

На правах рукописи



СОЛТАМОВ ВИКТОР АНДРЕЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ В
ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ: НИТРИДЕ АЛЮМИНИЯ И
КАРБИДЕ КРЕМНИЯ**

специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор **Баранов Павел Георгиевич**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор **Васютинский Олег Святославович**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Кандидат физико-математических наук, доцент **Ильин Владимир Алексеевич**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет»

Защита диссертации состоится «22» марта 2012 г. в 13.30 на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

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

Автореферат разослан «22» февраля 2012 г.

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



Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Широкозонные полупроводники типа нитридов III–V групп (GaN, AlGaN и AlN) [1] являются наиболее перспективными материалами для создания светодиодов и лазерных диодов, работающих в ультрафиолетовой области. Нитрид алюминия (AlN) – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 6.0 эВ при комнатной температуре. Кристаллы InN, GaN и AlN со структурой вюрцита образуют непрерывный ряд смешанных соединений с шириной запрещенной зоны, изменяющейся от 0.7 эВ до 6.0 эВ, то есть на основе этих соединений могут быть созданы оптические приборы, работающие на длинах волн, изменяющихся от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона. AlN также представляет большой интерес для применений в приборах, работающих при повышенных температурах и мощностях.

Номинально чистые кристаллы AlN проявляют проводимость n типа, однако, характеризуются высоким электрическим сопротивлением, что свидетельствует о наличии дефектов с глубокими уровнями, которые компенсируют или ионизируют мелкие доноры [2]. Выяснение природы дефектов и глубины залегания их уровней в запрещенной зоне и влияние на оптические характеристики AlN является чрезвычайно важной задачей современных исследований.

Кроме дефектов с глубокими уровнями на проводимость AlN может влиять такое физическое явление, как самокомпенсация мелких доноров [3] в результате, так называемой, $DХ$ -релаксации [4]. Этот процесс обусловлен переносом электрона между соседними донорами, в результате которого один из доноров ионизируется, а второй захватывает дополнительный электрон, что вызывает локальную релаксацию решетки, приводящую к образованию состояния с глубоким энергетическим уровнем. Поэтому, для эффективного легирования кристаллов AlN, необходимо найти такие донорные примеси, которые не подвержены эффектам самокомпенсации и являются активными при комнатных температурах. Не менее важная задача – идентифицировать донорные примеси, которые подвержены $DХ$ -релаксации.

На сегодняшний день одним из основных направлений развития, как фундаментальных основ спектроскопии одиночных квантовых объектов, так и элементной базы квантовой оптики, квантовых вычислений и магнитометрии, является азотно-вакансионный (NV) дефект в алмазе. Благодаря существованию механизма оптического выстраивания спиновых подуровней триплетного основного состояния, NV дефект является первым одиночным центром на котором была реализована регистрация магнитного резонанса при комнатных температурах. На основе одиночного NV дефекта было продемонстрировано успешное создание магнитометра с

наноразмерным пространственным разрешением, связанной пары кубитов (прототип квантового компьютера), одиночного источника фотонов, спинового зонда для биологических исследований.

Тем не менее, *NV* дефекты в алмазе имеют ряд недостатков, наиболее характерными из которых является недостаточная технологичность алмазных полупроводниковых материалов, оптический диапазон возбуждения и люминесценции далекий от полосы прозрачности современной волоконной оптики, отсутствие возможности варьирования длины волны излучения, а также фиксированность микроволновой частоты в гигагерцовом диапазоне. Дополнительные трудности возникают из-за примесного характера дефекта и наличия ядерного спина азота в *NV* дефекте, что ухудшает релаксационные свойства системы.

Поэтому, на сегодняшний день ведется активный поиск систем, аналогичных по своим свойствам *NV* дефекту в алмазе, но не обладающих его недостатками. В работах [5] было показано, что ряд дефектов в карбиде кремния (SiC) являются перспективными системами для замены *NV* дефектов в алмазе. Теоретически было показано [6], что триплетные центры в SiC – достойные конкуренты *NV* дефекту в алмазе и потенциально могут сохранять оптическую поляризацию спиновых подуровней при комнатной температуре. Впервые инверсная населенность в SiC наблюдалась в работе [7] при низких температурах. В работе [5] удалось наблюдать оптически индуцированную инверсную населенность на вакансии кремния вплоть до 250 К. В недавней работе [8] оптически индуцированную инверсную населенность удалось зарегистрировать на дивакансии углерод-кремний. Однако, активные исследования в этом направлении только начинаются.

Вышесказанное определяет актуальность темы настоящей работы. Первая часть работы сконцентрирована на экспериментальных исследованиях дефектов в объемных кристаллах AlN методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), высокочастотного электронного спинового эха (ЭСЭ), двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), оптически-детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), термолюминесценции (ТЛ) и оптического поглощения (ОП). Вторая часть работы посвящена исследованию методами ЭПР, ОДМР и время-разрешенного ЭПР (ВР-ЭПР) возможности оптически-индуцированного выстраивания спиновых подуровней вакансий кремния V_{Si} в карбиде кремния при комнатной температуре, открывающих возможности использования этой системы как альтернативы *NV* дефектам в алмазе.

Цель работы состояла в идентификации собственных и примесных дефектов в монокристаллах нитрида алюминия и исследовании их свойств, в том числе их влияния на оптические и электрические свойства нитрида алюминия, определяющие его прикладные возможности, а также в

изучении возможности оптически-индуцированного выстраивания спиновых подуровней вакансионных дефектов в карбиде кремния при комнатной температуре.

