

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

на правах рукописи

Бабунц Роман Андреевич



**ЭПР И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В
ШИРОКОЗОННЫХ МАТЕРИАЛАХ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ**

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Физико-Техническом институте им. А.Ф. Иоффе.

Научный руководитель –

доктор физико-математических наук, профессор

Баранов П.Г.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

Баграев Н.Т.,

(Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе)

кандидат физико-математических наук, доцент

Ильин В.А.

(Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет)

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет, кафедра экспериментальной физики.

Защита диссертации состоится “18” июня 2009г. в 15 часов на заседании
Диссертационного Совета Д 002.205.01 Физико-Технического института им.
А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

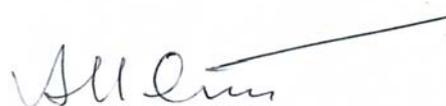
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-Технического
института им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан “18” мая 2009г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 002.205.01

кандидат физико-математических наук



Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов исследования микроструктуры дефектов и возбуждений в конденсированных средах. Использование этого метода совместно с оптическими исследованиями позволяет связать оптические свойства системы со спектрами ЭПР и таким образом провести идентификацию оптических характеристик.

Эрбий занимает особое место в современной оптоэлектронике, поскольку излучение между уровнями ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Er^{3+} , соответствующее длине волны 1.54 мкм, попадает в полосу прозрачности оптоволоконной оптики. Температурное тушение ИК люминесценции эрбия уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны полупроводника, поэтому карбид кремния (SiC), является перспективным материалом для получения эффективной высокотемпературной люминесценции Er^{3+} . Активированные эрбием диэлектрические тонкие пленки Al_2O_3 являются перспективными системами при создании плоских оптических усилителей или лазеров, которые могут быть интегрированы с другими устройствами на одном и том же чипе.

В последнее время получили широкое распространение исследования систем пониженной размерности. Ориентированные микро- и нанокристаллы AgCl в кристаллической матрице KCl , являются идеальными модельными объектами для исследования самоорганизованного роста полупроводниковых систем в матрице ионного кристалла и исследования размерных эффектов в непрямозонных полупроводниковых нанокристаллах.

Для исследования низкоразмерных систем необходима высокая чувствительность. Метод оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) позволяет органично объединить информативность метода ЭПР с чувствительностью и пространственной селективностью оптических методов. Другой возможностью увеличения чувствительности ЭПР является повышение

рабочей частоты. Развитие высокочастотных методов магнитного резонанса является магистральным направлением современной радиоспектроскопии.

Цели настоящей работы

1. Проведение совместных исследований методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов Er^{3+} в объемных кристаллах карбида кремния 6H-SiC. Исследование температурных свойств люминесценции в области 1.54 мкм.
2. Изучение ЭПР ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Исследование методом ОДМР кристаллов KCl, выращенных с примесью серебра с целью доказательства образования микро- и нанокристаллов AgCl, встроенных в решетку KCl в результате самоорганизованного роста.
4. Разработка современного спектрометра ОДМР/ЭПР 3-мм диапазона (94 ГГц) и его использование для исследования полупроводниковых кристаллов и наноструктур на их основе.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. В объемных кристаллах 6H-SiC:Er методом ЭПР установлена структура центров Er^{3+} . Впервые исследована температурная зависимость люминесценции и предложен механизм возбуждения люминесценции.

2. Впервые наблюдались сигналы ЭПР ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из величины среднего g фактора сделан вывод о том, что ионы эрбия замещают алюминий в решетке Al_2O_3 .

3. Методом ОДМР впервые однозначно доказано образование в результате самоорганизованного роста микро- и нанокристаллов AgCl, встроенных в решетку KCl и сохраняющих ориентацию кристаллической матрицы.

4. Разработан и построен макет современного ЭПР/ОДМР спектрометра 3 мм диапазона. Впервые зарегистрированы спектры ОДМР и оптически детектируемого циклотронного резонанса (ОДЦР) в 3 мм диапазоне с использованием квазиоптического микроволнового тракта.

Положения, выносимые на защиту:

1. В монокристаллах карбида кремния 6H-SiC наблюдается высокотемпературная инфракрасная люминесценция ионов Er^{3+} в области 1.54 мкм, коррелирующая со спектрами ЭПР. Возгорание люминесценции связано с захватом носителей на донорные уровни азота, а тушение с высвобождением носителей с уровней, связанных с эрбием.
2. Наблюдаются спектры ЭПР ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Средняя величина g -тензора $\langle g \rangle = 6.82$ соответствует состоянию Γ_7 в кубическом поле. В кристалле корунда Er^{3+} замещает алюминий, сохраняя при этом локальную симметрию иона Al^{3+} .
3. В кристаллах KCl, выращенных с примесью 2 - 3 % серебра, в результате самоорганизованного роста образуются микро- и нанокристаллы AgCl, встроенные в решетку KCl и сохраняющие ориентацию кристаллической матрицы.
4. Разработан и построен макет современного спектрометра ЭПР/ОДМР, работающий в диапазоне 94 ГГц. Разработана схема контроллера для управления спектрометром.
5. Применение высокочастотного ЭПР/ОДМР спектрометра позволило повысить чувствительность и спектральное разрешение, и идентифицировать рекомбинирующие центры в облученных ионных кристаллах и нанокристаллах ZnO.

