

Наночастицы 6H-SiC, интегрированные с атомно-силовым микроскопом для сканирующих квантовых сенсоров

К. В. Лихачев, И. Д. Бреев, С. В. Кидалов, П. Г. Баранов, С. С. Нагальюк, А. В. Анкудинов, А. Н. Анисимов¹⁾

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 10 октября 2022 г.

После переработки 10 октября 2022 г.

Принята к публикации 18 октября 2022 г.

Мы изготовили квантовый датчик магнитного поля, используя вакансионные центры кремния в 6H-SiC на основе метода атомно-силовой микроскопии. Квантовая сенсорика происходит с помощью метода оптически детектируемого магнитного резонанса. Для реализации квантовой сканирующей микроскопии мы прикрепили одну наночастицу 6H-SiC на острие кантилевера. Изготовленные таким образом квантовые датчики охарактеризованы с помощью оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Их использование является более экономически целесообразным и позволяет использовать квантовые сканирующие микроскопы в физиологических условиях и проводящей среде.

DOI: 10.31857/S1234567822230112, EDN: menygx

I. Введение. Спиновые дефекты в полупроводниках широко используются для детектирования магнитного поля с нанометровым разрешением. Наиболее ярким примером являются азотно-вакансионные центры (NV) в алмазе, которые уже используются в промышленности для различных задач, включая визуализацию магнитных доменов [1] и визуализацию электрических токов [2]. Принцип регистрации магнитного поля основан на спектроскопии оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) и требует применения резонансных микроволновых (МВ) полей с одновременным измерением интенсивности фотолуминесценции. Алмазные зонды обычно изготавливаются вручную и устанавливаются на обычные кантилеверы атомно-силового микроскопа (АСМ), изготовленные из других материалов. Совсем недавно собственные дефекты в карбиде кремния (SiC) были предложены в качестве кандидатов для применения в регистрации магнитных полей по аналогии с азотно-вакансионными центрами (NV) в алмазе. SiC содержит спиновые центры (V_{Si}), в частности, кремниевые вакансии [3] и дивакансии [4], которые могут когерентно контролироваться при комнатной температуре [5, 6], обладают большим временем когерентности в диапазоне мс [7, 8], могут быть использованы в качестве источников одиночных фотонов [7, 9, 10] со спектрально узкой нуль-фононной линией [11, 12], и демонстрируют возможность интеграции в электронные и фотонные схемы [13–16]. Кроме того, эти спино-

вые центры в SiC позволяют проводить полностью оптическую магнитометрию без использования МВ (эффект антипересечения уровней) [17]. В частности, подход, свободный от МВ, позволяет проводить измерения в электропроводящих средах, таких как интегральные схемы (ИС) или биологические растворы, и избегать случайного возбуждения или нагрева МВ-излучением. Несмотря на очевидные преимущества, сканирующая магнитометрия без МВ на основе SiC до сих пор не была реализована. В этой статье мы демонстрируем использование наночастиц SiC с вакансионными спиновыми центрами в сочетании с коммерческими кантилеверами АСМ.

II. Методика экспериментов и образцы. Полный маршрут изготовления АСМ-зонда с одной наночастицей SiC на острие показан на рис. 1. Мы изготовили наночастицы из 2-дюймовой пластины 6H-SiC. Эта пластина была разрезана на куски размером 500×500 мкм перед измельчением, см. рис. 1а. Предварительная нарезка пластин на куски позволяет достичь высокого выхода наночастиц без дополнительного разделения на фракции. Размол частиц SiC проводился с использованием планетарной мельницы Pulverized 5. На первом этапе использовался стакан и шарики диоксида циркония диаметром 5–15 мм (сухой помол). На втором – использовались шарики диоксида циркония ZIRCONOX диаметром 0.4–2 мм в водной суспензии. Распределение наночастиц SiC по размерам было получено путем измерения динамического светорассеяния с помощью прибора Zetasizer ZS 3600. Распределение нанометровой фракции кристаллов 6H-SiC в коллоиде показано на