В задачи работы входило изучение следующих вопросов:

- Исследование методом ЭПР свойств мелких доноров в монокристаллах AlN. Идентификация доноров, активных при комнатной температуре и не подверженных явлению самокомпенсации.
- Определение электронной структуры центров окраски, ответственных за оптическое поглощение в видимой области, определение глубины залегания уровней этих дефектов в запрещенной зоне кристалла AlN методами ЭПР, оптического поглощения и термолюминесценции.
- Зондирование сверхтонких и квадрупольных взаимодействий центров окраски в монокристаллах AlN для установления их электронной структуры методами ЭПР, ЭСЭ и ДЭЯР.
- Идентификация и исследование свойств собственных дефектов с глубокими донорными уровнями в кристаллах AlN методом ОДМР.
- Регистрация и анализ спектров ЭПР переходных элементов в монокристаллах нитрида алюминия, их химическая идентификация и определение зарядового состояния, нахождение параметров спинового гамилтониана.
- Реализация оптически индуцированной инверсной населенности спиновых подуровней основного состояния вакансии кремния V_{Si} в 4H- и 6H-SiC при комнатной температуре. Изучение спиновых свойств системы при комнатной температуре.

Научная новизна работы.

- Идентифицированы три типа мелких доноров в нитриде алюминия. Из анализа спектров ЭПР сделан вывод о положении доноров в кристаллической решетке и определена их электронная структура. На основании температурных зависимостей сигналов ЭПР сделан вывод о том, что два типа доноров (кислород, замещающий азот (O_N) и углерод, замещающий алюминий (C_{Al}), подвержены механизму самокомпенсации (DX-релаксации), в то время как кремний, замещающий алюминий (Si_{Al}) является классическим мелким донором активным при комнатных температурах. Оценены боровские радиусы водородоподобных волновых функций мелких доноров.
- Идентифицирована вакансия азота в нейтральном зарядовом состоянии (V_N^0). Определены величины сверхтонких и квадрупольных взаимодействий с магнитными моментами ядер алюминия и азота вплоть до пятой координационной сферы дефекта. Определена глубина залегания донорного уровня центра окраски V_N^0 в AlN. Установлено, что наличие данного центра окраски приводит к поглощению в видимой области спектра с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм. Выработаны

рекомендации для оптимизации технологии создания прозрачных в видимой области монокристаллических подложек нитрида алюминия.

- Методом ОДМР идентифицирован дефект в виде азотной дивакансии ($V_N - V_N$) в монокристаллическом AlN и установлено наличие спин-зависимого канала люминесценции V_N^0 центров.

- Впервые наблюдались спектры ЭПР переходных элементов в монокристаллах нитрида алюминия – Fe^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{3+} . Определены параметры спинового гамильтониана этих центров и исследованы их спиновые свойства.

- Впервые продемонстрирована возможность создания долгоживущей инверсной населенности спиновых подуровней основного состояния вакансии кремния V_{Si} в 4H- и 6H-SiC при комнатной температуре путем облучения неполяризованным светом.

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнительным анализом экспериментальных данных, полученных с помощью различных методик, а также их соответствием с имеющимися на сегодняшний день экспериментальными и теоретическими результатами. Результаты работы опубликованы в авторитетных реферируемых отечественных и международных журналах и докладывались на различных всероссийских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования заключается в том, что автором получены принципиально новые данные, касающиеся свойств собственных и примесных дефектов в нитриде алюминия. Проведенные исследования свойств мелких доноров, в том числе самокомпенсации мелких доноров, позволят в значительной степени улучшить технологию создания монокристаллов AlN с *n*-типом проводимости. Данные, показывающие, что кремний является классическим мелким донором с водородоподобной волновой функцией, позволят использовать его как основную донорную примесь в AlN.

Поскольку анализ свойств глубоких доноров в полупроводниках не подчиняется теории эффективных масс, поэтому для каждого типа глубоких доноров строятся отдельные теоретические модели. Результаты исследований вакансии азота в AlN методом высокочастотного ДЭЯР найдут широкое приложение в теоретических исследованиях оптико-физических свойств AlN, поскольку были определены такие фундаментальные параметры распределения плотностей волновых функций донорного электрона, как константы сверхтонких и квадрупольных взаимодействий с атомами азота и алюминия в нескольких координационных сферах. Знание энергии ионизации и полосы оптического поглощения, обусловленной наличием этого глубокого донора, позволит качественно улучшить электро-оптические характеристики приборов на базе AlN.

Исследования проведенные в SiC открывают новую область применения этого и без того очень перспективного материала. Наличие долгоживущего оптического выстраивания одного из спиновых подуровней основного триплетного состояния при комнатной температуре, показанное в диссертационной работе, потенциально делает SiC одним из наиболее перспективных материалов, значительно расширяющим элементную базу для создания квантовых компьютеров, магнитометров, квантово-оптических систем передачи информации.

Защищаемые положения:

1. Идентифицированы три основных типа мелких доноров в AlN: кислород, замещающий атом азота (O_N), углерод, замещающий атом алюминия (C_{Al}), и кремний, замещающий атом алюминия (Si_{Al}). Мелкие доноры O_N и C_{Al} подвержены механизму самокомпенсации. Si_{Al} является мелким донором, стабильным при комнатной температуре.
2. На основании данных высокочастотного импульсного ЭПР и ДЭЯР установлена электронная структура глубокого центра окраски в AlN, который является нейтральной вакансией азота V_N^0 .
3. Корреляция данных ЭПР и высокотемпературной термолюминесценции позволила определить энергию активации V_N^0 центра, которая составляет $E_a \sim 0.75$ эВ.
4. Вакансия азота в нейтральном зарядовом состоянии V_N^0 является причиной возникновения оптической полосы поглощения в кристаллах нитрида алюминия с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм.
5. Резонансное тушение люминесценции в нулевых магнитных полях, зарегистрированное в спектрах ОДМР в монокристаллах, содержащих V_N^0 центров, связано с наличием безызлучательного спин-зависимого канала.
6. Исследования монокристаллов AlN, легированных железом, показали наличие в них переходных металлов: Fe^{2+} ($S = 2$) и Ni^{3+} и Cr^{3+} ($S = 3/2$). Параметры спинового гамильтониана парамагнитных центров: Fe^{2+} : $S = 2$, $g_{\parallel} = 2.003$, $g_{\perp} = 2.120$, $D = 7.93$ см⁻¹, Ni^{3+}/Cr^{3+} ($S = 3/2$), g –g-фактор ($g_{\parallel} = 1.975$, $g_{\perp} = 2.10$), $D = 7.93$ см⁻¹.
7. Возможно создание двух типов спиновой поляризации подуровней основного состояния V_{Si} в 4H- и 6H-SiC при комнатной температуре путем оптического облучения неполяризованным светом.
8. Измерения фотокинетических характеристик сигнала ЭПР вакансий в 4H-SiC показали, что основное триплетное состояние обладает высокой спиновой когерентностью (более 80 мкс) при комнатной температуре.