Практическая ценность.

Результаты диссертационной работы по совместному исследованию оптических и парамагнитных свойств широкозонных материалов на основе SiC и Al_2O_3 с примесью эрбия являются новыми и вносят существенный вклад в исследования систем, излучающих в области прозрачности волоконной оптики и перспективных для применений в оптоэлектронике.

В последнее время получили широкое распространение исследования систем пониженной размерности. Ориентированные нанокристаллы

галогенидов серебра, образующиеся в результате самоорганизованного роста в матрице ионных щелочно-галогидных кристаллов, являются полезными модельными объектами для исследования эффектов конфинмента в системах ориентированных нанокристаллов методами радиоспектроскопии.

Одним из магистральных направлений современной радиоспектроскопии является использование высоких частот в ЭПР и ОДМР, позволяющих существенно повысить как чувствительность, так и спектральное разрешение. Поэтому разработка методов и аппаратуры для исследования ЭПР и ОДМР в 3-мм диапазоне (94 ГГц) значительно расширяет возможности этих методов для исследования и диагностики наноструктур и развития нанотехнологий.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: 10th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with transition and rare-earth metal ions, St.Petersburg, 1995; 8th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, 2000; 9th Int. Conf. "Physics of Dielectric", "Dielectric-2000", St.Petersburg, 2000; XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Kazan, 2001; XI семинар-совещание "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", Краснодар 2005; XI конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", Краснодар 2006; 11-й Международный СЕМИНАР – ЯРМАРКА "РОССИЙСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИНДУСТРИИ" - "Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине" Санкт-Петербург, 2007 г.; 16th Int. Symp. Nanostructures- Physics and Technology, Vladivostok 2008; EUROMAR Magnetic Resonance Conference, St. Petersburg, 2008.

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 14 печатных работах. Перечень работ приведен в конце автореферата.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 74 наименования. Объем диссертации составляет 91 страницу, в том числе 21 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели работы, указана научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет обзор литературы. В первом параграфе представлен обзор исследований методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов эрбия в полупроводниках и диэлектриках, перспективных для использования в оптоэлектронике.

Исследованиям люминесцентных свойств РЗ элементов в системах A_3B_5 и кремнии посвящено большое число работ (см. [1] и ссылки в этой работе.) Применение этих материалов для создания оптоэлектронных приборов ограничено низким квантовым выходом люминесценции при комнатной температуре. Впервые люминесценция ионов Er^{3+} в области 1.54 мкм в SiC наблюдалась в ионно-имплантированных слоях [2]. Проблема введения ионов Er^{3+} в объемные кристаллы SiC в процессе выращивания была решена в работах [3,4]. Недавно появилась работа, в которой были обнаружены оптическими методами ионы Er^3 в поликристаллическом корунде [5].

Второй параграф посвящен описанию метода ОДМР и его использования для исследования наноструктур. Многочисленные работы в области ОДМР, были выполнены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, где впервые были зарегистрированы магнитный резонанс по туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции [6], а также оптически детектированный циклотронный резонанс (ОДЦР) [7]. Была успешно развита радиоспектроскопия низкоразмерных структур [8]. Исследованиям микро- и нанокристаллов, встроенных в кристаллическую матрицу щелочногалоидного кристалла в

результате самоорганизованного роста посвящен третий параграф. В четвертом параграфе кратко описан метод ОДЦР. Развитие высокочастотных методов ЭПР, ОДМР и ОДЦР рассмотрено в пятом параграфе обзора.

Вторая глава посвящена описанию методики эксперимента. Представлены блок-схемы спектрометров ОДМР и ЭПР 9 и 35 ГГц и описаны методы выращивания исследованных кристаллов. Объемные кристаллы 6H-SiC выращивались сублимационным сэндвич-методом в вакууме при температурах 1850-1900⁰С и были легированы эрбием в процессе роста. Поликристаллы, α -Al₂O₃ активированные ионами эрбия с концентрацией 1 вес.%, были синтезированы Р.И. Захарченя по золь-гель технологии с использованием алкокси-метода, в котором исходными веществами были алкоксиды алюминия – Al(OR)₃. Кристаллы KCl:AgCl (2 мол. % AgCl в расплаве) выращивались методом Стокбаргера. Микро- и нанокристаллы AgCl создавались в процессе самоорганизованного роста. Нанокристаллы оксида цинка с примесью алюминия были получены методами коллоидной химии. Образцы представляли собой сухой порошок нанокристаллов ZnO размером порядка 5 нм, покрытые одним-двумя монослоями Zn(OH)₂ [9].

