает синтез алмазных микрокристаллов размером до 15 мкм с высокой концентрацией NV-центров при низком уровне внутренних напряжений ($2E = 12,2 \pm 0,2$ МГц).

5. Комплексная характеристика изготовленных гибридных АСМ-зондов методами КРС- и ФЛ-спектроскопии подтвердила сохранение кристаллической структуры и оптической активности спиновых центров после интеграции. Спектры КРС наночастиц $6H\text{-SiC}$, закрепленных на зонде, совпадают со спектрами исходного монокристалла; в спектрах ФЛ алмазных микрокристаллов на зонде наблюдаются характерные БФЛ NV^- при 637 нм. Работоспособность зондов на основе алмазных микрокристаллов подтверждена регистрацией ОДМР-сигнала в известном внешнем поле. Установлено, что для субмикронных частиц $6H\text{-SiC}$ размером менее 500 нм регистрация сигнала LAC на текущем этапе невозможна вследствие недостаточного числа активных центров и уширения линий из-за поверхностных дефектов, что определяет направления дальнейших исследований.

Все полученные в работе результаты являются новыми и направлены на решение актуальных задач квантовой сенсорики. Развитые методы и созданные сенсоры открывают перспективы для применения в диагностике магнитных наноструктур, получения пространственного распределения токов в интегральных схемах и регистрации биоманитных сигналов при комнатной температуре.

Список сокращений и условных обозначений

СКВИД – от англ. SQUID, superconducting quantum interference device — «сверхпроводящий квантовый интерферометр»

SERF – от англ. spin exchange relaxation-free — «свободный от спин-обменного уширения»

ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс

АСМ – атомно силовой микроскоп

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

SiC – карбид кремния

V_{Si} – вакансия кремния (от англ. Vacancy)

LAC – от англ. level anti-crossing — «антипересечение спиновых уровней»

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ДЭЯР – двойной электронно-ядерный резонанс

НРНТ – от англ. high pressure high temperature — «высокое давление, высокая температура»

КРС – комбинационное рассеяние света

ФЛ – фотолюминесценция

СВЧ – сверхвысокие частоты

УФ – ультрафиолет

РНП – расщепление в нулевом магнитном поле

БФЛ – бесфононная линия

ZFSDR – от англ. zero-field spin-dependent recombination — «спин-зависимая рекомбинация в нулевом магнитном поле»

ЭДМР – электрически детектируемый магнитный резонанс

RMSE – от англ. Root Mean Square Error — «среднеквадратичная невязка»

Благодарности

Выражаю глубокую признательность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Павлу Георгиевичу Баранову за постановку задачи, постоянное внимание к работе, ценные советы и глубокое понимание физических процессов. Искренне благодарю доктора физико-математических наук, профессора Александра Витальевича Анкудинова за неоценимую помощь в разработке методик интеграции наночастиц и всестороннюю поддержку на всех этапах исследования.

Особую благодарность выражаю доктору физико-математических наук, заведующему лабораторией микроволновой спектроскопии кристаллов Роману Андреевичу Бабунцу за неоценимую помощь — от освоения методов ОДМР до детального анализа сложных спектров. Его внимание к работе и готовность обсуждать тонкие вопросы во многом определили успех исследования. Выражаю искреннюю признательность кандидату физико-математических наук, заведующей молодежной лабораторией Юлии Александровне Успенской за организационную поддержку и помощь в решении административных вопросов.

Особую благодарность приношу моим коллегам — Максиму Викторовичу Учаеву и Игорю Павловичу Вейшторту — за помощь в экспериментах по векторной магнитометрии, совместное обсуждение результатов и дружескую поддержку. Я очень признателен всему коллективу лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе за помощь в экспериментах, полезные обсуждения и доброжелательную атмосферу.

Благодарю свою маму, Ценеву Светлану Геннадьевну, за поддержку и веру в меня на протяжении всех этих лет.

Наконец, выражаю сердечную благодарность своей супруге, Полине Викторовне Лихачевой, за терпение, понимание и моральную поддержку на протяжении всей работы над диссертацией.