Апробация результатов работы. Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на конференциях: VI – Международный семинар «Карбид кремния и родственные материалы» (ISSCRM-2009), Россия, Великий Новгород; 28-ая европейская

конференция «DIAMOND 2011»; Венгрия, Будапешт; XIV Международный Феофиловский Симпозиум, Россия, Санкт-Петербург; Международная конференция «Физика диэлектриков», Россия, Санкт-Петербург; 8-я всероссийская конференция «Нитриды Галлия, Индия и Алюминия – структуры и приборы», Россия, Санкт-Петербург; 9 международная конференция по нитридным полупроводникам (9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9)), Великобритания, Глазго; Молодежная конференция для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика и астрономия»; 4 Международная конференция "Спиновая Физика, Спиновая Химия, Спиновые технологии" ("Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology"), Россия, Казань;

Публикации: по результатам исследований, изложенных в диссертации, имеется 5 опубликованных работы в реферируемых российских и зарубежных журналах. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура диссертации: Диссертация состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка цитируемой литературы.

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

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный исследованию собственных и примесных дефектов в монокристаллическом нитриде алюминия. Особое внимание уделено предшествующим исследованиям мелких и глубоких доноров в AlN и родственных материалах, таких как GaN и ZnO, методом ЭПР, ДЭЯР и ОДМР. Проведен анализ известных на сегодняшний день исследований AlN методом термолюминесценции и оптическим поглощением. Представлен обзор как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных свойствам вакансионных дефектов в карбиде кремния. Особое внимание уделено сравнению свойств вакансионных дефектов в SiC со свойствами NV-дефектов в алмазе. В конце главы сформулированы **цели и задачи** диссертационной работы.

Во второй главе описаны технологии изготовления исследуемых образцов AlN, а также приведено описание использованных методик исследований. Объемные монокристаллы AlN выращивались сублимационным сэндвич-методом на подложках SiC [9]. В работе исследовались четыре различных монокристалла нитрида AlN: (i) кристаллы AlN, выращенные из отожженного при температуре 2200 °С коммерческого порошка AlN (содержание кислорода $\sim 10^{19}$ см⁻³); (ii) кристалл AlN, выращенный с добавлением железа. Объемные монокристаллы SiC двух основных полиморфных типов 4H и 6H, которые были облучены нейтронами дозой 10^{15} см⁻² – 10^{16} см⁻² при комнатной температуре.

В конце главы приведено описание установки для регистрации ЭПР (9.4 ГГц), ОДМР (35 ГГц). Представлены методики измерений высокочастотного ЭСЭ и ДЭЯР (94 ГГц). Изложены основные принципы метода время-разрешенного ЭПР. Описаны методики измерения термолуминесценции и оптического поглощения.

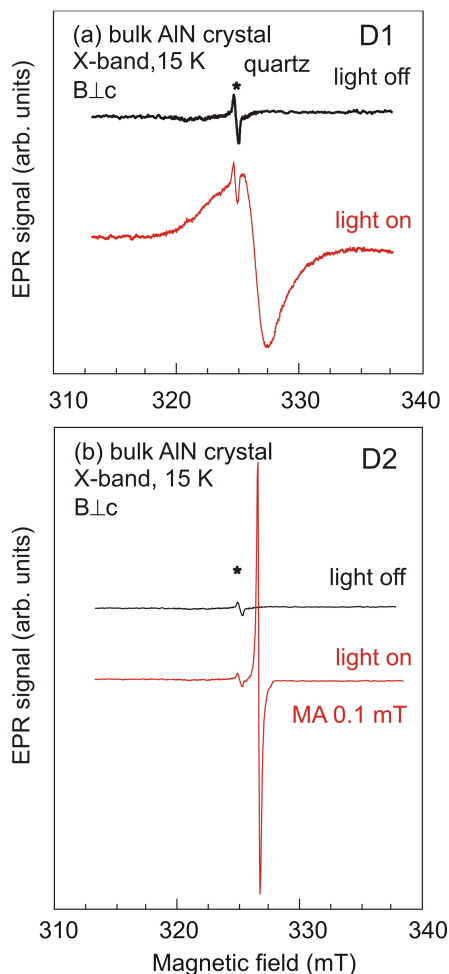


Рис.1 Спектры ЭПР X-диапазона, записанные при ориентации магнитного поля перпендикулярной оси c до и после оптической накачки, черный и красный спектры, соответственно. Температура $T=15$ К.

В третьей главе представлены результаты исследований мелких доноров в AlN. На Рис.1 и 2 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в на частоте 9.4 ГГц при температуре 15 К до и после оптического возбуждения в образцах, выращенных из коммерчески чистого и отожженного порошка AlN (содержание кислорода $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$), в перпендикулярной ориентации магнитного поля B относительно гексагональной кристаллографической оси c кристалла ($B \perp c$). Из спектров, представленных на Рис. 1, видно, что оптическое возбуждение ($\lambda \leq 700$ нм) приводит к появлению сигналов ЭПР, обозначенных как $D1$ и $D2$. Небольшая анизотропия g -факторов примерно одинакова для этих сигналов, однако разница в ширине линии ЭПР, ΔB , значительна. В Таблице 1 приведены значения g -факторов и ΔB этих сигналов.

Были исследованы зависимости интенсивности сигналов $D1$ и $D2$ от длины волны оптического возбуждения и температуры. Зависимости носят одинаковый характер. Показано, что при уменьшении длины волны оптического возбуждения относительные интенсивности сигналов $D1$ и $D2$

увеличиваются. Интенсивности сигналов $D1$ и $D2$ постоянны в диапазоне температур от 4.5 до 30 К, затем резко падают и при температурах выше 60 К сигналы ЭПР центров не наблюдаются.