¹⁾e-mail: aan0100@gmail.com

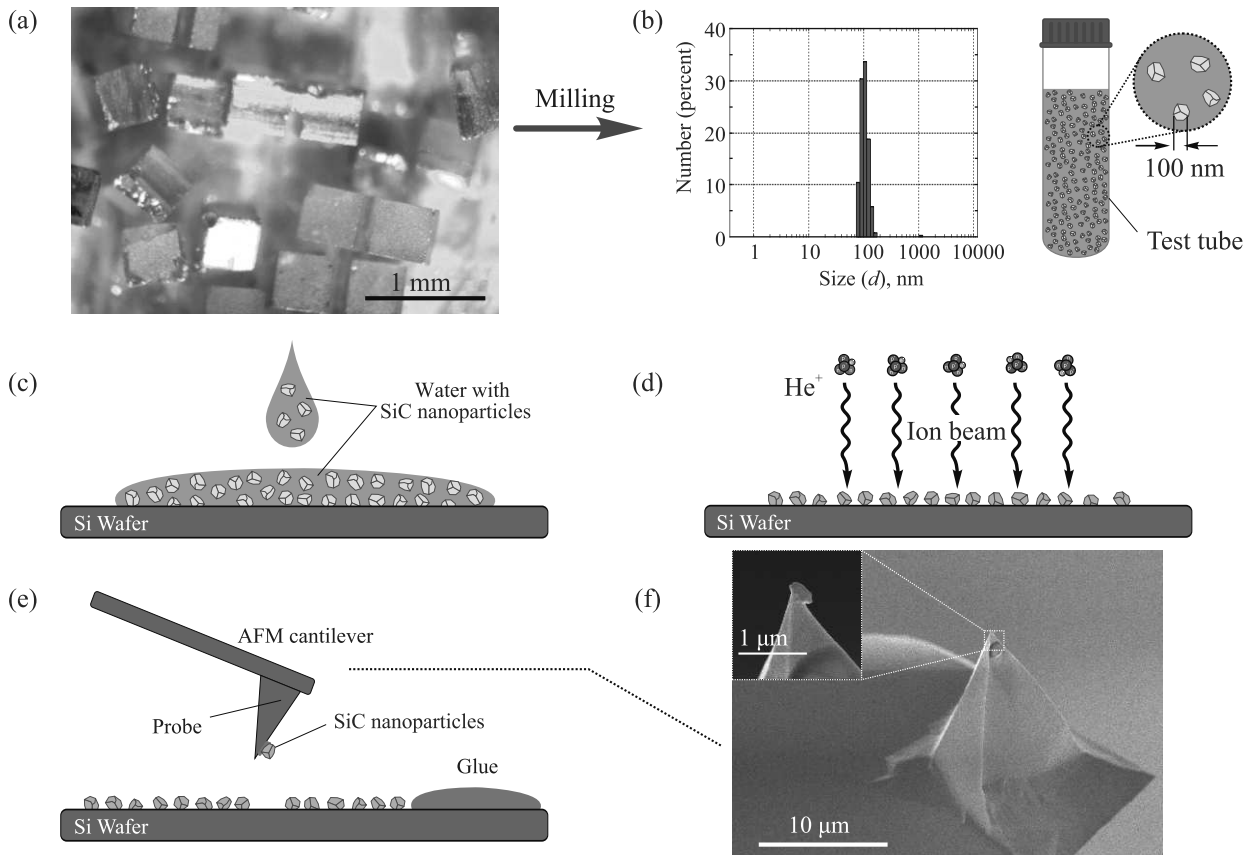


Рис. 1. (Цветной онлайн) Технологический маршрут изготовления АСМ-зонда с закрепленной на острие наночастицей SiC с V_{Si} . (a) – Оптическая фотография квадратных субмиллиметровых фрагментов монокристаллической пластины 6H-SiC, подготовленной для измельчения. (b) – Распределение наночастиц по размерам в коллоиде. (c) – Осаждение коллоидных частиц на подложку. (d) – Создание V_{Si} в наночастицах путем облучения ионами гелия. (e) – Захват одной наночастицы SiC с V_{Si} острием коммерческого АСМ-зонда. (f) – Контрольные СЭМ-изображения модифицированного АСМ-зонда

рис. 1b. Спиновые центры V_{Si} в наночастицах, созданных фокусированным ионным облучением (ионы He с энергией 10 кэВ и потоком $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), как схематично показано на рис. 1d. Одиночные наночастицы SiC с V_{Si} были захвачены на острие коммерческих АСМ-зондов в соответствии с оригинальной методикой, разработанной ранее для изготовления АСМ-зондов с субмикронной сферической частицей калиброванного радиуса кривизны [18], схематично показанной на рис. 1e. Наличие наночастиц SiC проверено на АСМ-зонде с помощью сканирующего конфокального микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Пример электронного микроскопического изображения АСМ-зонда с наночастицей SiC показан на рис. 1f.