Список публикаций по теме диссертации

Список статей:

- C1. **Лихачев, К. В.**, Бреев, И. Д., Кидалов, С. В., Баранов, П. Г., Нагалюк, С. С., Анкудинов, А. В., Анисимов, А. Н. Наночастицы 6H-SiC, интегрированные с атомно-силовым микроскопом для сканирующих квантовых сенсоров // Письма ЖЭТФ. – 2022. – Т. 116, № 11. – С. 810-815.
- C2. **Likhachev, K. V.**, Uchaev, M. V., Breev, I. Y. D., Ankudinov, A. V. E., Babunts, R. A., Baranov, P. G., Kidalov, S. V. ODMR active bright sintered detonation nanodiamonds obtained without irradiation // Semiconductors. – 2023. – V. 57, № 2. – P. 101–106.
- C3. **Лихачев К.В.**, Вейшторт И.П., Учаев М.В., Батуева А.В., Яковлева В.В., Гурин А.С., Бабунц Р.А., Баранов П. Г. Полностью оптическая сканирующая спектроскопия антипересечения электронных и ядерных спиновых уровней в кристалле 4H-SiC // Письма ЖЭТФ. – 2024. – Т. 119, № 2. – С. 82–88
- C4. **Likhachev K.V.**, Uchaev M.V., Veyshtort I.P., Batueva A.V., Gurin A.S., Babunts R.A., Baranov P.G. All-optical vector magnetometry based on fine and hyperfine interactions in spin-3/2 centers in silicon carbide // J. Appl. Phys. – 2025. – V. 137, № 1.
- C5. **Лихачев К.В.**, Учаев М.В., Логинова М.М., Вейшторт И.П., Бундакова А.П., Музафарова М.В., Гурин А.С., Бабунц Р.А., Баранов П. Г. Метод полностью оптической векторной магнитометрии по спектроскопии антипересечений уровней спиновых центров в 4H-SiC // Письма ЖЭТФ. – 2025. – Т. 122, № 5. – С. 306–313
- C6. **Лихачев К.В.**, Скоморохов А.М., Учаев М.В., Успенская Ю.А., Козловский В.В., Левинштейн М.Е., Елисеев И.А., Смирнов А.Н., Крамущенко Д.Д., Бабунц Р.А., Баранов П.Г. Локальная диагностика спиновых дефектов в облученных SiC-диодах Шоттки // Письма ЖЭТФ. – 2024. – Т. 120, № 5. – С. 367–373

Список зарегистрированных патентов:

- П1. Пат. 2829068 Российская Федерация. Способ оптического измерения векторного магнитного поля // Р.А. Бабунц, П.Г. Баранов, **К.В. Лихачев**, М.В. Учаев, А.В. Батуева, А.П. Бундакова, М.В. Музафарова. – № 2024113880; заявл. 21.05.2024; опубл. 23.10.2024.
- П2. Пат. 2830140 Российская Федерация. Способ оптического измерения векторного магнитного поля // Гурин А.С., Вейшторт И.П., **Лихачев К.В.**, Музафарова М.В., Бундакова А.П., Бабунц Р.А., Баранов П.Г. – № 2024115240; заявл. 03.06.2024; опубл. 13.11.2024.

Материалы конференций и тезисы докладов:

- Т1. **Лихачев К.В.**, Бреев И.Д., Нагалюк С.С., Анкудинов А.В., Анисимов А.Н., Изготовление и исследование квантовых сенсоров, совмещенных с атомно-силовым микроскопом, на основе вакансионных центров наночастиц 6H SiC // Сборник тезисов XV российской конференции по физике полупроводников (Россия, 3–7 октября) – Нижний Новгород, 2022. – С. 207.
- Т2. **Лихачев К.В.**, Бреев И.Д., Нагалюк С.С., Анкудинов А.В., Анисимов А.Н., Совмещенные с атомно-силовой микроскопией сенсоры магнитного поля на основе наночастиц 6H-SiC // Сборник тезисов международной молодежной конференции «Физика.СПб» (Россия, 17–21 октября) – Санкт-Петербург, 2022. – С. 246–247.
- Т3. **Лихачев К.В.**, Анкудинов А.В., Анисимов А.Н., Разработка сенсоров магнитного поля на основе наночастиц SiC гексагонального политипа, совмещенных с атомно-силовой микроскопией // Сборник тезисов Всероссийской научной молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Россия, 28 ноября – 2 декабря 2022) – Нижний Новгород, 2022. – С. 103.
- Т4. **Лихачев К.В.**, Бреев И.Д., Учаев М.В., Нагалюк С.С., Анкудинов А.В., Баранов П.Г., Квантовая магнитометрия для биологических применений на основе