Третья глава посвящена исследованию ионов эрбия в кристаллах карбида

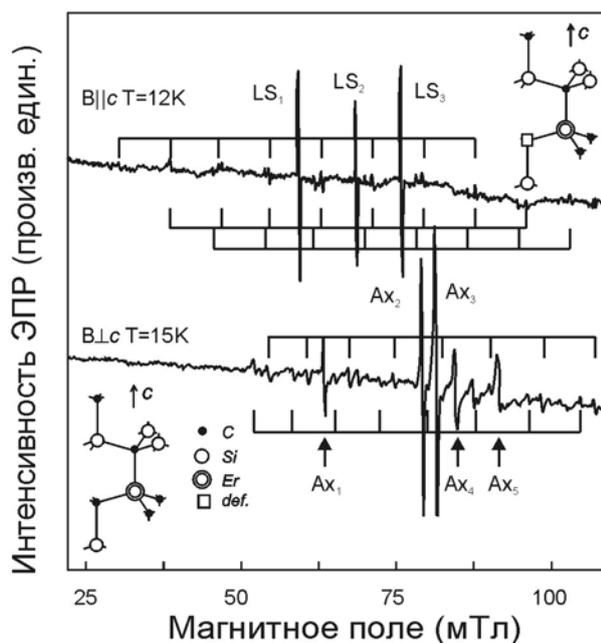


Рис.1. Спектры ЭПР в 6H-SiC:Er

кремния и корунда. На Рис. 1 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в X диапазоне (9.3 ГГц) в кристалле 6H-SiC:Er в ориентациях B||c и B⊥c. Наблюдались спектры двух типов центров. К первому типу относятся семь аксиальных центров с осью симметрии вдоль гексагонального направления кристалла (ось c). Ко второму типу относятся три низкосимметричных центра, спектры ЭПР которых характеризуются

орторомбической симметрией.

Все спектры ЭПР могут быть описаны спиновым гамильтонианом

$$H = \mu_B B \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I, \quad (1)$$

где первый член представляет собой зеемановское взаимодействие, второй член описывает сверхтонкое (СТ) взаимодействие, μ_B - магнетон Бора, g - g -тензор, A - тензор сверхтонкого взаимодействия. $S=1/2$, $I=0$ для четных изотопов эрбия и $I=7/2$ для ^{167}Er (естественное содержание 22.8 %). Наблюдение сверхтонкой структуры для трех центров эрбия орторомбической симметрии и двух центров с аксиальной симметрией показало, что спектры ЭПР принадлежат одиночным ионам Er^{3+} . На основании сравнения ионных радиусов был сделан вывод, что Er^{3+} занимает позиции кремния в SiC. Возможные

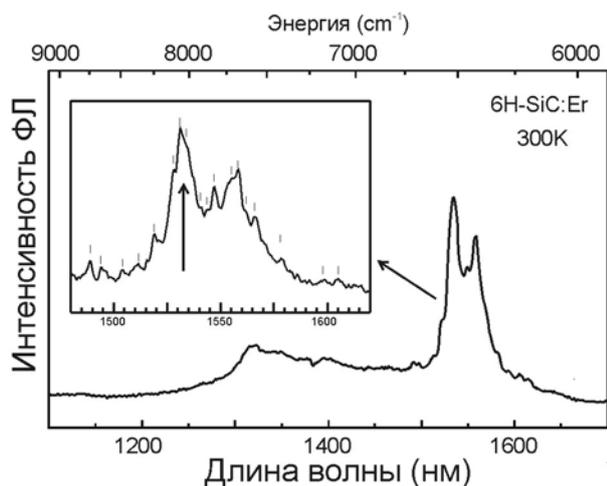


Рис.2. Спектр ФЛ в 6H-SiC:Er

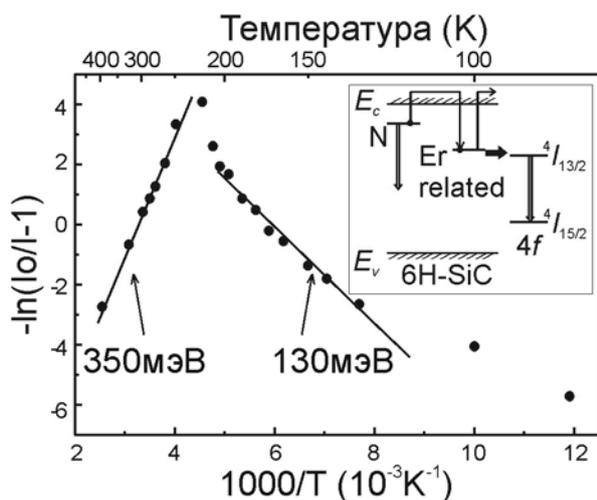


Рис.3. Температурная зависимость ФЛ и схема энергетических уровней

структуры орторомбических и аксиальных центров, связанных с ионами Er^{3+} показаны на Рис. 1.

В этих же кристаллах была обнаружена люминесценция в области 1.54 мкм, соответствующая переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ внутри $4f$ -оболочки Er^{3+} . На Рис. 2 приведен спектр фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К. ФЛ возбуждалась видимым светом 400-650 нм. При повышении температуры от 77 К интенсивность люминесценции эрбия сначала быстро растет и достигает максимума примерно при 240 К, затем падает и при 300 К составляет примерно 50% от максимальной. ФЛ уверенно регистрируется до ~400 К. Температурное возгорание и тушение интенсивности ФЛ эрбия могут быть

описаны известной формулой: $I = \frac{I_0}{1 + A \exp(-\frac{E_A}{kT})}$ (2), где E_A - энергия активации

процесса, I_0 - интенсивность люминесценции в отсутствие тушения (при ~ 240 К). A - постоянная величина, зависящая от вероятности излучательной рекомбинации. Произведенная оценка энергии активации E_A возгорания и тушения люминесценции Er^{3+} дала величины $E_A \approx 130 \pm 20$ мэВ и $E_A \approx 350 \pm 20$ мэВ, соответственно.