Для проведения экспериментов по регистрации комбинационного рассеяния света с высоким пространственным разрешением использовался лазер с длиной волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью $P = 5 \text{ мВт}$.

Лазер фокусировался с помощью 100 \times объектива с числовой апертурой $NA = 0.7$ точной высокоскоростной сканирующей гальванометрической системой позиционирования зеркал XY. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с помощью прибора с зарядовой связью (ПЗС) с термоэлектрическим охлаждением и монохроматора, оснащенного решеткой со спектральным разрешением 2400 штрихов на миллиметр. Для регистрации спектров фотолюминесценции с центральной длиной волны 900 нм использовался монохроматор с лавинным фотодиодом (ЛФД) и счетчиком одиночных фотонов.

III. Эксперименты и результаты. Метод модификации кантилевера путем фиксации к его острию наночастиц SiC с V_{Si} состоит из двух этапов. Во-первых, наночастицы равномерно распределялись на плоской и твердой пластине Si так, чтобы они были изолированы друг от друга в среднем на расстояния, соответствующие дифракционному

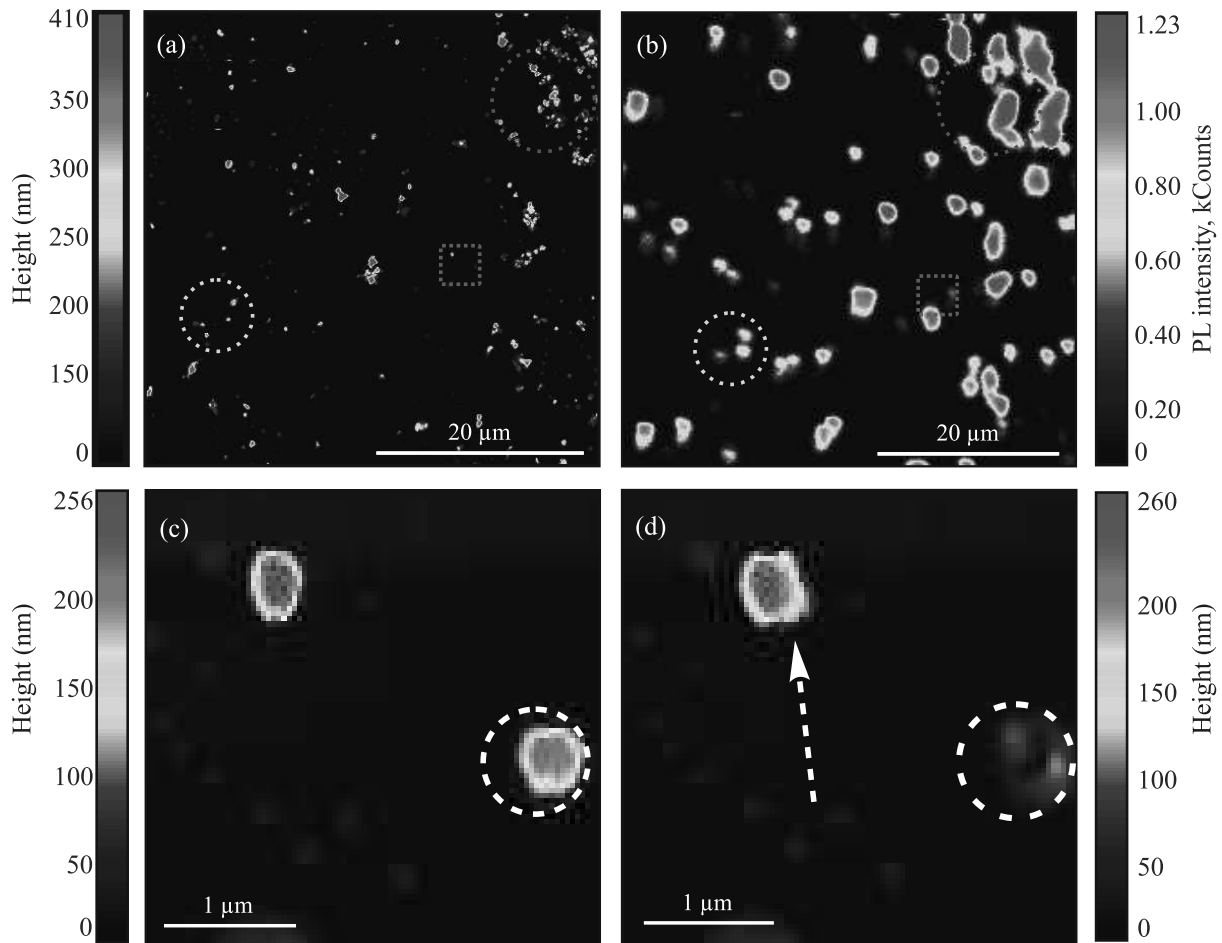


Рис. 2. (Цветной онлайн) Захват одиночной наночастицы 6H-SiC с V_{Si} на острие коммерческого АСМ-кантилевера. (а) – АСМ-топография участка Si пластины с облученными ионами гелия наночастицами 6H-SiC. (б) – Конфокальное изображение сигнала ФЛ (при 900 нм, с возбуждением 532 нм) того же участка. (с) – АСМ-изображение участка, внутри синего штрихового квадрата на (а) и (б), с выбранным объектом для захвата на зонд. (д) АСМ-изображение той же области после захвата объекта на зонд