- объемного кристалла 4H-SiC и нанокристаллов 6H-SiC, совмещенных с атомно-силовым микроскопом // Сборник тезисов пятой международной конференции со школой молодых ученых «Физика — наукам о жизни» Россия, 16–19 октября) – Санкт-Петербург, 2023. – С. 109.
- T5. Учаев М.В., **Лихачев К.В.**, Кидалов С.В., Исследование свойств ОДМР активных спеченных детонационных наноалмазов с NV-центрами, полученных без облучения и реализация магнитометрии на их основе // Сборник тезисов международной конференции «Физика.СПб» (Россия, 23–27 октября) – Санкт-Петербург, 2023. – С. 173–175.
- T6. **Likhachev K.V.**, Veyshtort I.P., Uchaev M.V., Batueva A.V., Yakovleva V.V., Gurin A.S., Babunts R.A., Baranov P.G. All-optical scanning spectroscopy of anticrossing of electron and nuclear spin levels in a SiC crystal of hexagonal polytype // Proceedings of 21th International School-Conference «Magnetic Resonance and Its Applications» (Russia, April 1–5) – Saint Petersburg, 2024. – P. 256–257.
- T7. **Лихачев К.В.**, Учаев М.В., Успенская Ю.А., Анкудинов А.В., Бабунц Р.А., Баранов П.Г. Полностью оптическая векторная магнитометрия для биологических применений на основе объемного кристалла 4H-SiC// Сборник тезисов пятой международной конференции со школой молодых ученых «Физика — наукам о жизни» Россия, 13–18 октября) – Санкт-Петербург, 2025. – С. 120.
- T8. **Лихачев К.В.**, Логинова М.М., Шилов Т.А., Учаев М.В., Успенская Ю.А., Бабунц Р.А., Баранов П.Г., Полностью оптическая векторная магнитометрия на основе сверхтонких взаимодействий в спиновых центрах $S = 3/2$ в 4H-SiC // Сборник тезисов XXX симпозиума «Нанопфизика и наноэлектроника» (Россия, 9–13 марта) – Нижний Новгород, 2026. – С. 491.

Список литературы

1. Körber R. и др. SQUIDs in biomagnetism: A roadmap towards improved healthcare // Superconductor Science and Technology. 2016. Т. 29, № 11. С. 113001.
2. Drung D. и др. Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2007. Т. 17, № 2.
3. Fagaly R. L. Superconducting quantum interference device instruments and applications // Review of Scientific Instruments. 2006. Т. 77, № 10.
4. Clarke J., Braginski A. I. The SQUID Handbook // The SQUID Handbook. 2005. Т. 1.
5. Zotev V. S. и др. Multi-channel SQUID system for MEG and ultra-low-field MRI // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2007. Т. 17, № 2.
6. Dang H. B., Maloof A. C., Romalis M. V. Ultrahigh sensitivity magnetic field and magnetization measurements with an atomic magnetometer // Appl. Phys. Lett. 2010. Т. 97, № 15.
7. Kominis I. K. и др. A subfemtotesla multichannel atomic magnetometer // Nature. 2003. Т. 422, № 6932.
8. Shah V. K., Wakai R. T. A compact, high performance atomic magnetometer for biomedical applications // Phys. Med. Biol. 2013. Т. 58, № 22.
9. Schröder T. и др. Quantum nanophotonics in diamond Invited // J. Opt. Soc. Am. B. Optica Publishing Group, 2016. Т. 33, № 4. С. B65–B83.
10. Doherty M. W. и др. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond // Physics Reports. 2013. Т. 528, № 1.
11. Rondin L. и др. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond // Reports on Progress in Physics. 2014. Т. 77, № 5.
12. Maletinsky P. и др. A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres // Nat. Nanotechnol. 2012. Т. 7, № 5.
13. Balasubramanian G. и др. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions // Nature. 2008. Т. 455, № 7213.