Таблица 1. Параметры сигналов ЭПР $D1$ и $D2$ центров

Центр	g_{\parallel}	g_{\perp}	ΔB_{\parallel} , мТ	ΔB_{\perp} , мТ
D1	1.986	1.985	4.1	2.3
D2	1.992	1.991	0.7	0.3

Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что наиболее вероятным механизмом, приводящим к исчезновению сигнала ЭПР $D1$ и $D2$ центров, является механизм самокомпенсации мелких доноров, который связан с переносом электрона между соседними донорами, в результате которого один из доноров ионизируется, а второй захватывает дополнительный электрон, что вызывает локальную релаксацию решетки, приводящую к образованию состояния с глубоким энергетическим уровнем.

Положения донорной примеси в решетке AlN было определено на основании анализа ширины линий ЭПР центров $D1$ и $D2$. Известно, что в случае неразрешенных СТВ ширина линии определяется по формуле:

$$\Delta B = \frac{2}{g_{\mu_B}} \left[\sum_i^R f(^N X) n_i(X) \frac{a_i^2(^N X) I(I+1)}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1),$$

где $f(^N X)$ - концентрация изотопа X (^{27}Al или ^{14}N), n_i - число эквивалентных мест для X атомов в i -ой координационной сфере, a_i - константа изотропного СТВ.

Поскольку для ^{27}Al константа СТВ много больше, чем для ^{14}N и ядерный спин ^{27}Al ($I= 5/2$) больше ядерного спина ^{14}N ($I= 1$), то при взаимодействия с алюминием, расположенном в первой координационной сфере дефекта, ширина линии ΔB должна быть много больше, чем при взаимодействии с азотом. Таким образом, центр $D1$ - это мелкий донор, замещающий атом азота в кристаллической решетке AlN. Соответственно донор $D2$, характеризуемый сигналом ЭПР с меньшей ΔB , является атомом, замещающим атом Al в решетке AlN. Более того, поскольку СТС в спектрах ЭПР не наблюдалась, был сделан вывод о том, что доноры $D1$ и $D2$ - это химические элементы с низкой природной распространенностью изотопов с ненулевым ядерным спином. На основании изложенных выше рассуждениях сделан вывод, что $D1$ - это кислород ^{17}O (^{17}O , $I= 5/2$, природная распространенность 0.038%) в азотной позиции, а $D2$ - это углерод в алюминиевой позиции C_{Al} (^{13}C $I= 1/2$, 1.07%) или донор кремния в позиции алюминия Si_{Al} (^{29}Si , $I=1/2$, 4.68%). Такая идентификация донорных центров связана еще и с тем, что кислород, углерод и кремний являются наиболее вероятными неконтролируемыми донорными примесями, возникающими в процессе роста кристаллов.

Спектры ЭПР сигналов $D3$ приведены на Рис. 2. В верхней части Рис. 2 приведен спектр ЭПР, зарегистрированный при комнатной температуре без оптического возбуждения. В нижней части приведены спектры ЭПР зарегистрирован при температуре $T=200$ К без оптического возбуждения (черный, light off) и при оптическом возбуждении с длиной волны $\lambda \leq 650$ нм (красный спектр, light on). Спад интенсивности сигнала ЭПР, индуцированного светом, после того, как оптическое возбуждение было отключено, приведен на Рис. 2 (вставка). Ширина линии ЭПР мелкого донора, обозначенного как $D3$, зависит как от температуры, так и от интенсивности оптического возбуждения. Ширина линии ЭПР уменьшается с возрастанием температуры в диапазоне от $T=4$ К– 40 К ($\Delta B = 1$ мТл при $T=4$ К и $\Delta B < 0.1$ мТл при $T > 40$ К).

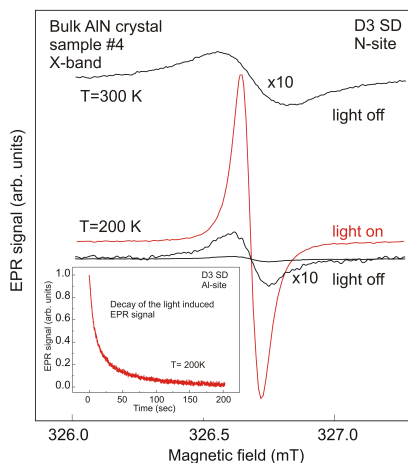


Рис. 2 Спектры ЭПР (9.4 ГГц, $B||c$). Верхний спектр записан температуре $T=300$ К. Нижний черный спектр при $T=200$ К. Красный спектр при $T=200$ К после оптического возбуждения. На вставке показан спад оптически возбужденного сигнала ЭПР до своего прежнего уровня после выключения подсветки.

температуре. Зависимости набора свойств $D3$ -центра не удовлетворяет модели DX – релаксации мелких доноров. Таким образом впервые было экспериментально продемонстрировано, что доноры кремния являются классическими мелкими донорами с водородоподобной волновой функцией, которые не подвержены самокомпенсации (DX -релаксации) и являются активными при комнатных температурах.

Температурная зависимость сигнала ЭПР, его g -фактор практически полностью совпадают с данными, приведенными ранее в работах [10, 11], в которых проводились исследования пленок нитрида алюминия, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксией и легированные кремнием. Наблюдавшийся в работах сигнал ЭПР был приписан донору кремния, замещающего алюминий в решетке AlN.