пределу оптического микроскопа. Пример такого распределения показан на рис. 2а и б, где в области 50 на 50 мкм находятся отдельно стоящие наночастицы. Во-вторых, наночастицы должны удерживаться на подложке и выдерживать воздействие определенной пороговой силы. Эта сила не должна быть слишком высокой, чтобы оставалась возможность манипулировать частицами в контактном режиме, т.е. перемещать их вдоль подложки и захватывать на острие зонда. В условиях окружающей среды подложка поглощает атмосферную влагу, и наночастица может удерживаться на ней за счет капиллярных сил. Для захвата на зонд необходимо оторвать наночастицу от подложки. Для оценки силы сцепления наночастицы с подложкой (F_A) можно считать пропорциональной периметру наночастицы (P):

$$F_A = \sigma \cdot P, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение для поверхности вода-воздух. При $\sigma = 0.073$ Н/м и $P = 1$ мкм мы получаем $F_A = 100$ нН. Для успешного АСМ манипулирования выбранной наночастицей, см. рис. 2с и 2д, сила взаимодействия была установлена примерно на этом уровне. В полуконтактном режиме характерная пиковая сила взаимодействия АСМ-зонда с образцом (сила удара) составляет около 1 нН [19]. Поэтому манипуляции с АСМ проводились в контактном режиме, но результат манипуляций контролировался в полуконтактном режиме. Наночастица была прикреплена к зонду с помощью уретан-акрилового клея UV50, который затвердевает при облучении ультрафиолетовым светом. Контактный угол (α), измеренный с помощью АСМ, этого клея на кремниевой подложке составляет около 10 градусов. По известной величине α можно определить толщину клея. Считая, например, что капля клея на поверхности имеет

