

На правах рукописи

СОЛТАМОВА АЛЕКСАНДРА АНДРЕЕВНА



МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ДЕФЕКТОВ В ШИРОКОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ И НАНОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Баранов Павел Георгиевич
Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор
Власенко Леонид Сергеевич
Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

доктор биологических наук,
кандидат физико-математических наук
Панина Людмила Константиновна
Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

Защита состоится «**21**» **октября** 2010 г. в **15:00** на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Автореферат разослан «**17**» **сентября** 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.



Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее значимых полупроводниковых материалов, являясь достойной заменой кремниевых полупроводниковых структур, особенно для создания приборов способных работать в экстремальных условиях. Несмотря на то, что собственные и примесные дефекты в кристаллах карбида кремния достаточно хорошо изучены [1], остается ряд нерешенных проблем, связанных, например, с созданием полуизолирующих слоев этих материалов. Одним из перспективных технологических процессов направленных на оптимизацию приготовления полуизолирующих структур является использование собственных дефектов, что было продемонстрировано на примере GaAs, благодаря обнаружению в них методами ЭПР дефектов перестановки (антисайт дефектов) и замене ими токсичной примеси хрома [2]. В карбиде кремния и дефект перестановки углерода (C_{Si}) и дефект перестановки кремния (Si_C) имеют низкие энергии формирования [3], тем не менее, данные дефекты методами ЭПР не наблюдались, что может быть связано либо с отсутствием энергетических уровней антисайтов углерода и кремния в запрещенной зоне SiC, либо с невозможностью регистрации спектров ЭПР данных дефектов в связи с низкой природной распространенностью изотопов ^{29}Si (4.7%) и ^{13}C (1.1%) с ненулевыми ядерными магнитными моментами. Введение данных изотопов в кристаллы карбида кремния значительно упрощает идентификацию как собственных, так и примесных дефектов, поскольку позволяет разрешить и однозначно интерпретировать их спектры ЭПР.

Предельным объектом миниатюризации элементной базы нано- и оптоэлектроники является устройство на основе единичного атома, единичной молекулы, единичного дефекта. Этот фантастический сценарий начинает реализовываться в настоящее время после открытия уникальных свойств азотно-вакансионных центров в алмазе, представляющий из себя вакансию, в соседнем узле которой один из атомов углерода замещен атомом азота (NV дефект), позволяющих регистрировать магнитный резонанс на отдельных спинах при комнатной температуре [4]. Тем не менее, наряду с достоинствами этого центра, существует ряд недостатков, связанных как с их использованием, так и с их получением.

Поэтому на данный момент ведется активный поиск дефектов способных по своим характеристикам и перспективам использования сравниться, если не превзойти, NV дефекты алмазе. В качестве таких дефектов были предложены NV дефект [5,6] и вакансии кремния в SiC [7]. Однако, не смотря на теоретические предположки возможности использования NV дефектов в SiC в качестве элементарной базы для квантовых битов, данный центр является практически не изученным экспериментально [5].

NV дефект в алмазе является хорошо изученным центром. Благодаря уникальным оптическим и спиновым свойствам NV дефекты в наноалмазах

являются перспективными объектами для применения в таких областях как магнитометрия, биомедицина, квантовая оптика, спинтроника. Однако, несмотря на прогресс в исследовании наноалмазных структур, существует ряд неразрешенных вопросов, связанных с образованием дефектов в них. И, хотя свойства азотных и азотно-вакансионных центров в монокристаллах алмаза хорошо изучены [8,9], при переходе на «наноуровень» возникает ряд проблем, связанных с процессами создания и разрушения этих центров, их стабильностью.

Для образования NV дефектов необходимо наличие одиночных доноров азота в значительных концентрациях и вакансий, создаваемых путем облучения. Считается, что из-за малых размеров частиц детонационного алмаза (4.5 - 5 нм) создание азотных центров в них затруднено, из-за метастабильности доноров азота, их «вытеснения» к поверхности наночастиц [10]. Более того, во всех известных на данный момент процессах образования NV дефектов в наноалмазах, таких как облучение [11-13] или рост наноалмазов методом осаждения их газовой фазы (CVD) [14], вероятность образования хотя бы одного NV дефекта практически равна нулю, при размере частиц менее 20 нм.

Вышесказанное определяет актуальность темы настоящей работы, которая была сконцентрирована на экспериментальных исследованиях методами магнитного резонанса дефектов в SiC и наноалмазах. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов исследования структуры собственных и примесных дефектах в полупроводниках, био- и нанообъектах. Для повышения чувствительности используемой экспериментальной методики, помимо стандартного ЭПР на частоте 9.4 ГГц были использованы методы высокочастотного ЭПР (94 ГГц) в непрерывном и импульсном режимах (электронное спиновое эхо (ЭСЭ)), а также метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР).

Цель работы состояла в

- изучении собственных дефектов в SiC, создаваемых в результате нейтронного облучения и отжига, которые могли бы использоваться для создания полуизолирующих структур, а также NV дефектов в SiC, перспективных для создания элементарной базы квантовых компьютерных технологий.
- изучении возможности внедрения и стабильного расположения доноров азота и азотных пар в кристаллических ядрах детонационных наноалмазов (ДНА) и спеченных ДНА, а также разработке метода создания сверхвысоких концентраций NV дефектов в наноалмазных агрегатах.

В задачи работы входило изучение следующих вопросов:

1. Введение изотопа ^{13}C в кристаллы 6H-SiC и разработка методики точного определения изотопного состава образцов.
2. Изучение собственных дефектов, создаваемых в результате нейтронного облучения и отжига, пригодных для создания полуизолирующих структур SiC. Использование двух типов кристаллов с природным изотопным составом и обогащенных изотопом ^{13}C для однозначной интерпретации наблюдаемой сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР.