14. Maze J. R. и др. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond // *Nature*. 2008. Т. 455, № 7213.
15. Degen C. L. Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Т. 92, № 24.
16. Barry J. F. и др. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry // *Rev. Mod. Phys.* 2020. Т. 92, № 1.
17. Casady J. B., Johnson R. W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review // *Solid-State Electronics*. 1996. Т. 39, № 10.
18. Pensl G., Choyke W. J. Electrical and optical characterization of SiC // *Phys. B Phys. Condens. Matter*. 1993. Т. 185, № 1–4.
19. Sörman E. и др. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. Т. 61, № 4.
20. Orlinski S. B. и др. Silicon and carbon vacancies in neutron-irradiated SiC: A high-field electron paramagnetic resonance study // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2003. Т. 67, № 12.
21. Baranov P. G. и др. Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Т. 83, № 12.
22. Simin D. и др. All-optical dc nanotesla magnetometry using silicon vacancy fine structure in isotopically purified silicon carbide // *Phys. Rev. X*. 2016. Т. 6, № 3.
23. Soltamov V. A. и др. Electron nuclear interactions in spin-3/2 color centers in silicon carbide: A high-field pulse EPR and ENDOR study // *Phys. Rev. B*. 2021. Т. 104, № 12.
24. Sosnovsky D. V., Ivanov K. L. Level-crossing induced spin phenomena in SiC: A theoretical study // *Phys. Rev. B*. 2021. Т. 103, № 1.
25. Allred J. C. и др. High-sensitivity atomic magnetometer unaffected by spin-exchange relaxation // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Т. 89, № 13.
26. Budker D., Jackson Kimball D. F. . Optical magnetometry. Cambridge University Press, 2013. 412 с.

27. Gruber A. и др. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers // *Science* (80-.). 1997. Т. 276, № 5321.
28. Jelezko F. и др. Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Т. 92, № 7.
29. Nizovtsev A. P. и др. Quantum registers based on single NV + $n^{13}\text{C}$ centers in diamond: I. the spin hamiltonian method // *Opt. Spectrosc.* (English Transl. *Opt. i Spektrosk.* 2010. Т. 108, № 2.
30. Mironov V. P. и др. Peculiarities of nitrogen-vacancy centers' superluminescence in diamond under optical pumping at 532 nm // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2023. Т. 129, № 1.
31. Guo S. An Overview of NV Centers // *J. Appl. Math. Phys.* 2023. Т. 11, № 11.
32. Wickenbrock A. и др. Microwave-free magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Т. 109, № 5.
33. Lazda R. и др. Cross-relaxation studies with optically detected magnetic resonances in nitrogen-vacancy centers in diamond in external magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2021. Т. 103, № 13.
34. Jacques V. и др. Dynamic polarization of single nuclear spins by optical pumping of nitrogen-vacancy color centers in diamond at room temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Т. 102, № 5.
35. Epstein R. J. и др. Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond // *Nature Physics.* 2005. Т. 1, № 2.
36. Fischer R. и др. Bulk nuclear polarization enhanced at room temperature by optical pumping // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Т. 111, № 5.
37. Xie Y. и др. A hybrid magnetometer towards femtotesla sensitivity under ambient conditions // *Sci. Bull.* 2021. Т. 66, № 2.
38. Balasubramanian G. и др. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond // *Nat. Mater.* 2009. Т. 8, № 5.
39. Abobeih M. H. и др. Atomic-scale imaging of a 27-nuclear-spin cluster using a quantum sensor // *Nature.* 2019. Т. 576, № 7787.
40. Clevenson H. и др. Broadband magnetometry and temperature sensing with a