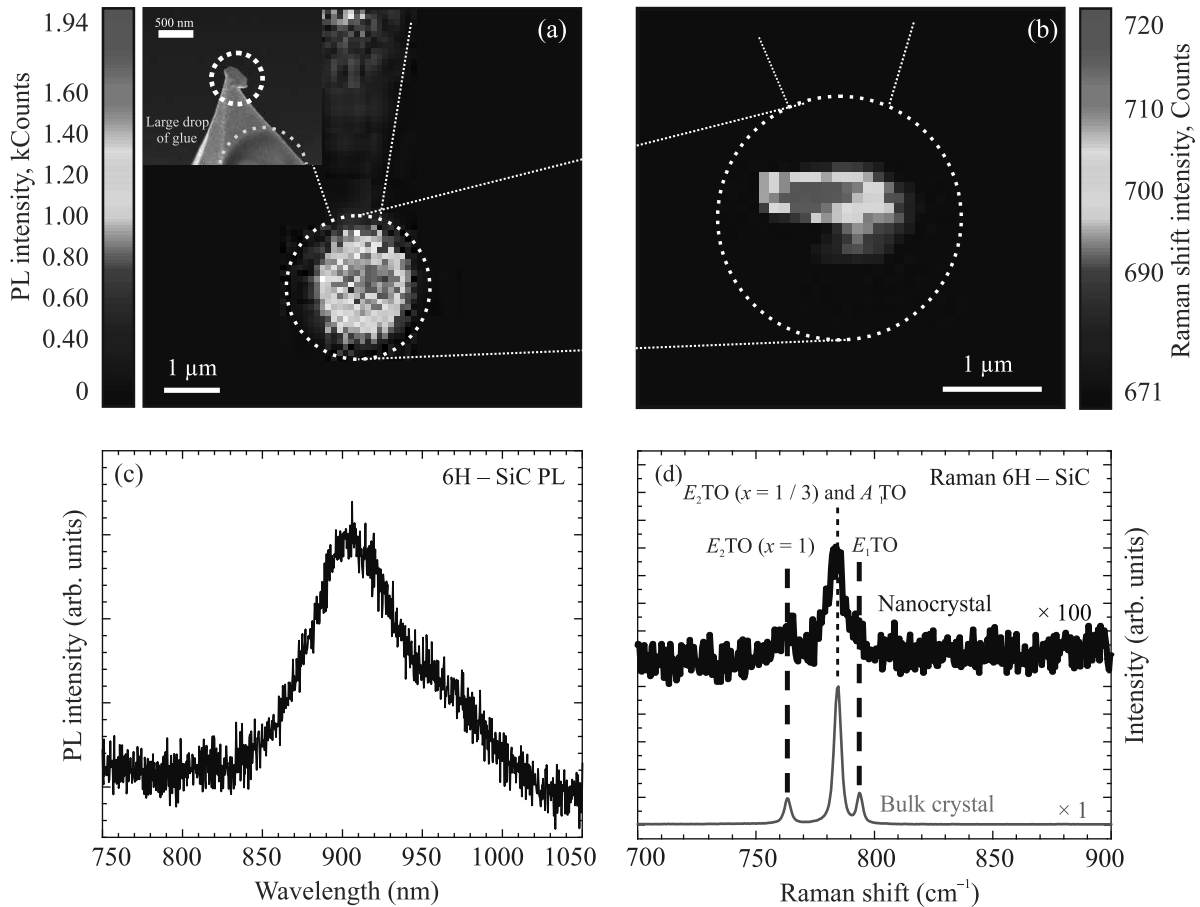


Рис. 3. (Цветной онлайн) Наночастица SiC на кончике АСМ-кантилевера NSG10. (а) – Конфокальное сканирующее изображение распределения ФЛ с АСМ кантилевера с наночастицей 6H-SiC. (б) – Конфокальное сканирующее изображение распределения комбинационного рассеяния света с АСМ кантилевера с наночастицей 6H-SiC. Белый пунктирный круг обозначает наночастицу 6H-SiC. На вставке (а) показано СЭМ-изображение АСМ-зонда с наночастицей 6H-SiC (вид сверху). Белый пунктирный круг обозначает наночастицу 6H-SiC. Желтая пунктирная линия указывает на большую каплю на кантилевере АСМ. (с) – Спектр ФЛ, полученный путем вычитания спектра ФЛ Si пластины из спектра ФЛ наночастицы 6H-SiC. (d) – Рамановский спектр наночастицы 6H-SiC, закрепленной на NSG10 (черный) и рамановский спектр объемного кристалла 6H-SiC (красный)

сферическую форму диаметром d , получаем выражение для ее высоты $h = d \cdot \tan(\alpha/2)/2$. В частности, для $h = 4.4$ мкм получаем $d = 100$ мкм. Вязкость клея ($6.5 \text{ Па} \cdot \text{с}$) такова, что в полуконтактном режиме визуализируется рельеф поверхности капли, а в контактном режиме АСМ-зонд проникает внутрь капли. Клей обычно наносится в микроскопических количествах, что видно на рис. 3а со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). После погружения кончика зонда, высота которого превышает высоту капли с $d = 100$ мкм, в каплю клея, клей не достигает кантилевера, сохраняя работоспособность АСМ-зонда. На самом конце также имеются наноследы UV50, которые используются для фиксации наночастицы. Подтверждение захвата наночастицы зондом может быть немедленно визуализировано путем по-

вторного сканирования области контакта, как показано на рис. 3d.