3. Исследование методом ЭПР азотно-вакансионного дефекта (NV) в кристаллах карбида кремния и установление модели дефекта.
4. Регистрация спектров ЭПР (9.4 и 94 ГГц) и ЭСЭ (94 ГГц) в агрегатах природных наноалмазов, ДНА и спеченных ДНА с целью:
 - однозначной идентификации сверхтонкой структуры, наблюдаемой в спектрах ЭПР природных наноалмазов;
 - изучения возможности внедрения и стабильного нахождения одиночных доноров азота в агрегатах спеченных ДНА;
 - идентификации дефектных комплексов, таких как азот и вакансионные дефекты в ДНА;
 - определения релаксационных характеристик поверхностных центров в ДНА и агрегатах спеченных ДНА, а также донорных центров в таких структурах;
 - влияние процедуры спекания на самоорганизацию частиц ДНА.
5. Разработка метода создания NV дефектов в агрегатах спеченных ДНА, который позволял бы создавать высокие концентрации данных центров, без использования ионизирующего облучения.
6. Разработка методики характеристики и отбора NV-содержащих агрегатов спеченных ДНА

Научная новизна работы

1. Разработан метод точного определения изотопного состава кристаллов SiC с измененным изотопным составом по сверхтонкой структуре в спектрах ЭПР известных дефектов. Установление изотопного состава образца карбида кремния, обогащенного изотопом ^{13}C , проведено на примере хорошо изученного центра – отрицательно заряженной вакансии кремния (V_{Si}^-).
2. Благодаря изменению содержания изотопов ^{13}C , имеющих ненулевые магнитные моменты, в кристалле 6H-SiC, облученном нейтронами и отожженном до температур 900°C , зарегистрированы новые типы спектров ЭПР, соответствующе положительно заряженному дефекту перестановки углерода C_{Si}^+ .
3. Интерпретирована резкая скачкообразная температурная зависимость тонкой структуры, наблюдаемая в спектрах ЭПР, соответствующих NV дефекту в SiC. Предложена модель объясняющая поведение дефекта при изменении температуры.
4. Показано, что одиночные доноры азота (N^0) и азотные пары (N_2^+) в природных наноалмазах с размером порядка 150 нм, а также одиночные доноры азота (N^0) в ДНА и агрегатах спеченных ДНА являются стабильными дефектами, входящими в кристаллическую решетку наноалмазов (в случае ДНА – кристаллическое ядро). Изучены релаксационные характеристики поверхностных центров и времена релаксации, характерные для одиночных доноров азота в кристаллическом ядре ДНА. Также показано, что в кристаллическом ядре ДНА наблюдаются многовакансионные комплексы.

5. Установлено, что в процессе спекания ДНА при высоком давлении и температуре происходит самоорганизация частиц детонационных алмазов в ориентированные агрегаты.
6. Разработан метод, позволяющий создавать высокие концентрации NV центров, и одиночных доноров азота в агрегатах, полученных спеканием ДНА при определенных температурных условиях. При этом получаемые концентрации на несколько порядков превышают концентрации NV дефектов, получаемых при использовании ионизирующего облучения.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнительным анализом экспериментальных данных, и достаточной воспроизводимостью, а также не противоречит результатам других исследований. Результаты работы опубликованы в авторитетных реферируемых отечественных и международных журналах и докладывались на различных всероссийских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования состоит в исследовании дефектов в нейтронно-облученном карбиде кремния с природным и измененным изотопным составом; разработке методики точного определения изотопного состава по сверхтонкой структуре V_{Si} ; обнаружении и однозначной идентификации методами ЭПР нового типа дефектов в кристаллах SiC, которые позволят заменить токсичную примесь ванадия, используемую в технологическом процессе получения полуизолирующих слоев карбида кремния, собственными дефектами; исследовании температурных зависимостей дефектного комплекса азот-вакансия в SiC; а также существенным вкладом в изучение ДНА, который состоит в однозначном установлении стабильности положения азота в кристаллических ядрах ДНА и спеченных ДНА; определении влияния процедуры спекания на самоорганизацию ДНА в ориентированные агрегаты; разработке абсолютно новой технологии создания азотно-вакансионных дефектов в огромных концентрациях, не достижимых на данный момент ни одним из известных способов создания NV дефектов в алмазах и наноалмазах, что открывает новые технологические перспективы, связанные с производством таких наноалмазов для целей магнитометрии, биомедицины, спинтроники.

Защищаемые положения:

1. Метод ЭПР позволяет точное установление концентрации изотопов в кристаллах SiC с измененным изотопным составом, на основании разработанного и апробированного метода определения концентрации изотопа ^{13}C в кристаллах бН-SiC с измененным изотопным составом по сверхтонкой структуре спектров ЭПР отрицательно заряженной вакансии кремния.
2. В кристаллах бН-SiC возможно образование положительно заряженных дефектов перестановки углерода (C_{Si}^+) при облучении их нейтронами дозой 10^{18} см^{-2} и отжиге выше 300°C . Данный дефект смещен из узла кремния по направлению Si-C связи.

3. Скачкообразная зависимость параметра тонкой структуры D NV^+ триплетного центра от температуры происходит вследствие изменения азотом положения в решетке карбида кремния - его переходе из кремниевого узла в углеродный узел решетки SiC.
4. Доноры азота и азотные пары в природных наноалмазах, а также одиночные доноры азота в детонационных наноалмазах и спеченных детонационных наноалмазах могут занимать стабильное положение в кристаллической решетке наноалмазов (кристаллическом ядре в случае детонационных наноалмазов), что впервые удалось однозначно доказать методами высокочастотного ЭПР и ЭСЭ.
5. Впервые обнаружено, что спекание детонационных алмазов приводит к образованию самоорганизованных ориентированных агрегатов. Более того, в процессе спекания при определенных температурных условиях можно получить гигантские концентрации азотно-вакансионных дефектов без применения ионизирующего облучения.