- light-trapping diamond waveguide // Nat. Phys. 2015. T. 11, № 5.
41. Maertz B. J. и др. Vector magnetic field microscopy using nitrogen vacancy centers in diamond // Appl. Phys. Lett. 2010. T. 96, № 9.
 42. Tetienne J. P. и др. Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: An application to qualitative all-optical magnetic imaging // New J. Phys. 2012. T. 14.
 43. Schirhagl R. и др. Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology // Annu. Rev. Phys. Chem. 2014. T. 65.
 44. Pelliccione M. и др. Scanned probe imaging of nanoscale magnetism at cryogenic temperatures with a single-spin quantum sensor // Nat. Nanotechnol. 2016. T. 11, № 8.
 45. Rugar D. и др. Proton magnetic resonance imaging using a nitrogen-vacancy spin sensor // Nat. Nanotechnol. 2015. T. 10, № 2.
 46. Häberle T. и др. Nanoscale nuclear magnetic imaging with chemical contrast // Nat. Nanotechnol. 2015. T. 10, № 2.
 47. Barry J. F. и др. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. T. 113, № 49.
 48. Le Sage D. и др. Optical magnetic imaging of living cells // Nature. 2013. T. 496, № 7446.
 49. Staudacher T. и др. Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a (5-nanometer)³ sample volume // Science (80-.). 2013. T. 339, № 6119.
 50. Lovchinsky I. и др. Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic // Science (80-.). 2016. T. 351, № 6275.
 51. Mzyk A., Sigaeva A., Schirhagl R. Relaxometry with Nitrogen Vacancy (NV) Centers in Diamond // Acc. Chem. Res. 2022. T. 55, № 24.
 52. Wolf T. и др. Subpicotesla diamond magnetometry // Phys. Rev. X. 2015. T. 5, № 4.
 53. Sangtawesin S. и др. Origins of Diamond Surface Noise Probed by Correlating Single-Spin Measurements with Surface Spectroscopy // Phys. Rev. X. 2019. T. 9,

№ 3.

54. Ramsdell L. S. Studies on silicon carbide // Am. Mineral. 1947. T. 32.
55. Baranov P. G. и др. Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures Basic and Advanced Applications. Vienna: Springer, 2017.
56. Nakashima S., Harima H. Raman investigation of SiC polytypes // Phys. Status Solidi Appl. Res. 1997. T. 162, № 1.
57. Shalygin V. A. и др. Optical access to folded transverse acoustic phonon doublet in 6H-SiC // J. Appl. Phys. 2021. T. 129, № 23.
58. Sörman E. и др. The neutral silicon vacancy in 6H and 4H SiC // Mater. Sci. Forum. 1998. T. 264–268, № PART 1.
59. Soltamov V. A. и др. Optically Addressable Silicon Vacancy-Related Spin Centers in Rhombic Silicon Carbide with High Breakdown Characteristics and ENDOR Evidence of Their Structure // Phys. Rev. Lett. 2015. T. 115, № 24.
60. Falk A. L. и др. Electrically and mechanically tunable electron spins in silicon carbide color centers // Phys. Rev. Lett. 2014. T. 112, № 18.
61. Wimbauer T. и др. Negatively charged Si vacancy in 4H SiC: A comparison between theory and experiment // Phys. Rev. B. 1997. T. 56, № 12.
62. Koehl W. F. и др. Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide // Nature. 2011. T. 479, № 7371.
63. Christle D. J. и др. Isolated electron spins in silicon carbide with millisecond coherence times // Nat. Mater. 2015. T. 14, № 2.
64. Nagy R. и др. Quantum Properties of Dichroic Silicon Vacancies in Silicon Carbide // Phys. Rev. Appl. 2018. T. 9, № 3.
65. Widmann M. и др. Coherent control of single spins in silicon carbide at room temperature // Nat. Mater. 2015. T. 14, № 2.
66. von Bardeleben H. J. и др. Vacancy defects in p-type 6H-SiC created by low-energy electron irradiation // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2000. T. 62, № 16.
67. Soltamov V. A. и др. Excitation and coherent control of spin qubit modes in silicon carbide at room temperature // Nat. Commun. 2019. T. 10, № 1.