После прикрепления наночастицы к острию зонда мы провели систематический анализ с помощью конфокальной фотолуминесценции (ФЛ) и сканирующей спектроскопии комбинационного рассеяния света, как показано на рис. 3. Рисунок 3а показывает пространственное распределение ФЛ V_{Si} . Пунктирными линиями показана область, соответствующая самому высокому сигналу ФЛ, что подтверждает успешное прикрепление наночастицы 6H-SiC к зонду. Кристаллическое качество и политип 6H подтверждены конфокальным распределением комбинационного рассеяния света, как показано на рис. 3б. Вставка на рис. 3а дополнительно показывает изображение наночастицы на зонде, полученное с помо-

пью СЭМ. Соответствующие спектры ФЛ и комбинационного рассеяния света, зарегистрированные с наночастицы, прикрепленной к АСМ-зонду, показаны на рис. 3с и d соответственно. Для сравнения, на рис. 3d показаны спектры комбинационного рассеяния света объемного кристалла 6Н-SiC и наночастицы 6Н-SiC, прикрепленной к кончику кантилевера. В спектре комбинационного рассеяния света наблюдаются три фоновые моды: E_2 ТО ($x = 1$), E_2 ТО ($x = 1/3$), A_1 ТО ($x = 0$) и E_1 ТО ($x = 0$), где A_1 , E_1 и E_2 – симметрии фоновых мод в обозначениях Малликена, ТО – поперечный оптический тип фонона, а x – приведенный волновой вектор фоновых мод в основной зоне Бриллюэна. Соответствующие фоновые моды показаны для каждого рамановского пика [20]. Рамановские спектры для нанокристалла 6Н-SiC и объемного кристалла были получены при времени накопления 10 и 250 с соответственно.

IV. Заключение. В заключении отметим, что был разработан протокол изготовления квантовых датчиков, совместимый с современными сканирующими микроскопами. Для этого были изготовлены наночастицы с V_{Si} . Такие наночастицы были охарактеризованы и успешно прикреплены к АСМ-зондам. Наличие V_{Si} определено по их характерной ФЛ, а также по тому, что наночастицы находятся в своей исходной политипной модификации, что подтверждается спектрами комбинационного рассеяния света. В этом случае одиночная наночастица на кончике зонда должна обладать магнитометрическими свойствами объемного кристалла.

Коммерческие квантовые микроскопы основаны на NV-центрах в алмазе [21]. Мы предлагаем альтернативный квантовый магнитометр, который может расширить область применения, включая исследование оптически прозрачных сред, которое еще не было реализовано. Расширение области применения обусловлено отсутствием необходимости дополнительных радиочастотных манипуляций, как это реализовано в зондах на основе NV-центров [22], и ФЛ V_{Si} в области 900 нм, прозрачной для большинства биологических материалов.

В данной статье мы сосредоточились на наночастицах 6Н-SiC, поскольку они имеют 2 типа центров, излучающих в ортогональных направлениях [23], а ОДМР сигнал смещен на 100 МГц. В связи с этим данный квантовый датчик должен успешно работать при произвольной ориентации наночастицы на АСМ-зонде. В то же время, наночастицы и зонды могут быть изготовлены полностью из пластин SiC в промышленных масштабах, и, возможно, в будущем та-

кие зонды могут быть успешно установлены вместо стандартных АСМ-зондов с наночастицами SiC.

Авторы выражают благодарность Астахову Георгию за обсуждение статьи. Авторы выражают благодарность Институту физики ионных пучков и исследования материалов в центре Гельмгольца Дрезден-Россендорф за облучение образцов ионами He в 2021 году.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 20-52-76010.

А. Н. Анисимов благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за финансовую поддержку данной работы (Стипендия # СП-2179.2021.5).