Предложен механизм возбуждения люминесценции Er^{3+} , который заключается в переносе энергии от электронно-дырочной пары к иону. Такой механизм может быть эффективным, если в запрещенной зоне полупроводника имеется уровень, связанный с эрбием. На вставке Рис. 3 представлена возможная схема энергетических уровней в кристалле 6Н-SiC:Er. При низкой температуре более эффективно происходит захват носителей на донорные уровни азота (130 мэВ) с последующей рекомбинацией. При повышении температуры электроны термически освобождаются с донорных уровней и перезахватываются на более глубокие уровни, связанные с эрбием, с последующим переносом энергии на $4f$ -оболочку иона Er^{3+} . Тушение люминесценции эрбия при высокой температуре происходит из-за высвобождения носителей с уровней, связанных с эрбием (глубина уровня 350 мэВ) и последующей безызлучательной рекомбинацией.

В работе также были исследованы образцы поликристаллического корунда

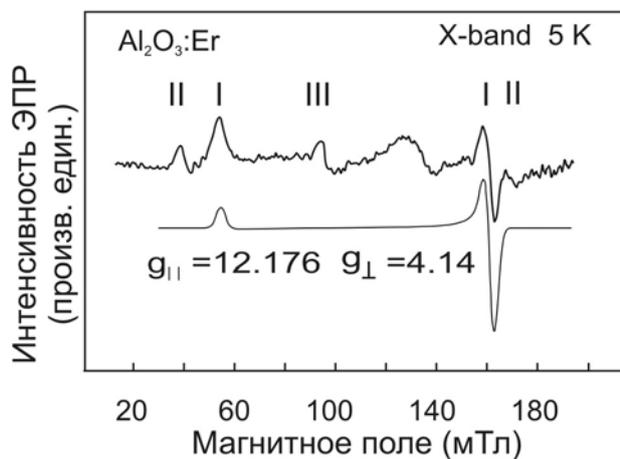


Рис.4. Спектры ЭПР в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Er}$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированного ионами Er^{3+} . На Рис. 4 показан спектр ЭПР, зарегистрированный в образце поликристаллического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ на частоте 9.3 ГГц при $T = 5$ К. Две пары линий, обозначенные цифрами I и II принадлежат аксиальным центрам с эффективными спинами $S=1/2$ и сильно

анизотропными g -факторами, усредненными в поликристаллическом образце по всем ориентациям.

В нижней части рисунка показан симулированный спектр ЭПР для аксиального центра I, с g -фактором $g_{\parallel} = 12.176$ и $g_{\perp} = 4.14$, который был получен путем усреднения по всем ориентациям кристалла.

Сделать вывод об основном состоянии иона Er^{3+} и его положении в решетке Al_2O_3 позволяет величина среднего g -фактора $\langle g \rangle$. Величина $\langle g \rangle = 6.82$ сигнала I соответствует изотропному g -фактору состояния Γ_7 для ионов Er^{3+} в кубическом окружении. Аксиальная симметрия спектра ЭПР показывает, что ион Er^{3+} находится в аксиальном кристаллическом поле, направление которого совпадает с осью третьего порядка корунда Al_2O_3 и соответствует локальной симметрии C_3 для искаженного октаэдра, в котором располагается ион Al^{3+} . Таким образом, ион Er^{3+} входит в Al_2O_3 замещающим образом.

Величина среднего g -фактора менее интенсивного сигнала II ($\langle g \rangle = 8.35$) свидетельствует о присутствии неконтролируемой примеси. При температуре ниже 10 К наблюдается также изотропный сигнал ЭПР (линия III), g -фактор которого $g \cong 6.85$ соответствует состоянию Γ_7 ионов Er^{3+} в кубическом окружении. Возможно, этот сигнал принадлежит ионам Er^{3+} в междуузельных позициях.

В четвертой главе приведены исследования ОДМР автолокализованных дырок (self-trapped hole (STH)), мелких электронных центров (shallow electron centers (SEC)) и автолокализованных экситонов (self-trapped exciton (STE)) в микро- и нанокристаллах AgCl , образующихся в матрице ионных кристаллов KCl в результате самоорганизованного роста.

На Рис. 5 показаны спектры ОДМР для двух образцов, содержащих микрокристаллы (1) и нанокристаллы (2) хлорида серебра в матрице хлорида калия. Приведенные спектры ОДМР регистрировались на частоте 35.2 ГГц по изменению интенсивности люминесценции в области 570 нм при ориентации кристаллов $[001]//B$. Для сравнения также приведен спектр ОДМР, зарегистрированный в объемном кристалле AgCl .