Апробация результатов работы. Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VIII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, (Санкт-Петербург, 4-8 декабря 2006 г.), X Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, (Санкт-Петербург, 30 ноября - 4 декабря 2009 г); 17th International symposium Nanostructures: Physics and Technology, (Minsk, Belarus, 22-26 June 2009); 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters (St Petersburg, Russia July 6-10, 2009); 25th International Conference on Defects in Semiconductors, (Saint-Petersburg, July 20-24, 2009); International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, (Nuernberg, Germany, October 11 - 16, 2009), 21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, (Budapest, Hungary 5-9 September 2010)

Публикации: Перечень публикаций, по результатам исследований, изложенных в диссертации и раскрывающих основное содержание диссертации, содержит 6 печатных работ. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура диссертации: диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения и Списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный исследованию собственных дефектов в карбиде кремния, облученных электронами, нейтронами и протонами: отрицательно заряженная вакансия кремния V_{Si}^- ($S=3/2$), нейтрально заряженная вакансия кремния V_{Si}^0 ($S=1$), положительно заряженная и нейтральная вакансия углерода V_C^+ ($S=3/2$) и V_C^0 и дивакансионный комплекс V_{Si-}

V_C . Особое внимание уделено теоретическим и экспериментальным исследованиям дефектов перестановки Si_C и C_{Si} . Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований азотно-вакансионных дефектов NV^0 ($S=1/2$) и NV^+ ($S=3/2$) в кристаллах SiC.

Во второй части приведены последние результаты исследований одиночных доноров азота (N^0) и азотных пар (N_2^+) в кристаллах детонационных наноалмазов, а также в природных наноалмазах. Дан обзор основных свойств и характеристик азотно-вакансионных центров в микро и наноалмазах. Рассмотрены перспективы их применения в таких областях как магнитометрия, биомедицина и информационные технологии.

Далее обсуждаются методы направленного создания NV дефектов в кристаллах и нанокристаллах алмаза, а также дан сравнительный анализ эффективности данных процессов на основании получаемых концентраций NV дефектов в таких структурах.

В конце главы формулируются **цели и задачи** диссертационной работы.

Во второй главе описаны технологии приготовления исследуемых образцов и представлена методика эксперимента.

Образцы 6H-SiC, с природным и измененным изотопным составом, на которых была разработана и апробирована методика определения концентрации изотопа ^{13}C и обнаружен дефект перестановки углерода были выращены сублимационным сэндвич-методом. Кристаллы 6H-SiC облучались нейтронами с дозой 10^{18} см^{-2} и отожжены при температуре 300 – 900 °C в течение 30 мин. Результаты исследования этих кристаллов представлены в первой части главы III. Образцы карбида кремния 6H-SiC были выращены методом Лели и подвергнуты сильному облучению нейтронами (доза облучения 10^{20} см^{-2}) и отжигу при температуре 2000 °C, а результаты исследований азотно-вакансионных дефектов в них приведены во второй части главы III.

Исследуемые в работе наноалмазы, полученные детонационным синтезом, были очищены по запатентованной методике [15], позволяющей уменьшить как содержание примесей в ДНА, так и размер агрегатов ДНА до 100 нм. Стандартный размер ДНА, образующих агрегаты составляет 4.8. нм. Часть образцов ДНА была подвергнута процедуре спекания при высоком давлении и температуре, что приводит к укрупнению ядра наноалмазной частицы [16]. Спекание проводилось в двух температурных режимах 1500 °C и 800 °C при давлении 6 ГПа; соответствующий размер одиночной наноалмазной частицы, определяемый методом рентгеновской дифракции, составлял 8.5 и 5.5 нм, соответственно.

Также были исследованы образцы нанокристаллического природного алмаза, полученного дроблением микрокристаллов алмаза с последующим разделением на фракции в центрифуге. Максимальный размер частиц составил 250 нм, область когерентного рассеяния 150 нм. Часть таких образцов отжигалась в атмосфере водорода при температуре 700°C в течение 20 мин.

В конце главы описано устройство серийного спектрометра ЭПР JEOL JES-PE-3, работающего на частоте 9.3 ГГц и 94 ГГц, а также установки оптического

детектирования магнитного резонанса, регистрирующей сигналы ЭПР на частоте 35.2 ГГц по изменению параметров люминесценции образца. Изменение параметров люминесценции происходит при насыщении переходов между различными спиновыми подуровнями в процессе ЭПР. Приведено описание используемой методики детектирования ЭПР по сигналу электронного спинового эха. Рассмотрены достоинства применения высокочастотных методик для исследования низкоразмерных систем.

В третьей главе представлены результаты исследований методом ЭПР кристаллов 6H-SiC, облученных нейтронами (доза 10^{18} см^{-2}) и отожженных ($300\text{-}900^\circ\text{C}$) с природным и измененным содержанием изотопа ^{13}C . Разработана методика точного определения концентрации изотопа ^{13}C и приведены результаты исследований дефекта перестановки углерода C_{Si}^+ . В главу также включены исследования NV дефекта в нейтронно-облученных (доза 10^{21} см^{-2}) и отожженных (2000°C) кристаллах карбида кремния 6H-SiC.

Первоочередной задачей при исследовании кристаллов с измененным изотопным составом является определение концентрации введенных в процессе роста изотопов. Поскольку ширина и интенсивность линий спектров ЭПР пропорциональна относительной концентрации изотопов с ненулевым ядерным магнитным моментом, то их относительные изменения могут быть взяты за основу определения изотопного состава. В первом разделе проведено определение концентрации изотопа ^{13}C в облученных и отожженных кристаллах 6H-SiC с измененным изотопным составом. В обоих кристаллах были зарегистрированы спектры ЭПР отрицательно заряженной вакансии кремния V_{Si}^- (Рис. 1). Ширина линий спектров ЭПР существенно увеличилась с 0.07 мТл для необогащенного образца (нижний спектр) до 0.5 мТл (верхний спектр) для обогащенного изотопом ^{13}C кристалла 6H-SiC. Спектры ЭПР описываются спиновым Гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_i \vec{S} \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (1),$$

где где μ_B – магнетон Бора, $S = 1/2$ – электронный спин, I_i – ядерный спин изотопов ^{29}Si ($I_{\text{Si}} = 1/2$) или ^{13}C ($I_{\text{C}} = 1/2$). \vec{g} и \vec{A}_i – тензоры, описывающие электронный g-фактор и СТ взаимодействие. Константы сверхтонкого (СТ) взаимодействия V_{Si}^-

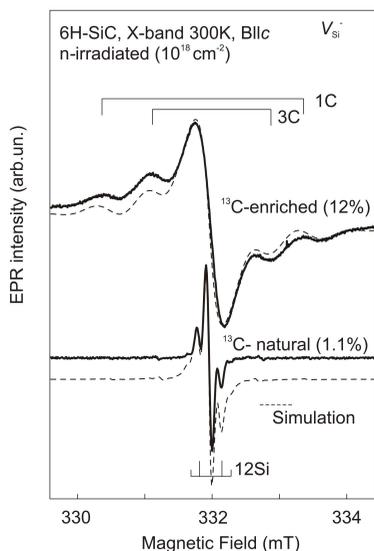


Рис.1 Экспериментальные и симулированные спектры ЭПР V_{Si}^- в кристаллах 6H-SiC с природным содержанием изотопов и обогащенных изотопом ^{13}C .