1. Q.-C. Sun, T. Song, E. Anderson, A. Brunner, J. Förster, T. Shalomayeva, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Gräfe, R. Stöhr, X. Xu, and J. Wrachtrup, *Nature Commun.* **12**, 1989 (2021); 10.1038/s41467-021-22239-4.
2. A. Nowodzinski, M. Chipaux, L. Toraille, V. Jacques, J.-F. Roch, and T. Debuisschert, *Microelectronics Reliability* **55**(9–10), 1549 (2015).
3. H. Kraus, V. A. Soltamov, D. Riedel, S. Väh, F. Fuchs, A. Sperlich, P. G. Baranov, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, *Nature Phys.* **10**, 157 (2014).
4. A. L. Falk, B. B. Buckley, G. Calusine, W. F. Koehl, V. V. Dobrovitski, A. Politi, C. A. Zorman, P. X. L. Feng, and D. D. Awschalom, *Nat. Commun.* **4**, 1819 (2013).
5. W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, and D. D. Awschalom, *Nature* **479**, 84 (2011).
6. V. A. Soltamov, C. Kasper, A. V. Poshakinskiy, A. N. Anisimov, E. N. Mokhov, A. Sperlich, S. A. Tarasenko, P. G. Baranov, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov, *Nat. Commun.* **10**, 1678 (2019).
7. D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. U. Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom, *Nature Mater.* **14**, 160 (2015).
8. D. Simin, H. Kraus, A. Sperlich, T. Ohshima, G. V. Astakhov, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **95**, 161201(R) (2017).
9. M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler et al. (Collaboration), *Nature Mater.* **14**, 164 (2015).
10. F. Fuchs, B. Stender, M. Trupke, D. Simin, J. Pflaum, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, *Nature Commun.* **6**, 7578 (2015).
11. D. J. Christle, P. V. Klimov, C. F. de las Casas, K. Szász, V. Ivády, V. Jokubavicius, J. U. Hassan, M. Mikael Syväjärvi, W. F. Koehl, T. Ohshima, N. T. Son, E. Janzén, Á. Gali, and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. X* **7**, 021046 (2017).

12. N. Morioka, C. Babin, R. Nagy et al. (Collaboration), *Commun.* **11**, 507 (2020).
13. F. Fuchs, V.A. Soltamov, S. V  th, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, G.V. Astakhov, and V. Dyakonov, *Sci. Rep.* **3**, 1637 (2013).
14. C.P. Anderson, A. Bourassa, K.C. Miao, G. Wolfowicz, P.J. Mintun, A.L. Crook, H. Abe, J.U. Hassan, N.T. Son, T. Ohshima, and D.D. Awschalom, *Science* **366**, 1225 (2019).
15. D.M. Lukin, C. Dory, M.A. Guidry, K.Y. Yang, S.D. Mishra, R. Trivedi, M. Radulaski, S. Sun, D. Verduyck, G.H. Ahn, and J. Vučkovi  , *Nature Photon.* **14**, 330 (2020).
16. M. Niethammer, M. Widmann, T. Rendler, N. Morioka, Y.-C. Chen, R. St  hr, J.U. Hassan, S. Onoda, T. Ohshima, S.-Y. Lee, A. Mukherjee, J. Isoya, N.T. Son, and J. Wrachtrup, *Nature Commun.* **10**, 1 (2019).
17. D. Simin, V.A. Soltamov, A.V. Poshakinskiy, A.N. Anisimov, R.A. Babunts, D.O. Tolmachev, E.N. Mokhov, M. Trupke, S.A. Tarasenko, A. Sperlich, P.G. Baranov, V. Dyakonov, and G.V. Astakhov, *Phys. Rev. X* **6**, 031014 (2016).
18. А.В. Анкудинов, В.А. Быков, И.А. Няпшаев, А.Б. Шубин, О.В. Сафронова, *Способ изготовления коллоидного зондового датчика для атомно-силового микроскопа*, Патент #2010 134 186 Российская Федерация: заявл. 17.08.2010: опубликовано 27.02.2012.
19. B.O. Shcherbin, A.V. Ankudinov, A.V. Kiyuts, and O.S. Loboda, *Phys. Solid State* **57**, 531 (2014); <https://doi.org/10.1134/S1063783414030299>.
20. S. Nakashima and H. Harima, *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 39 (1997).
21. P. Maletinsky, S. Hong, M.S. Grinolds, B. Hausmann, M.D. Lukin, R.L. Walsworth, M. Loncar, and A. Yacoby, *Nature Nanotech.* **7**(5), 320–324 (2012); doi:10.1038/nnano.2012.50.
22. E. Schaefer-Nolte, F. Reinhard, M. Ternes, J. Wrachtrup, and K. Kern, *Rev. Sci. Instrum.* **85**(1), 013701 (2014); doi: 10.1063/1.4858835; PMID: 24517769.
23. I.D. Breev, Z. Shang, A.V. Poshakinskiy, H. Singh, Y. Berenc  n, M. Hollenbach, S.S. Nagalyuk, E.N. Mokhov, R.A. Babunts, P.G. Baranov, D. Suter, S.A. Tarasenko, G.V. Astakhov, and A.N. Anisimov, *npj Quantum Inf.* **8**, 23 (2022); 10.1038/s41534-022-00534-2.