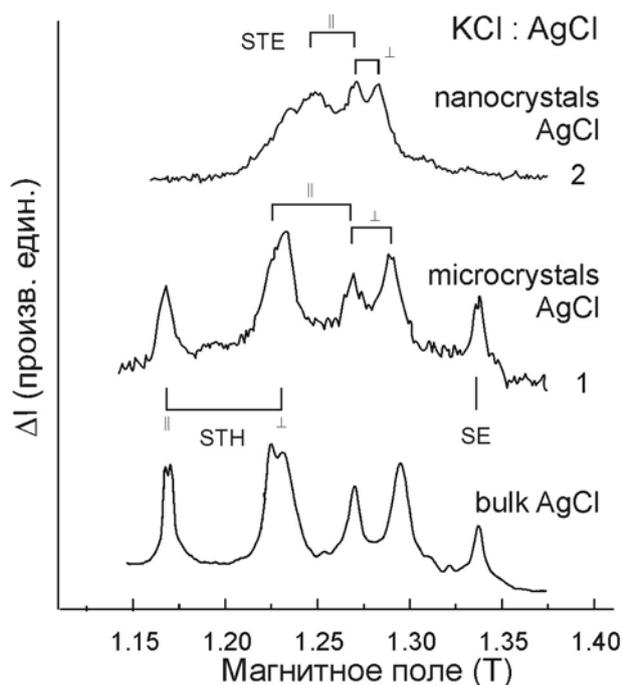


Рис.5. Спектры ОДМР в KCl:AgCl

Спектр ОДМР образца 1 и его угловая зависимость полностью соответствует ОДМР, наблюдаемому в объемных кристаллах AgCl. Таким образом, в кристаллах KCl образуются достаточно большие микрокристаллы AgCl, сохраняющие свойства объемного материала и ориентацию кристалла-матрицы. В спектре ОДМР образца 2 присутствуют линии, соответствующие сигналам ОДМР, триплетных STE в нанокристаллах AgCl. Угловые зависимости ОДМР свидетельствуют об

аксиальной симметрии STE вдоль $\langle 100 \rangle$ и могут быть описаны триплетным спин-гамильтонианом с параметрами, существенно отличными от параметров STE в объемном AgCl. Наблюдение переходов с $\Delta m = \pm 2$ подтверждает триплетную природу спектров ОДМР нанокристаллов AgCl. Средний размер нанокристаллов AgCl в образцах KCl:AgCl (2%) составляет около 6 нм. Параметры STE, STH и SEC в объемных кристаллах, микро- и нанокристаллах AgCl. приведены в таблице:

центр		STH		STE			SEC
		$g_{//}^h$	g_{\perp}^h	$g_{//}$	g_{\perp}	D (МГц)	g^e
монокристалл AgCl		2.147	2.040	2.022	1.968	-710	1.881
AgCl in KCl	микро- кристалл	2.147	2.040	2.020	1.966	-710	1.88 -
		$g_{//} - g_{\perp} = 0.107$		$g_{//} - g_{\perp} = 0.054$			1.90
	нано- кристалл	2.016	1.974	1.992	1.965	-335	~1.96
		$g_{//} - g_{\perp} = 0.042$		$g_{//} - g_{\perp} = 0.027$			

Таким образом, исследование ОДМР кристаллов KCl:AgCl показало наличие примесных кластеров серебра разных размеров – от точечных дефектов в виде отдельных ионов и пар ионов серебра до микрокристаллов, сохраняющих

основные свойства объемного AgCl и ориентацию матрицы. Впервые удалось наблюдать спектры ОДМР STN, SEC, и STE в системе KCl:AgCl, которые можно рассматривать как «отпечаток пальцев» микрокристаллов AgCl. Нанокристаллы AgCl, в кристаллической матрице KCl можно рассматривать как самоорганизованные квантовые точки. Система KCl:AgCl представляет уникальную возможность исследовать ориентированные микро и нанокристаллы в прозрачной кристаллической матрице.

Пятая глава посвящена разработке ЭПР/ОДМР спектрометра 3 мм диапазона и его использованию для исследования ЭПР, ОДМР и ОДЦР.

Существуют две основные возможности для увеличения чувствительности метода ЭПР: использование оптических методов регистрации ЭПР и повышение рабочей частоты ЭПР спектрометра. Особенности ЭПР на высокой частоте (94 ГГц) по сравнению с традиционным ЭПР на частоте 9.5 и 35 ГГц являются высокие спектральное разрешение и чувствительность. Можно отметить также высокое разрешение анизотропных свойств, возможность исследования систем с большими расщеплениями тонкой структуры, достижение высоких больцмановских факторов, высокое спектральное разрешение в циклотронном резонансе и др.

Был разработан ЭПР/ОДМР спектрометр 3-мм диапазона, в состав которого входят следующие устройства: микроволновый блок 94 ГГц с генератором и приемником СВЧ-излучения; гелиевый оптический криостат со сверхпроводящим магнитом; низкотемпературная микроволновая система с резонатором; оптическая система; блок управления и программное обеспечение.

В микроволновом блоке применен высокостабильный транзисторный генератор, стабилизированный диэлектрическим резонатором. Для настройки используется перестраиваемый генератор на варакторе. В схеме детектирования применен балансный смеситель, в котором отраженные от резонатора сигналы складываются, а шумы генератора вычитаются. Для управления спектрометром создан контроллер с 16-ти разрядными аналого-цифровыми и цифро-аналоговыми преобразователями, цифровыми входами и выходами, подключенный к компьютеру через USB-порт. Процессор блока снимает

жесткие требования систем реального времени к компьютеру и каналу обмена. Размещение аналоговой схемы вне системного блока компьютера уменьшает шумы и наводки. С использованием разработанного спектрометра были проведены измерения ЭПР, ОДМР и ОДЦР.