при направлении поля B параллельно оси симметрии c кристалла соответствуют $A=0.294$ мТл с двенадцатью атомами кремния (12Si), расположенными во второй координационной сфере, 1.40 мТл и 2.85 мТл с одним (1C) и тремя (3C) атомами углерода в первой координационной сфере [1]. Для точного определения концентрации были проведены теоретические расчеты спектров ЭПР вакансии кремния с использованием вышеуказанных констант СТ взаимодействия (Рис. 1, пунктирные линии) для кристаллов с нормальным содержанием изотопов и обогащенных изотопом ^{13}C .

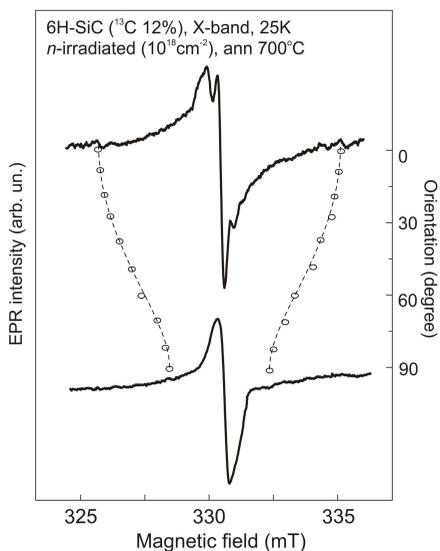


Рис.2. Угловая зависимость спектров ЭПР в обогащенном кристалле 6H-SiC обогащенным изотопом ^{13}C (12%), облученном нейтронами и отожженном при $T=700^\circ\text{C}$.

При проведении расчетов изменялась концентрация изотопа ^{13}C . Наилучшее совпадение между экспериментальным и теоретическим спектром удалось достичь при концентрации изотопа ^{13}C $12\% \pm 1\%$. После отжига при температуре 700°C в кристаллах 6H-SiC обогащенном изотопом ^{13}C , облученном нейтронами (доза 10^{18}) были зарегистрированы спектры ЭПР состоящие из интенсивной центральной линии и СТ компонент (Рис. 2), интенсивность которых составляла примерно 12% от интенсивности центральной линии. Такое соотношение интенсивностей свидетельствует в пользу того, что наблюдаемая СТ структура возникает в результате взаимодействия неспаренного спина дефекта с одним атомом углерода (1C), которое описывается спиновым Гамильтонианом (1). Экспериментально определенные параметры спинового Гамильтониана составляют: $A_{\parallel}=8.11$ мТл, $A_{\perp}=3.0$ мТл; $g_{\parallel}=2.0045$, $g_{\perp}=2.0055$.

Экспериментальные и теоретические угловые зависимости показаны на Рис. 2 кругами и пунктирной линией соответственно. Зарегистрированное СТ взаимодействие является наибольшим из всех ранее наблюдавшихся СТ взаимодействий, наблюдаемых с одним атомом углерода. На основании того, что g -факторы наблюдаемых центров в обогащенных и необогащенных образцах совпадают, зависимость интенсивности сигналов от температуры отжига одинакова, сделан вывод о том, что спектры ЭПР соответствуют одному и тому же центру в обоих образцах. Зависимость спектров ЭПР от температуры отжига ($300\text{-}900^\circ\text{C}$) также совпадает с аналогичной зависимостью спектров ЭПР дивакансии $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ в аналогичных кристаллах. Наблюдаемое сильнейшее сверхтонкое взаимодействие с одним атомом углерода соответствует распределению спиновой плотности 3.4% на

s-орбите углерода и 42.8% на *p*-орбите. Подобные величины, являясь максимальным наблюдаемым СТ взаимодействием с одним атомом углерода, могут соответствовать дефекту перестановки C_{Si} , либо междоузельному атому углерода C_i , однако в случае последнего в спектрах ЭПР должно наблюдаться взаимодействие с одним или четырьмя атомами ^{29}Si ($I=1/2$, 4.7%), хотя бы в образце с природным содержанием изотопов. В силу того, что такое взаимодействие не наблюдается, сделан вывод о том, что дефект является дефектом перестановки углерода. При этом углерод находится в sp^2+p конфигурации и сдвинут из кремниевого узла по направлению Si- C в сторону плоскости sp^2 гибридизации (Рис. 3). Поскольку кристалл был подвергнут сильному нейтронному облучению, то предполагается, что дефект перестановки заряжен положительно – C_{Si}^+ .

В третьем разделе приведено изучение сильной скачкообразной температурной зависимости тонкой структуры триплетного центра NV^+ , наблюдаемой в спектрах ЭПР этого центра. Центру соответствует изотропный *g*-фактор 2.003. При изменении температуры в диапазоне от 3.5 – 4 К интенсивность линий тонкой структуры резко падает, а сам параметр *D* тонкой структуры ($D = 869 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при $T = 3.5 \text{ К}$) уменьшается. При температурах от 4 К до 5 К линии тонкой структуры исчезают полностью; при дальнейшем увеличении температуры, начиная с 6 К, линии появляются снова, при этом параметр *D* резко увеличивается с $D = 846 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($T = 3.9 \text{ К}$) до $D = 948,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($T = 6 \text{ К}$), также увеличивается интенсивность линий тонкой структуры. Параметр $D = 885 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при температуре 70 К. Наблюдаемый скачок температурной зависимости спектров ЭПР отнесен к изменению азотом своего положения в решетке SiC. При температуре 3.5 - 4 К азот занимает узел кремния, а вакансия находится в соседнем углеродном узле решетки, т.е. NV дефект представляет собой $N_{Si}V_C$ дефект. При повышении температуры происходит трансформация дефекта в N_CV_{Si} дефект (Рис. 4.)