Учитывая, что поведение сигнала ЭПР донора $D3$ схоже с поведением спектров ЭПР доноров кремния в эпитаксиальных слоях, легированных кремнием, можно сделать вывод, что наблюдаемый нами сигнал ЭПР принадлежит именно им. Однако, в отличие от предыдущих работ, в настоящей работе впервые показано, что сигнал наблюдается при комнатной

В четвертой главе представлены

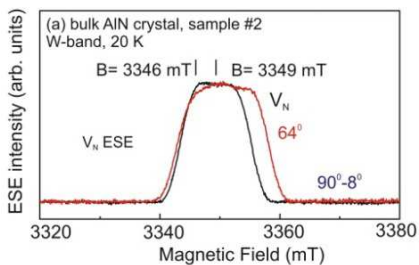


Рис.3 Спектры ЭСЭ V_N^0 центра, зарегистрированные при ориентации магнитного поля $\theta = 82^\circ$ (черный спектр) и $\theta = 64^\circ$ (красный спектр) относительно оси c кристалла при температуре $T=20$ К.

электрона кислорода, замещающего атом азота (O_N), либо донорного электрона азотной вакансии (V_N), с ядерным спином ^{27}Al . В работе [2], было сделано предположение, что данный дефект может являться дефектом перестановки (антисайтом). Как было показано в третьей главе диссертации, кислороду, замещающему атом азота, соответствуют спектры ЭПР с параметрами $g_{\parallel} = 1.986$, $g_{\perp} = 1.985$, $\Delta B_{\parallel} = 4.1$ мТл, $\Delta B_{\perp} = 2.3$ мТл (см. Рис. 1) и он является мелким донором, подверженным DX -релаксации.

Для установления пространственного распределения плотности волновой функции донорного электрона вакансии азота были проведены исследования методом ДЭЯР на частоте 94 ГГц. Спектры ДЭЯР нейтральной вакансии азота (V_N^0), зарегистрированные в резонансном поле 3346 мТл на частоте 94 ГГц при $T=20$ К приведены на Рис.4. Спектры содержат несколько групп линий, симметрично расположенных вокруг ядерной Зеемановской частоты ^{27}Al ($\nu_{\text{Зеем}}(^{27}\text{Al})$). Эти симметричные пачки линий, обозначенные как **I**, **II**, **III**, **IV**, появляются за счет сверхтонких и квадрупольных взаимодействий с ядрами алюминия. Номер группы убывает по мере удаления от $\nu_{\text{Зеем}}(^{27}\text{Al})$.

Спектр ДЭЯР V_N^0 может быть описан спиновым гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \sum_i (\hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot \vec{P} \cdot \hat{I}_i - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \hat{I}_i), \quad (2)$$

где \hat{S} – это электронный спиновый оператор с $S = 1/2$, \hat{I}_i – ядерный спиновый оператор. \vec{P} , \vec{A} – тензоры квадрупольного и сверхтонкого взаимодействий, тензор \vec{g} учитывает аксиальную симметрию центра относительно гексагональной оси c и выражается через $g_{\parallel} = 2.002$ и $g_{\perp} = 2.006$. μ_N , g_N – ядерный магнетон и ядерный g -фактор, соответственно.

результаты исследований глубоких донорных центров в кристаллах AlN методами ЭСЭ и ДЭЯР (94 ГГц).

На Рис. 3 представлен спектр ЭСЭ для двух ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси c при $T = 20$ К. Спектр хорошо объясняется неразрешенной СТС, возникающей от взаимодействия с ^{27}Al ($I = 5/2$).

Аналогичный спектр ЭПР, зарегистрированный в X -диапазоне, наблюдался ранее в работе [12], в которой данное СТ взаимодействие было интерпретировано как взаимодействие либо донорного

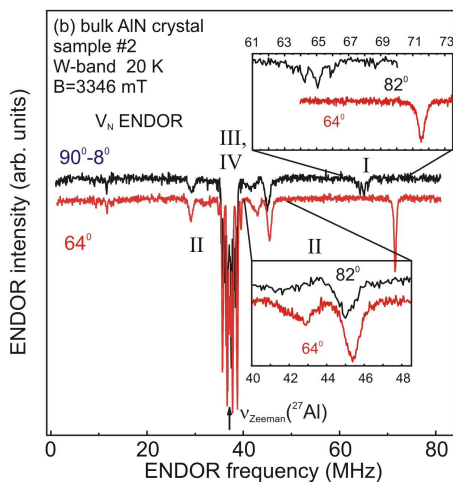


Рис.4 Спектры ДЭЯР, при ориентации магнитного поля $\theta = 82^\circ$ (черный спектр) и $\theta = 64^\circ$ (красный спектр). Температура $T=20\text{K}$. Стрелкой указана ядерная зеемановская частота ^{27}Al $\nu_{\text{Зеем}}(^{27}\text{Al})$

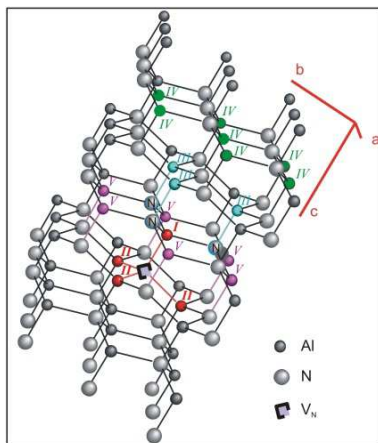


Рис.5 Ионное окружение V_N^0 центра. Донорный электрон сильно локализован на атомах, обозначенных **I, III, IV**.

На Рис.5 приведена кристаллическая решетка AlN с вакансией азота в центре, на которой обозначены группы атомов, взаимодействия с которыми отражены в спектрах ДЭЯР. Номера атомных групп соответствуют номерам групп линий на спектрах ДЭЯР, отвечающих квадрупольным и сверхтонким взаимодействиям. Группа линий, обозначенная **I**, соответствует наибольшему СТВ V_N^0 с одним атомом алюминия, который расположен по направлению гексагональной оси c . Параметры взаимодействия приведены в Табл. 2.

Группа линий, обозначенная **II**, соответствует неразрешенным СТВ спина донорного электрона с ядерными спинами ^{27}Al в базисной плоскости. Наличие в этой пачке двух пар линий вызвано анизотропным СТВ и неэквивалентностью трех связей, которая вызвана наличием внешнего магнитного поля. Наиболее важным следствием из анализа линий ДЭЯР группы **II** является отсутствие квадрупольной структуры от взаимодействия с четвертым атомом Al, которая возникла бы в том случае, если на место азотной вакансии встал бы атом Al, образуя тем самым антисайт дефект. Следовательно, можно сделать вывод о том, что наблюдаемый дефект не является антисайтом Al_N .