После рентгеновского облучения кристаллов KCl:Ag при низкой температуре наблюдается длительное послесвечение, обусловленное туннельной рекомбинацией электронных и дырочных центров, которая запрещена для центров с параллельно ориентированными спинами. В магнитном поле при низкой температуре наблюдается тушение послесвечения (Рис 6(a)), описываемое выражением: $I(B,t) = I_0(t) (1 - P_e P_h)$, где $I_0(t)$ – интенсивность послесвечения в нулевом поле, P_e и P_h – спиновые поляризации электронного и дырочного центров. В условиях ЭПР для электронных и дырочных центров наблюдается гигантское увеличение интенсивности

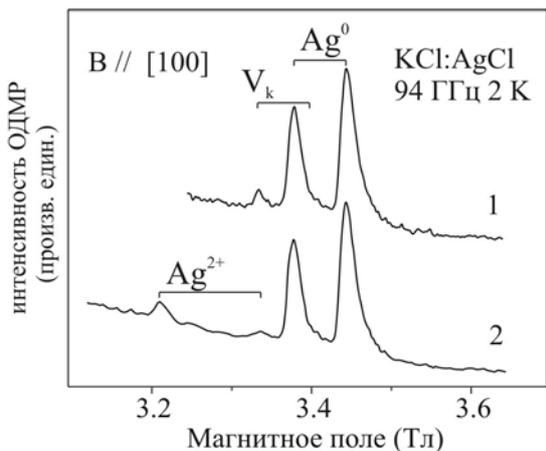
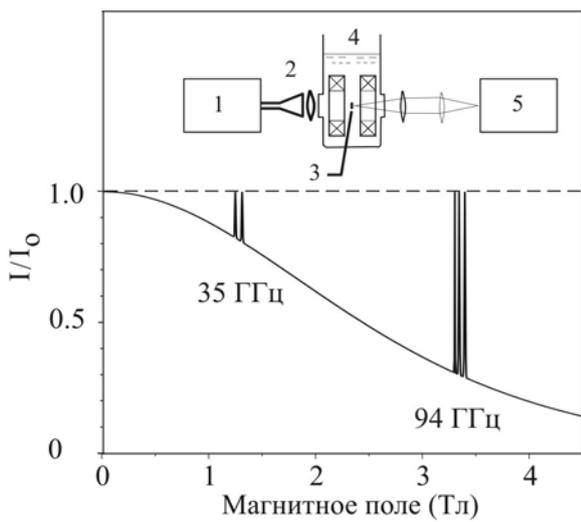


Рис.6. Схема эксперимента (a) и спектры ОДМР в KCl:AgCl (b)

послесвечения, при этом переход в W-диапазон (94 ГГц) обеспечивает почти четырехкратное увеличение чувствительности и почти трехкратное увеличение разрешения.

На вставке Рис. 6(a) приведена схема эксперимента по ОДМР в W-диапазоне с использованием квазиоптического микроволнового тракта, где (1)-генератор 94 ГГц, (2)-рупорная антенна, (3)-образец, (4)-магнитооптический гелиевый криостат и (5)-фотоприемник. На Рис. 6(b) представлены спектры ОДМР, зарегистрированные при 2 К в W-диапазоне по интенсивности послесвечения в структуре KCl:AgCl

после рентгеновского облучения при 77 К (1) и последующего нагрева до комнатной температуры (2). Рекомбинирующими центрами являются автолокализованные дырки (V_k -центры) в КС1 и атомы серебра (Ag^0) в первом случае и $Ag^{2+} - Ag^0$ во 2-м.

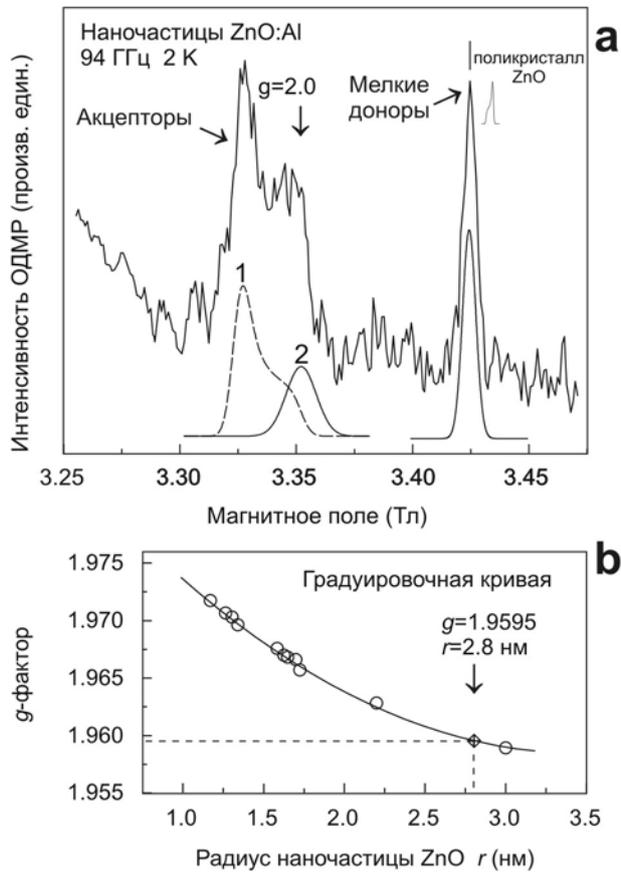


Рис.7. ОДМР в ZnO:Al (а) и градуировочная кривая для определения размеров наночастиц (б)