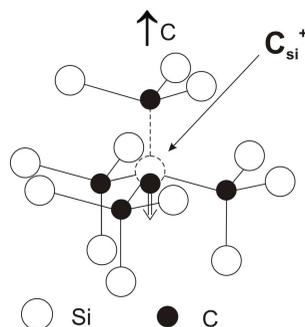


Рис.3 Модель дефекта перестановки углерода C_{Si}^+

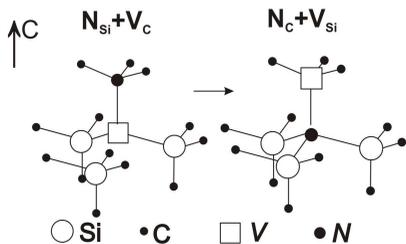


Рис.4 Модель NV дефекта в 6H-SiC

В четвертой главе приведены результаты исследования природных наноалмазов методами ЭПР в низкочастотном (9.4 ГГц) и высокочастотном (94 ГГц) диапазонах. Также исследованы азотные центры в ДНА и агрегатах спеченных ДНА методами ЭПР и ЭСЭ, исследованы азотно-вакансионные центры в агрегатах спеченных ДНА методами ЭСЭ, ОДМР и

фотолюминесценции.

В первом разделе приведены результаты исследований природных наноалмазов (150 нм). Спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне, состоят из трех пар спутников (вставка на Рис. 5). Считается, что ближние к центральной линии спутники соответствуют одиночным донорам азота (N^0) [8, 20], а пара дальних спутников соответствует либо анизотропной СТ структуре от взаимодействия неспаренного электрона поверхностных центров с углеродом ^{13}C [20], либо азотным парам (N_2^+) [8]. Для однозначного установления природы этих линий были проведены исследования ЭПР при регистрации по сигналу ЭСЭ на высокой частоте (94 ГГц), что позволило лучше разрешить структуру спектров (Рис. 5). Для интерпретации спектров были проведены расчеты, однозначно указывающие на наличие двух типов азотных центров в природных наноалмазах: одиночных атомов азота N^0 и азотных пар N_2^+ . Используемые для симуляции параметры: $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.0024$, $A_{\parallel} = 40.7$ G и $A_{\perp} = 29$ G для N^0 и $g_{\parallel} = 2.00245$, $g_{\perp} = 2.0030$, $A_{\parallel} = 55.38$ G и $A_{\perp} = 29$ G для N_2^+ , соответствуют параметрам этих центров в монокристаллах алмаза [19]. Полное совпадение рассчитанных и экспериментальных спектров позволяет сделать вывод о том, что в нанокристаллах природного наноалмаза с размерами 150 нм присутствуют как одиночные доноры, так и азотные пары.

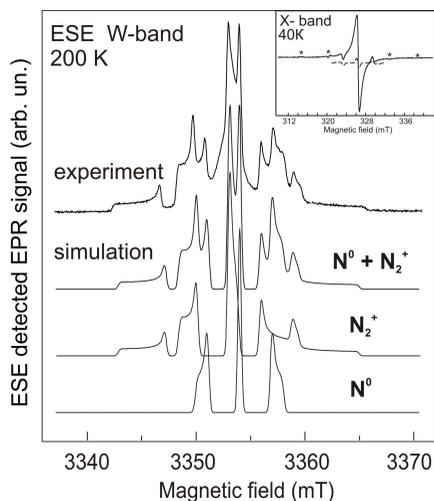


Рис. 5. Спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне (вставка) и W-диапазоне в природных наноалмазах. Рассчитанные спектры ЭПР для одиночных доноров азота, азотных пар и их сумма

соответствующая центрам, расположенным на поверхности наноалмазных частиц.

Структура и свойства детонационных алмазов отличаются от природных, ввиду наличия разориентированной sp^2 оболочки. Считается, что образование примесных центров в таких структурах сильно зависит от размера отдельных наночастиц. Процедура спекания при высоких давлениях и температурах приводит к укрупнению ядра частиц детонационных наноалмазов. Исследования ДНА, спеченных при температуре $T = 1500^\circ C$, давлении $P = 6$ ГПа в течение 20 сек, размер которых составлял 8.5 нм, в X- и W- диапазоне, позволили обнаружить сигналы одиночных донорных центров азота N^0 в спектрах ЭПР, что дает основание утверждать, что эти центры присутствуют в стабильном состоянии внутри нанокристаллического ядра. Также в спектрах ЭПР наблюдалась интенсивная центральная линия с $g=2.0027$,

Изображения спеченных ДНА, полученные с помощью электронного микроскопа позволили также обнаружить, что часть полученных при спекании агрегатов нанодiamondных частиц с размерами 8.5 нм имеют характерный черный цвета, вторая часть (~ 20% от общего количества частиц) – прозрачные. Дальнейшие исследования, проведенные после разделения частиц, позволили установить, что в отличие от спектров в черных частицах, спектры ЭПР прозрачных частиц анизотропны, то есть имеют сильную характерную зависимость от направления магнитного поля относительно образца. Анизотропия спектров ЭПР не свойственна для разориентированных систем, и свидетельствует о самоорганизации детонационных нанодiamondов в ориентированные агрегаты в процессе процедуры спекания.