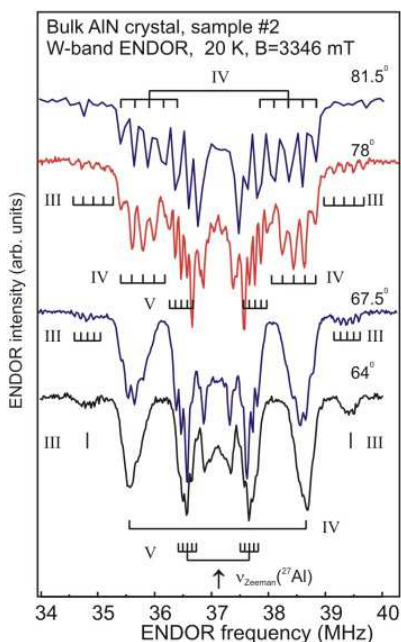


Рис.6 Угловая зависимость центральной части спектров ДЭЯР. Сверху вниз приведены ориентации 81.5° , 78° , 67.5° , 64° . Стрелкой указана $\nu_{\text{Зеем}}(^{27}\text{Al})$

квадрупольное расщепления составляют $A = 1.092$ МГц, $P = 0.075$ МГц, соответственно.

Таблица 2. Параметры сверхтонких и квадрупольных взаимодействий для III и IV группы линий

	P , МГц	A , МГц	
I	0.86	$A_{\parallel} = 113.0$	$A_{\perp} = 54.19$
III	0.19	$A_{\parallel} = 4.33$	$A_{\perp} = 5.82$
IV	0.21	$A_{\parallel} = 2.39$	$A_{\perp} = 5.12$

Во второй части главы приведены исследования по определению глубины залегания донорного уровня вакансии V_N^0 в запрещенной зоне AlN и соответствующей ей полосы оптического поглощения. На Рис.7 представлены спектры ЭПР V_N^0 центров до облучения (черный спектр) и после облучения (красный спектр) рентгеном. Из спектров видно, что после облучения рентгеновскими лучами при комнатной температуре появляется

При рассмотрении центральной части спектров ДЭЯР в увеличенном масштабе (Рис. 6), можно увидеть несколько групп линий сигналов ДЭЯР, симметрично расположенных относительно $\nu_{\text{Зеем}}(^{27}\text{Al})$. Каждая группа III и IV содержат пять линий, что отражает разрешенную квадрупольную структуру. Ядра, атомы которых участвуют в этом взаимодействии указаны на Рис. 5 соответствующими цифрами - III, IV.

Из анализа угловой зависимости был сделан вывод о том, что симметрия центра соответствует аксиальной. Параметры сверхтонких и квадрупольных взаимодействий для каждой группы, определённые из спектров, сведены в Таблицу 2.

Взаимодействия, обозначенные на спектрах V, соответствуют взаимодействиям с ядрами ^{27}Al , приведенными на Рис.5. Квадрупольное расщепление хорошо видно только для ориентации 64° . Для этой группы сверхтонкое и

сигнал ЭПР, соответствующий вакансиям азота в нейтральном зарядовом состоянии.

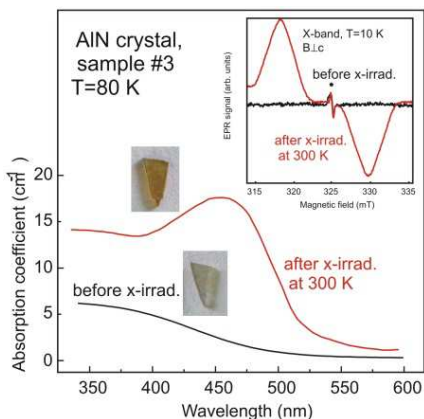


Рис.7 Спектры ОП при $T = 80$ К до (черный спектр) и после облучения рентгеном (красный спектр). На вставке спектры ЭПР до и после облучения рентгеном. Также приведены фотографии образца.

Нагревание облученных рентгеном кристаллов AlN приводит к сильной термолюминесценции, которая сопровождается резким уменьшением интенсивности спектров ЭПР. После полного высвечивания интенсивность спектра ЭПР вакансий азота V_N^0 возвращается к исходному уровню интенсивности, наблюдавшейся до облучения.

Таким образом, коррелируя данные ЭПР и ТЛ возможно определить энергию активации E_a донора. Используя, так называемую, классическую модель термолюминесценции, можно определить E_a по известной зависимости $I(T)$ (5).

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right], \quad (3)$$

где n_0 – равновесная концентрация электронов, β – постоянная скорость, E_a – термическая энергия активации электронов в ловушках, s – частотный фактор. Исследование температурной зависимости термолюминесценции позволило определить глубину залегания донорного уровня V_N^0 в запрещенной зоне, которая равна ~ 75 мэВ.

Были также проведены исследования ТЛ в кристалле, облученном рентгеновскими лучами при $T = 77$ К. Обнаружен сигнал ТЛ, соответствующий донорному центру с уровнем, лежащим ~ 32 мэВ ниже

Из спектров оптического поглощения (Рис.7) видно, что до облучения образец был абсолютно прозрачным (черный спектр и фото образца). После рентгеновского облучения спектр оптического поглощения и спектр ЭПР изменились радикально. В оптическом поглощении появилась полоса с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм. В спектре ЭПР появился сигнал, соответствующий V_N^0 центрам. Таким образом, был сделан вывод, что V_N^0 центры являются центрами окраски в AlN с полосой поглощения $\lambda = 450$ нм.

дна зоны проводимости. Однако, из-за отсутствия корреляции с данными ЭПР природу дефектов в данном случае установить не удалось.