68. Dong W., Doherty M. W., Economou S. E. Spin polarization through intersystem crossing in the silicon vacancy of silicon carbide // *Phys. Rev. B*. 2019. T. 99, № 18.
69. Carter S. G. и др. Spin coherence and echo modulation of the silicon vacancy in 4H-SiC at room temperature // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2015. T. 92, № 16.
70. Soltamov V. A. и др. Room temperature coherent spin alignment of silicon vacancies in 4H- and 6H-SiC // *Phys. Rev. Lett.* 2012. T. 108, № 22.
71. Seo H. и др. Quantum decoherence dynamics of divacancy spins in silicon carbide // *Nat. Commun.* 2016. T. 7.
72. Simin D. и др. Locking of electron spin coherence above 20 ms in natural silicon carbide // *Phys. Rev. B*. 2017. T. 95, № 16.
73. Castelletto S., Boretti A. Silicon carbide color centers for quantum applications // *JPhys Photonics*. 2020. T. 2, № 2.
74. Anderson C. P. и др. Five-second coherence of a single spin with single-shot readout in silicon carbide // *Sci. Adv.* 2022. T. 8, № 5.
75. Baranov P. G. и др. EPR identification of the triplet ground state and photoinduced population inversion for a Si-C divacancy in silicon carbide // *JETP Lett.* 2005. T. 82, № 7.
76. Davidsson J. и др. Identification of divacancy and silicon vacancy qubits in 6H-SiC // *Appl. Phys. Lett.* 2019. T. 114, № 11.
77. Wolfowicz G. и др. Vanadium spin qubits as telecom quantum emitters in silicon carbide // *Sci. Adv.* 2020. T. 6, № 18.
78. Zargaleh S. A. и др. Electron paramagnetic resonance tagged high-resolution excitation spectroscopy of NV-centers in 4H -SiC // *Phys. Rev. B*. 2018. T. 98, № 21.
79. Weber J. R. и др. Quantum computing with defects // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2010. T. 107, № 19.
80. Mu Z. и др. Coherent Manipulation with Resonant Excitation and Single Emitter Creation of Nitrogen Vacancy Centers in 4H Silicon Carbide // *Nano Lett.* 2020.

T. 20, № 8.

81. Awschalom D. D. и др. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins // Nature Photonics. 2018. Т. 12, № 9.
82. Park H. и др. Decoherence of nitrogen-vacancy spin ensembles in a nitrogen electron-nuclear spin bath in diamond // npj Quantum Inf. 2022. Т. 8, № 1.
83. Bauch E. и др. Decoherence of ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond // Phys. Rev. B. 2020. Т. 102, № 13.
84. Kraus H. и др. Magnetic field and temperature sensing with atomic-scale spin defects in silicon carbide // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2014. Т. 4.
85. Acosta V. M. и др. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond // Phys. Rev. Lett. 2010. Т. 104, № 7.
86. Simin D. и др. High-precision angle-resolved magnetometry with uniaxial quantum centers in silicon carbide // Phys. Rev. Appl. 2015. Т. 4, № 1.
87. Kraus H. и др. Magnetic field and temperature sensing with atomic-scale spin defects in silicon carbide // Sci. Rep. 2014. Т. 4.
88. Niethammer M. и др. Vector Magnetometry Using Silicon Vacancies in 4H -SiC under Ambient Conditions // Phys. Rev. Appl. 2016. Т. 6, № 3.
89. Quan W.-K. и др. Fiber-coupled silicon carbide divacancy magnetometer and thermometer // Opt. Express. 2023. Т. 31, № 10.
90. Stuermer P. A. и др. Demonstration Of A Quantum Magnetometer Chip Based On Proprietary And Scalable 4H-Silicon Carbide Technology // arXiv Prepr. arXiv2601.08945. 2026.
91. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2010. Т. 268, № 11–12.
92. Cochrane C. J., Lenahan P. M., Lelis A. J. Identification of a silicon vacancy as an important defect in 4H SiC metal oxide semiconducting field effect transistor using spin dependent recombination // Appl. Phys. Lett. 2012. Т. 100, № 2.
93. Acuña M. H. Space-based magnetometers // Review of Scientific Instruments. 2002. Т. 73, № 11.