Исследование ДНА до спекания является сложной задачей, поскольку ДНА имеют сложную структуру в виде алмазного кристаллического ядра и поверхностной оболочки, и, следовательно, сигналы ЭПР должны отражать все особенности структуры ДНА. Для разделения сигналов ЭПР алмазного ядра и поверхностной оболочки, использовались разные временные последовательности микроволновых импульсов, поскольку релаксационные характеристики этих двух объектов существенно отличаются (Рис. 6). Увеличение интервала между первым и вторым импульсами τ с 230 нс до 800 нс приводит к значительному изменению спектров ЭПР, что свидетельствует о различных временах спин-спиновой релаксации T_2 центров, сигналы которых наблюдаются в спектрах ЭПР. Данные измерения свидетельствуют о потере когерентности системы неспаренных спинов дефектов, что и отражается как уменьшение времен спин-спиновой релаксации T_2 . Для поверхностных центров измеренное время спин-спиновой релаксации T_2 составило порядка ~ 300 нс. Для центров, находящихся внутри кристаллического ядра наночастицы, время спин-спиновой релаксации намного длиннее ($T_2 > 1$ мкс) из-за небольшого количества неспаренных электронов внутри ядра.

Благодаря подавлению интенсивных центральных линий, связанных с оболочкой, в спектрах ЭСЭ были зарегистрированы линии центра с $g = 2.0037$, со спином $S = 3/2$ и параметром расщепления в нулевом поле $D = 252$ МГц (Рис. 6, спектр 2), соответствующие многовакансионному дефекту [19]. Дополнительные

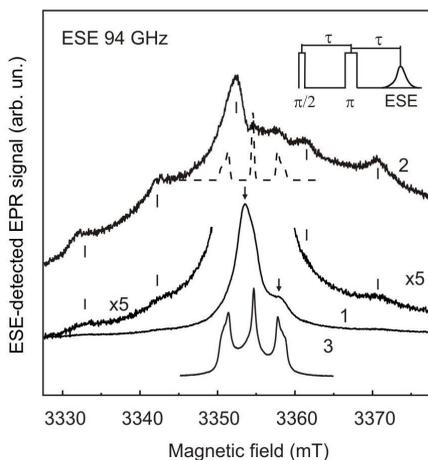


Рис. 6. Спектры ЭПР ДНА до спекания, зарегистрированные с использованием разных при различных интервалах τ между импульсами (1) $\tau = 230$ нс, (2) $\tau = 800$ нс, пунктирная линия- симуляция спектров одиночных доноров азота N^0 , (3)- спектры ЭПР в спеченных ДНА размером 8.5 нм.

линии, наблюдаемые в полях 3350-3360 мТл, возникают от взаимодействия с одиночными донорами азота (N^0). Также были зарегистрированы два типа поверхностных центров с $g=2.0030$ и $g=2.0004$, присутствующих в ДНА. Из сравнения интенсивностей линий 1H , наблюдаемых в спектрах двойного электронно-ядерного резонанса, удалось установить, что центры с $g=2.0004$ расположены ближе к поверхности наноалмазной частицы. Таким образом, в ДНА присутствуют как одиночные доноры азота, так и многовакансионные комплексы.

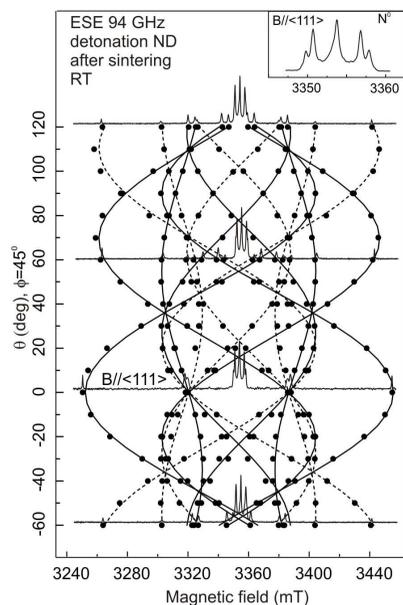


Рис. 7. Угловые зависимости спектров ЭПР в спеченных при $T=800^{\circ}C$, $P = 6$ ГПа в течении 11 сек единичных агрегатах ДНА. Точки – экспериментальное положение линий тонкой структуры, сплошные и пунктирные линии – рассчитанные угловые зависимости спектров ЭПР.

Расчет угловых зависимостей наблюдаемых спектров проводился с использованием спинового Гамильтониана в форме:

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

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле \mathbf{B} для центра с электронным спином S , и изотропным электронным g -фактором, μ_B - магнетон Бора, D – параметр, характеризующий расщепление тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле, z - направление оси дефекта. В качестве

Образование NV дефектов в монокристаллах и нанокристаллах алмаза обычно происходит под воздействием облучения (электронами, протонами, ионами), в результате которого происходит образование вакансий. Последующий отжиг при температурах $700 - 800^{\circ}C$ приводит к диффузии вакансий и их захвату на одиночные доноры азота. Однако, считается, что образование NV дефектов сильно зависит от размера исследуемых образцов и в нанокристаллах с размерами менее 40 нм NV дефекты практически не образуются. Исследование ДНА, спеченных при температурах спекания $800^{\circ}C$ и давлении 6 ГПа показало, что образование NV дефектов в ДНА возможно и без использования разрушающего структуру облучения. Спектры ЭПР,

зарегистрированные в агрегатах таких ДНА свидетельствуют о наличие одиночных доноров азота в ДНА (3345-3360 мТл) (Рис. 7, вставка). Дополнительно видны резко-анизотропные линии, занимающие широкий диапазон магнитных полей 3240-3460 мТл, характерные для системы с электронным спином $S = 1$ в аксиальном поле симметрии C_{3v} .

направления оси дефекта было выбрано одно из направлений $\langle 111 \rangle$ кристалла. Для расчета были выбраны следующие углы Эйлера для четырех ориентаций $\langle 111 \rangle$, которые имеются в кристалле алмаза: α, β, γ равны соответственно 0,0,0; 0,110,0; 120,110,0 и 240,110,0 (Рис. 7, сплошные линии). Тот факт, что данная теоретическая угловая зависимость описывает не все линии, наблюдаемые в спектрах ЭПР, свидетельствует о наличии областей двойникования в исследуемых агрегатах, для расчета угловых зависимостей которых были выбраны углы Эйлера: 0,0,0; 0,250,0; 120,250,0, 240,250,0.