рекомбинации участвуют акцепторы двух типов: вакансии цинка (1) и поверхностные акцепторы, связанные с примесным натрием (2). В нижней части Рис. 7 (а) показаны симулированные спектры ОДМР. Вследствие эффектов конфайнмента g -фактор мелких доноров зависит от размера нанокристалла и приближается к g -фактору свободного электрона при уменьшении размера. С использованием экспериментально полученной зависимости g -фактора от размера нанокристалла измерения ОДМР по послесвечению могут быть использованы для диагностики размеров нанокристаллов ZnO (Рис. 7 (б)).

Квазиоптический микроволновый тракт 3-мм диапазона (94 ГГц) впервые использован для оптического детектирования циклотронного резонанса. В кристаллах кремния наблюдалось резонансное уменьшение интенсивности

Кратковременное облучение нанокристаллов ZnO:Al УФ светом при 2 К приводит к длительному послесвечению, которое может наблюдаться в течение нескольких часов при гелиевой температуре. На Рис. 7(а) показан спектр ОДМР, на частоте 94 ГГц, зарегистрированный по послесвечению в нанокристаллах ZnO:Al диаметром 5.6 нм. В этих спектрах присутствуют сигналы мелких доноров и акцепторов, участвующих в рекомбинации. Увеличение разрешения по g -факторам при повышении частоты до 94 ГГц позволило установить, что в

краевой фотолюминесценции при циклотронном резонансе электронов зоны

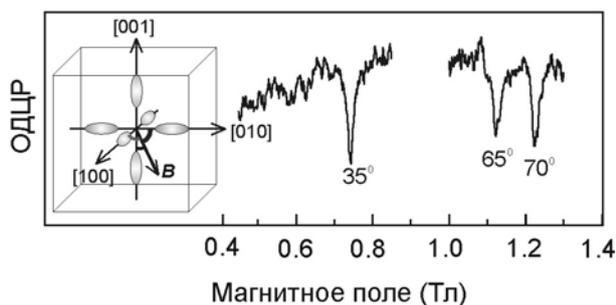


Рис.8. ОДЦР электронов в кремнии на частоте 94 ГГц.

проводимости. Углы между направлением магнитного поля и осями $\langle 100 \rangle$ долин зоны проводимости указаны на Рис. 8. Примененная методика является перспективной для изучения низкоразмерных структур на основе кремния и германия.

В **закл^ючении** приведены основные результаты работы:

1. Исследована инфракрасная люминесценция ионов Er^{3+} в объемных кристаллах карбида кремния 6H-SiC. Наличие центров эрбия различной симметрии в кристаллах контролировалось методом ЭПР. Исследованы температурные свойства люминесценции и определены энергии активации ее возгорания и тушения. Предложена модель, объясняющая эти свойства.

2. Обнаружены спектры ЭПР редкоземельных ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Средняя величина g -тензора $\langle g \rangle = 6.82$ соответствует состоянию Γ_7 ионов Er^{3+} в кубическом поле. Показано, что в кристалле корунда Al_2O_3 эрбий замещает алюминий, и сохраняется локальная симметрия иона Al^{3+} .

3. В кристаллах KCl, выращенных с примесью 2 - 3 % серебра, методом ОДМР впервые однозначно доказано образование микро- и нанокристаллов AgCl в результате самоорганизованного роста, встроенных в решетку KCl и сохраняющих ориентацию кристаллической матрицы.

4. Разработан и построен макет современного спектрометра ЭПР/ОДМР, работающего в 3 мм диапазоне и проведены тестовые измерения спектров ЭПР, ОДМР и ОДЦР. Разработан контроллер для управления спектрометром.

5. Проведены исследования полупроводниковых кристаллов и наноструктур на их основе на высокой частоте 94 ГГц. Впервые были