Для более комплексного изучения оптических свойств кристаллов AlN, содержащих вакансионные дефекты, были проведены исследования методом ОДМР. ОДМР регистрировался по изменению интенсивности люминесценции, индуцированной посредством облучения образца через оптическое окно криостата светом дейтериевой лампы (спектр лампы лежит в диапазоне $\lambda=250 \text{ нм} \div 400 \text{ нм}$). Регистрация люминесценции проводилась в диапазоне длин волн $\lambda=550 \text{ нм} \div 600 \text{ нм}$.

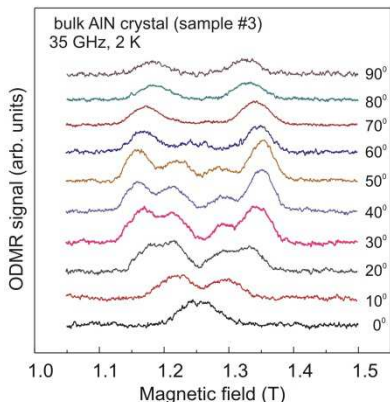


Рис.8 Угловые зависимости спектров ОДМР (35 ГГц, 2 К) при вращении магнитного поля в плоскости $(11\bar{2}0)$.

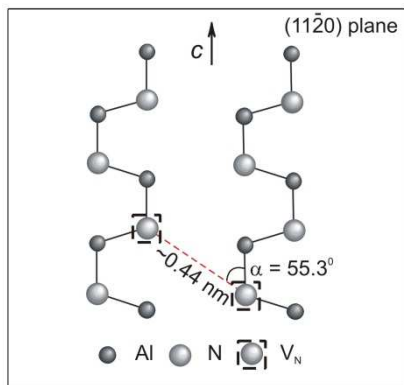


Рис.9 Модель азотной дивакансии ($V_N - V_N$) в решетке AlN. Вакансии азота расположены в соседних (0001) плоскостях

На Рис.8 приведены угловые зависимости спектров ОДМР, зарегистрированные при $T = 2 \text{ К}$. Такие зависимости ОДМР характерны для систем со спином $S = 1$. Из анализа угловой зависимости спектров ОДМР было установлено, что принципиальная ось z дефекта лежит в плоскости $(11\bar{2}0)$ и составляет угол $\alpha = 55^\circ$ с гексагональной осью c . Именно в этом направлении пара азотных вакансий $V_N - V_N$ занимает соседние ближайшие азотные узлы кристаллической решетки AlN в плоскостях (0001) , а расстояние между вакансиями составляет порядка $d \approx 0.44 \text{ нм}$. Схематично этот дефект изображен на Рис. 9.

На Рис.10 представлена зависимость люминесценции от величины магнитного поля (черная кривая). Спектр был записан без приложения микроволновой частоты. Резкое возрастание интенсивности люминесценции (эффект порядка 10%) было вызвано за счет приложения малых магнитных полей порядка 10 мТ. При приложении микроволновой частоты (35 ГГц) в полях, соответствующих g -фактору равному $g = 2$, наблюдался отрицательный сигнал ОДМР (Рис.12, красная кривая). Форма

линии, величина и анизотропия ширины этого сигнала говорят о том, что, скорее всего, эта линия связана с V_N^0 центрами. Важное свойство этих магнитооптических явлений состоит в том, что они являются температурно-независимыми в довольно широком диапазоне температур (от 2 К до 20 К). Следовательно, изменение интенсивности люминесценции

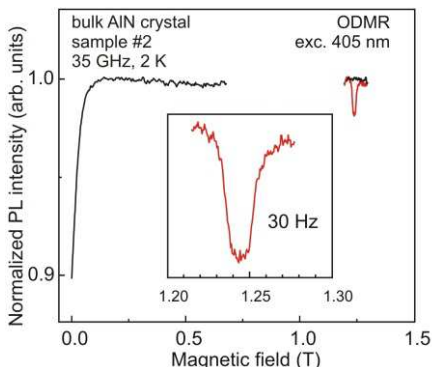


Рис.10 Зависимость интенсивности люминесценции от магнитного поля без приложения микроволновой частоты (черная кривая) и при приложении 35ГГц (красная кривая)

магнитного поля по отношению к кристаллографической оси c . Анализ угловой зависимости сигнала ЭПР (линия $L1$) позволил определить вид спинового гамильтониана:

$$\hat{H} = \mu_B [g_{\parallel} B_z \hat{S}_z + g_{\perp} (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y)] + D [\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad (4),$$

где μ_B - магнетон Бора, S – электронный спин центр ($S=2$), g – g -фактор ($g_{\parallel}=2.003$, $g_{\perp}=2.120$), $D = 7.93 \text{ см}^{-1}$ – параметр тонкой структуры, характеризующий гексагональное кристаллическое поле.

Исследования температурной зависимости, анизотропии g -фактора и спинового состояния системы ($S=2$) позволили сделать вывод о том, что парамагнитный центр, соответствующий наблюдаемым спектрам ЭПР, относится к группе переходных металлов и имеет электронную конфигурацию $3d^6$. Отсутствие сверхтонкой структуры (СТС) в спектрах свидетельствует о том, что ядерный спин парамагнитной примеси должен иметь малую природную распространенность. Поскольку известно, что кристалл был выращен при добавлении железа, был сделан вывод о том, что данная парамагнитная примесь - ион железа в зарядовом состоянии Fe^{2+} . Сигналы ЭПР, обозначенные на Рис.11 как $L2$, $L3$ и $L4$, ведут себя аналогично сигналу $L1$. Отличие между спектрами составляет несколько

в малых магнитных полях, а так же наличие отрицательного сигнала ОДМР обусловлены не температурными эффектами, а тем, что вероятности перехода являются спин-зависимыми. В диссертационной работе представлена модель, описывающая такую спиновую селективность.