Полное совпадение экспериментальных и рассчитанных угловых зависимостей, свидетельствует о правильности выбранной модели. Параметры спинового Гамильтониана равные $g = 2.0028$, $D = 958 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ практически совпадают с известными параметрами для NV дефектов в объемных кристаллах алмаза [8].

Оцененные по спектрам ЭПР исходя из чувствительности прибора (5×10^9 спинов/Гц), интенсивности и отношения сигнал/шум каждой линии, концентрации одиночных доноров азота и азотно-вакансионных дефектов составили 2.8×10^{21} центров/см² и 3×10^{21} центров/см². Учитывая, что концентрация углерода в кристаллах алмаза составляет 1.76 атомов/см³, получается, что ~1% атомов углерода, входящих в агрегат, полученный спеканием ДНА, замещен атомами азота и ~1% NV дефектами. При этом следует отдельно отметить, что исследуемые образцы не были подвергнуты облучению.

Исследование релаксационных процессов свидетельствуют о высокой когерентности системы спинов даже при комнатной температуре. Соответствующие времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации составили: $T_1 = 570 \pm 10$ мкс, $T_2 = 0,55 \pm 0,1$ мкс для одиночных доноров азота, $T_1 = 1050 \pm 100$ мкс, $T_2 = 1,2 \pm 0,2$ мкс для NV дефектов.

Проведенные исследования фотолюминесценции в образцах, содержащих NV дефекты, позволили установить, что дополнительно к отрицательно заряженным NV дефектам ($S = 1$), имеющим характерную бесфоннную линию на длине волны 638 нм, в образцах также присутствуют нейтральные NV⁰ центры ($S = 1/2$), бесфоннная линия которых наблюдалась только при низких температурах и соответствует длине волны 532 нм [9].

В сигналах ОДМР, соответствующих NV дефектам, наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции в момент электронного парамагнитного резонанса, обусловленное существованием спин-зависимого оптического канала [21]. Наблюдение спектра ОДМР при высоких магнитных полях свидетельствует о том, что оптическое выстраивание происходит и в высоких магнитных полях. При этом, для обоих переходов, как низкопольного так и высокопольного, в момент электронного парамагнитного резонанса происходит уменьшение интенсивности люминесценции NV дефектов вследствие уменьшения населенности уровня с $M_S = 0$ и увеличения населенности уровней с $M_S = \pm 1$, что приводит к включению безызлучательного канала через метастабильный синглетный уровень ¹A [21].

Следует отметить, что в кристалле алмаза имеется 4 эквивалентных ориентации для NV дефекта вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, а с учетом двойников число ориентаций практически удваивается. При этом оптически возбуждаются в образце все центры, тогда как условия ЭПР реализуются только для одной ориентации дефекта, при этом остальные дефекты находятся в нерезонансных условиях и их люминесценция не изменяется.

В **Заключении** приводятся основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработан метод точного определения изотопного состава кристаллов карбида кремния с измененным изотопным составом по сверхтонкой структуре в спектрах ЭПР известных дефектов. Установление изотопного состава образца карбида кремния, обогащенного изотопом ^{13}C , проведено на примере хорошо изученного центра – отрицательно заряженной вакансии кремния. В результате изменения и точного определения концентрации изотопов ^{13}C в кристалле 6H-SiC, облученном нейтронами (доза 10^{18} см^{-2}) и отожженном до температур 900°C , зарегистрированы новые типы спектров ЭПР, с аксиальной симметрией относительно оси c кристалла, электронным спином $S=1/2$ и большими константами СТ взаимодействия с одним атомом углерода. В качестве дефекта, соответствующего наблюдаемым спектрам была предложена модель дефекта перестановки углерода C_{Si}^+ . Неспаренный электрон нового дефекта на 53% локализован на одном атоме углерода, при этом на 43% на чистой p - орбите, направленной вдоль оси c кристалла и на 10% на sp^2 -гибридизированных орбиталях. Таким образом, дефект смещен из кремниевого узла решетки вдоль оси c кристалла в сторону плоскости sp^2 гибридизации.
2. В 6H-SiC, облученном нейтронами (доза облучения 10^{21} см^{-2}) и отожженном при температуре 2000°C , исследовалась скачкообразная температурная зависимость параметра тонкой структуры D дефекта в триплетном состоянии, состоящего из атома азота и вакансии, занимающих соседние узлы в решетке SiC. Объяснение данной температурной зависимости связано с изменением структуры дефекта с комплекса $\text{N}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ на комплекс $\text{N}_{\text{C}}\text{V}_{\text{Si}}$, т.е. изменением положения азота в решетке SiC.
3. Впервые обнаружены и идентифицированы одиночные доноры азота и азотные пары в кристаллах природных наноалмазов с размерами порядка 150 нм. Благодаря использованию высокочастотного ЭПР впервые удалось разделить сигналы N^0 и N_2^+ центров и определить различие в их g -факторах. Методами высокочастотного ЭПР обнаружены одиночные доноры азота в спеченных детонационных наноалмазах с размерами порядка 8.5 нм, что однозначно свидетельствует о возможности стабильного нахождения доноров азота в детонационных наноалмазах. Наблюдаемые угловые зависимости спектров высокочастотного ЭПР свидетельствуют о самоорганизации детонационных наноалмазов в ориентированные массивы.