зарегистрированы спектры ОДМР и ОДЦР в 3 мм диапазоне с использованием квазиоптического микроволнового тракта.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. H.R. Asatryan, G.V. Abagyan, P.G. Baranov, R.A. Babunts, J.Rosa // “Paramagnetic resonance study of Er^{3+} and Nd^{3+} in Yalez”, Tenth Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with transition and Rare-earth metal ions, Russia, St.Petersburg, July 2-7, 1995.
2. Р.А. Бабунц, В.А. Ветров, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, П.Г. Баранов // “Свойства люминесценции эрбия в объемных кристаллах карбида кремния”, 2000, ФТТ, т.2, 5 страницы: 809-815.
3. N.G. Romanov, R.A. Babunts, A.G. Badalyan, V.A. Khramtsov, P.G. Baranov // “Oriented silver halide nanocrystals embedded in crystalline alkali halide matrix as studied by EPR and ODMR”, 8th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”, Russia, St.Petersburg, Ioffe Institute, June 19-23, 2000.
4. N.G. Romanov, R.A. Babunts, A.G. Badalyan, V.A. Khramtsov, P.G. Baranov // “Optically detected magnetic resonance of oriented AgCl nanocrystals in alkali halide matrix”, 9th Int. Conf. “Physics of Dielectric”, “Dielectric-2000”, Russia, St.Petersburg, sent. 17-20, 2000.
5. П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, А.Г. Бадалян, Р.А. Бабунц // “Кристаллы KCl с примесью серебра: от точечных дефектов к ориентированным микрокристаллам AgCl в кристаллической матрице”, 2000, ФТТ, т.42, 12 страницы: 2166-2170.
6. P.G. Baranov, I.V. Il'in, V.A. Khramtsov, N.G. Romanov, R.A. Babunts, V.A. Vetrov, E.N. Mokhov // “Properties of Erbium Luminescence in bulk crystals of silicon carbide”, XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Kazan, 2001, Abstr. P. 34.
7. Г.Р. Асатрян, Р.А. Бабунц, Е.А. Рузанова // “ЭПР основного и термически заселенного возбужденного триплетного состояния ионов Er^{3+} в смешанных гранатах YLuAG .”, Тезисы докладов XI семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 2005, с. 45-46.

8. Г.Р. Асатрян, Р.И. Захарченя, А.Б. Куценко, Р.А. Бабунц, П.Г. Баранов // “Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} в поликристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.”, Тезисы докладов XI конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, Краснодар 2006, с.49.
9. Г.Р. Асатрян, Р.И. Захарченя, А.Б. Куценко, Р.А. Бабунц, П.Г. Баранов // “Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} в поликристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, ФТТ, 2007, том 49, выпуск 6, с. 1021-1025.
10. П.Г. Баранов, Р.А. Бабунц, А.Г.Бадалян, Н.Г. Романов // “Высокочастотный ЭПР-ОДМР спектрометр”, Тезисы 11-го Международного СЕМИНАРА – ЯРМАРКИ “РОССИЙСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИНДУСТРИИ” - “Нанотехнологии в электронике, энергетике, экологии и медицине” Санкт-Петербург, 20-23 ноября 2007 г., с. 36.
11. P.G. Baranov, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, R.A. Babunts, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, and S. V. Ivanov // “Evidence for Mn^{2+} Fine Structure in CdMnSe/ZnSe Quantum Dots Caused by Their Low Dimensionality.”, Proc. 16th Int. Symp. Nanostructures- Physics and Technology. Ed/ Zh. Alferov, L. Esaki, Vladivostok 2008, p.p. 191-192.
12. P.G. Baranov, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, R.A. Babunts, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, and S.V. Ivanov // “Evidence for Mn^{2+} Fine Structure in CdMnSe/ZnSe Quantum Dots Caused by Their Low Dimensionality”, Письма в ЖЭТФ 88, 724-728 (2008).
13. N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov // “Optically detected magnetic resonance in systems with semiconductor nanocrystals”, EUROMAR Magnetic Resonance Conference, St. Petersburg, Russia, 6-11 July 2008, p. 201.
14. П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, Г.Р. Асатрян, И.В. Ильин, Н.Г. Романов, Р.А. Бабунц, Д.О. Толмачев, А.П. Бундакова, А.А. Солтамова, В.А. Солтамов // Утвержденный отчет по этапу Государственного Контракта № 02.513.12.3031 “Разработка методов высокочастотной радиоспектроскопии в 3 мм диапазоне (94-96 ГГц) с оптически детектируемым сигналом магнитного резонанса (ОДМР), регистрацией электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и

разработка устройства для исследования и диагностики наноструктур на молекулярном уровне”, 2008, 65 С.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 4. V.F.Masterov, ФТП 27, 1435-1452 (1993).
2. W.J. Choyke, R.P. Devaty, L.L. Clemen, M. Yoganathan, G. Pensl, and Ch. Haessler, Appl. Phys. Lett., 65, 1668-1670 (1994).
3. П.Г.Баранов, И.В.Ильин, Е.Н.Мохов, В.А.Храмцов, ФТТ, 41, 5, 783 (1999).
4. П.Г.Баранов, И.В.Ильин, Е.Н.Мохов, А.Б.Певцов, В.А.Храмцов, ФТТ, 41, 1, 32 (1999).
5. А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская, Физика твердого тела 40, 1442 (1998).
6. P.G. Baranov, N.G. Romanov, Applied Magnetic Resonance 2, 361-378 (1991).
7. П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Р.А. Житников, Н.Г. Романов, Ю.Г. Шретер, Письма в ЖЭТФ 26, 5, 369 (1977).
8. P.G. Baranov, N.G. Romanov, Applied Magnetic Resonance. 21, 165-193. (2001).
9. S. V. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, V. Lorrmann, D. Rauh, I. Riedel, V. Dyakonov. Identification of shallow Al donors and deep Na-related acceptors in ZnO:Al nanocrystals. Phys. Rev. B, 2008, B 77, 115334.