94. Cochrane C. J. и др. Vectorized magnetometer for space applications using electrical readout of atomic scale defects in silicon carbide // Sci. Rep. 2016. Т. 6.
95. Spry D. J. и др. Prolonged 500 °C Demonstration of 4H-SiC JFET ICs With Two-Level Interconnect // IEEE Electron Device Lett. 2016. Т. 37, № 5.
96. Cochrane C. J., Lenahan P. M. Zero-field detection of spin dependent recombination with direct observation of electron nuclear hyperfine interactions in the absence of an oscillating electromagnetic field // J. Appl. Phys. 2012. Т. 112, № 12.
97. Mizuochi N. и др. Continuous-wave and pulsed EPR study of the negatively charged silicon vacancy with $S = 3/2$ and C_{3v} symmetry in n-type 4H-SiC // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2002. Т. 66, № 23.
98. Isoya J. и др. EPR identification of intrinsic defects in SiC // Physica Status Solidi (B) Basic Research. 2008. Т. 245, № 7.
99. Anisimov A. N. и др. Optical thermometry based on level anticrossing in silicon carbide // Sci. Rep. 2016. Т. 6.
100. Soykal O., Dev P., Economou S. E. Silicon vacancy center in 4H -SiC: Electronic structure and spin-photon interfaces // Phys. Rev. B. 2016. Т. 93, № 8.
101. Kidalov S. V. и др. Growth of diamond microcrystals by the oriented attachment mechanism at high pressure and high temperature // Tech. Phys. Lett. 2017. Т. 43, № 1.
102. Dideikin A. T. и др. Oriented-attachment growth of diamond single crystal from detonation nanodiamonds // Diam. Relat. Mater. 2017. Т. 75.
103. Praver S., Nemanich R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. Т. 362, № 1824.
104. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. Т. 53, № 3.
105. Babunts R. A. и др. Diagnostics Methods of Local Stresses/Strains in Diamond at Room Temperature Based on Optically Detected Magnetic Resonance of NV Defects // Tech. Phys. Lett. 2023. Т. 49, № 12.

106. Sasaki K. и др. Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond // *Rev. Sci. Instrum.* 2016. Т. 87, № 5.
107. Grachev V. G. Correct expression for the generalized spin Hamiltonian for a noncubic paramagnetic center // *Sov. J. Exp. Theor. Phys.* 1987. Т. 65, № 5. С. 1029.
108. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* 2006. Т. 178, № 1.
109. Anisimov A. N. и др. All-optical quantum thermometry based on spin-level cross-relaxation and multicenter entanglement under ambient conditions in SiC // *AIP Adv.* 2018. Т. 8, № 8.
110. Taylor J. M. и др. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution // *Nat. Phys.* 2008. Т. 4, № 10.
111. Huxter W. S. и др. Scanning gradiometry with a single spin quantum magnetometer // *Nat. Commun.* . 2022. Т. 13, № 1.
112. Garsi M. и др. Three-dimensional imaging of integrated-circuit activity using quantum defects in diamond // *Phys. Rev. Appl.* 2024. Т. 21, № 1.
113. Hall L. T. и др. High spatial and temporal resolution wide-field imaging of neuron activity using quantum NV-diamond // *Sci. Rep.* 2012. Т. 2.
114. Maitani S. и др. Inert structural transition in 4H and 6H SiC at high pressure and temperature: a Raman spectroscopy study // *J. Phys. Commun.* 2024. Т. 8, № 6.