4. Исследование детонационных наноалмазов до спекания позволило выявить наличие дополнительных центров с g -факторами 2.0004 и 2.0030, соответствующих центрам, находящимся у поверхности наноалмазной частицы. Установлено, что центры с $g=2.0030$ расположены ближе к поверхности, чем с $g=2.0040$. Благодаря использованию импульсных методов (ЭСЭ) регистрации ЭПР, удалось подавить интенсивные сигналы, связанные с поверхностными центрами. Это позволило обнаружить в образцах детонационных наноалмазов с размерами 4.5 нм одиночные азотные комплексы, а также многовакансионные комплексы.
5. В агрегатах, спеченных при температуре 800°C и давлении 7ГПа детонационных наноалмазов, наблюдались сильно анизотропные спектры ЭПР, соответствующие триплетному состоянию ($S=1$). Параметры тонкой структуры совпадают с соответствующими параметрами ЭПР спектров NV центров в объемных кристаллах алмазов. Наблюдение угловых зависимостей спектров ЭПР в спеченных агрегатах свидетельствует об ориентированности алмазной системы, самоорганизованной в процессе спекания. Более того, при детальном исследовании угловых зависимостей спектров ЭПР обнаружено наличие областей двойникования. Исследования фотолюминесценции, проведенные на образцах спеченных детонационных наноалмазов, содержащих NV дефекты, обнаруживают характерную для NV⁻ дефектов люминесценцию с бесфонной линией 638 нм, а также наличие не только отрицательно заряженных центров (NV⁻, $S=1$), но и нейтральных NV⁰ дефектов со спином $S=1/2$ и бесфонной линией 575 нм.
6. По проведенным оценкам, концентрация NV дефектов и одиночных атомов азота в агрегатах, полученных спеканием детонационных наноалмазов при температуре 800°C, получается, что ~1% атомов углерода должен быть замещен NV дефектами, а ~1% донорами азота. При этом для системы свойственны сравнительно длинные времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации даже при комнатной температуре.

В заключение мне бы хотелось выразить огромную благодарность и признательность моему научному руководителю П.Г. Баранову за направляющее руководство и постановку целей и задач, И.В. Ильину, Н.Г. Романову, А.Г. Бадалян и В.С. Вихнину за неоценимую помощь, поддержку и содержательные дискуссии в течение всей моей научной деятельности. Ф.М. Шахову, С.В. Кидалову, А.Я. Вулю, С.Б. Орлинскому и Г.В. Мамину за плодотворное сотрудничество. Также выражаю искреннюю благодарность всем вместе и индивидуально сотрудникам лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов и моим коллегам Д.О. Толмачеву, Р.А.Бабунцу, Г.Р.Асатрянцу, В.Л. Преображенскому, В.А. Солтамову, В.А.Храмцову, М.В. Музафаровой, С.И. Голощапову за полезные рекомендации, моральную поддержку и помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Isoya, T. Umeda, N. Mizuochi, N. T. Son, E. Janzén, and T. Ohshima Phys. Stat. Sol. (b) **245**, 1298 (2008)
2. U. Kaufmann, J. Schneider, and A. Rauber, Appl. Phys. Lett. **29**, 312 (1976)
3. L. Torpo, S. Poykko, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **57**, 6243 (1998)
4. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz et al., Science **276**, 2012–2014 (1997)
5. J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom, PNAS, **107**, 8513 (2010).
6. D. DiVincenzo, Nature Materials **9**, 468 (2010).
7. P. G. Baranov, A. P. Bundakova, I. V. Borovykh, S. B. Orlinskii, R. Zondervan, and J. Schmidt, JETP Lett. **86**, 202 (2007) [Translated from Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. **86**, 231 (2007)]
8. J.H.N. Loubser and J. A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41** 1201 (1978)
9. F. Jelezko and J. Wrachtrup, Phys. Status Solidi A **203**, 3207 (2006)
10. A.S. Barnard, M. Sternberg, Diamond. Relat. Mat. **16**, 2078 (2007)
11. C. Bradac, T. Gaebel et al. Nano Lett. **9**, 3055 (2009)
12. Y. Mitra, Phys. Rev. B **53**, 11360 (1996)
13. Y.-R. Chang, et al. Nature Nanotech. **3**, 284 (2008)
14. J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, et al. , Nano Lett. **7**, 3433 (2007)
15. A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', M.A. Yagovkina. Patent RU Number 2322389 Priority date October 13, (2006)
16. S. V. Kidalov, F. M. Shakhov et al., Diamond Relat. Mater. **19**, 976 (2010)
17. V.S. Vainer, V.A. Il'in, Soviet Physics: Solid State **23**, 2126 (1981)
18. M.V. Muzafarova, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, V.I. Sankin, and P.G. Baranov, Materials Science Forum Vols. **527-529**, 555 (2006)
19. C.A.J. Ammerlaan, Paramagnetic centers in diamond, Landold-Boernstein New Series, Ed. By M.Schulz, Vol.III / 41A2a, Springer (2001)
20. N.D. Samsonenko and E.V. Sobolev, Письма в ЖЭТФ **5**, 304 (1967)
21. N.B. Manson, R.L. McMurtrie, J. Lumin. **127**, 98 (2007)

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. P. G. Baranov, I. V. Ilyin, A. A. Soltamova, E. N. Mokhov, Identification of the carbon antisite in SiC: EPR of ^{13}C enriched crystals // Physical Review B **77**, 085120 (2008)
2. П.Г. Баранов, И.В. Ильин, А.А. Солтамова, А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, М.Х. Салахов, Обнаружение и идентификация азотных центров в нанодиамазах методами электронного парамагнитного резонанса // Письма в ЖЭТФ, том. 89, вып. 8, с. 473-477 (2009)
3. A.A. Soltamova, I.V. Ilyin, P.G. Baranov, A.Ya. Vul', S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin, M.Kh. Salakhov, Detection and identification of nitrogen defects in nanodiamond as studied by EPR // Physica B: Cond. Mat. **404**, 4518 (2009)

4. A. A. Soltamova, I. V. Ilyin, P. G. Baranov, A. Ya. Vul', S. V. Kidalov, F. M. Shakhov, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, M. Kh. Salakhov, Identification of nitrogen centers in nanodiamonds: EPR studies //Proc. 17th International symposium Nanostructures: Physics and Technology, Minsk, Belarus, June 22-26, 2009, p.80
5. A. A. Soltamova, P.G. Baranov, I.V. Ilyin, A. Ya. Vul', S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, G.V. Mamin, N.I. Silkin, S.B. Orlinskii, M.Kh. Salakhov, Nitrogen centers in nanodiamonds: EPR studies, Materials Science Forum, Vols. 645-648 pp. 1239-1242 (2010)
6. А. А. Солтамова, И. В. Ильин, Ф. М. Шахов, С. В. Кидалов, А. Я. Вуль, Б. В. Явкин, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, П. Г. Баранов, Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию, Письма в ЖЭТФ, том. 92, вып. 2, с. 106-110