В третьей главе представлены результаты исследований ЭПР (9.4 ГГц) образца AlN, выращенного с добавлением железа. На Рис. 11 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные при различных ориентациях

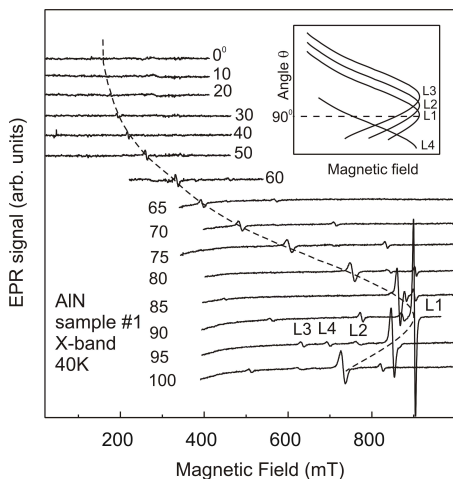


Рис.11 Спектры ЭПР (9.4 ГГц) зарегистрированные при $T=70\text{K}$ при различных ориентациях магнитного поля относительно гексагональной кристаллографической оси c . Теоретический расчет угловой зависимости сигнала ЭПР L1 показан пунктирной линией. Небольшое отклонение угловых зависимостей сигналов L2, L3 и L4 показано на вставке.

градусов относительно гексагональной оси c . Следовательно, можно сделать вывод, что исследуемый образец AlN содержит как минимум три домена, разориентация между которыми составляет $5^0, -10^0$ и $+15^0$ относительно оси c наибольшего из доменов.

В спектрах ЭПР, зарегистрированный в том же образце присутствовали три линии, угловая зависимость которых характерна для центров с $S=3/2$. Параметр D расщепления в нулевом поле наблюдавшийся для данных центров, весьма велик ($D \gg g\mu_B B$), поэтому в рамках проводимого эксперимента наблюдались только переходы $M_s = -1/2 \leftrightarrow M_s = 1/2$ нижнего кramerсова дублета. Для оценки основных параметров расщепления в нулевом магнитном поле был подобран

эффективный спиновый гамильтониан вида:

$$\hat{H} = \mu_B [g_{\parallel}' B_z \hat{S}_z' + g_{\perp}' (B_x \hat{S}_x' + B_y \hat{S}_y')] \quad (5),$$

где g' - эффективный g -фактор ($g_{\parallel}' = 1.975$ и $g_{\perp}' = 4.2$ для наиболее интенсивного сигнала, для остальных двух сигналов с приемлемой точностью может быть определен только эффективный g -фактор в параллельной ориентации $g_{\parallel}' = 2.00$), S' - эффективный спин ($S = 1/2$).

На основании того, что

$$g_{\parallel}' = g_{\parallel}, \quad g_{\perp}' = 2g_{\perp} [1 - \frac{3}{16} (\frac{h\nu}{2D})^2] \quad (6)$$

были рассчитаны параметры спинового гамильтониана (4) для линии L5: $S = 3/2$, $g_{\parallel} = 1.975$, $g_{\perp} = 2.10$, $D = 2 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку примесь, приводящая к появлению сигнала L5 имеет высокоспиновое состояние $S=3/2$ (конфигурация d^3 или d^7), а также в спектрах ЭПР отсутствует СТС, что свидетельствует о низкой природной распространенности данной примеси, можно сделать вывод о том, что данная примесь является либо $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ($I=3/2$, природная

распространенность 9.1%), либо $^{61}\text{Ni}^{3+}$ ($I=3/2$, природная распространенность 1.13%).

В шестой главе Представлены результаты исследований свойств вакансий кремния (V_{Si}) в карбиде кремния политипов $6H$ и $4H$ -SiC. Вакансии кремния создавались облучением кристаллов нейтронами при комнатной температуре с дозой 10^{15} - 10^{16} см $^{-2}$. Ранее, методом ЭПР и время-разрешенным ЭПР (ВР-ЭПР) было обнаружено, что V_{Si} в $6H$ и $4H$ -SiC представляют собой дефект с электронным спиновым состоянием $S=1$ и за счет оптической накачки возможно создать инверсную населенность одного из спиновых подуровней основного триплетного состояния этой вакансии при низких температурах[5]. В этом разделе методом ВР-ЭПР впервые продемонстрирована возможность создания инверсной населенности спиновых подуровней основного триплетного состояния при комнатной температуре $T=300$ К. В экспериментах по ВР-ЭПР регистрируются только свето-индуцированные сигналы без модуляции магнитного поля.

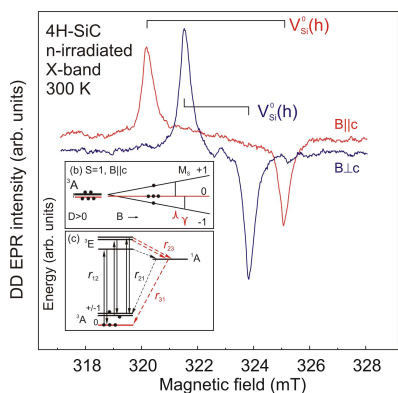


Рис.12. ВР-ЭПР спектры V_{Si} в $4H$ -SiC, зарегистрированные при $T=300$ К. Длина волны возбуждения $\lambda=890$ нм. На вставке показана схема оптической поляризации подуровня $M_s=0$.

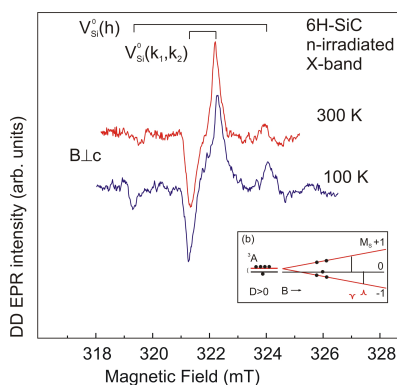


Рис.13. ВР-ЭПР спектры V_{Si} в $6H$ -SiC, зарегистрированные при $T=300$ К. Длина волны возбуждения $\lambda=890$ нм. На вставке показана схема оптической поляризации подуровней $M_s=\pm 1$.

На Рис.12 представлены спектры ВР-ЭПР, зарегистрированные при $T=300$ К в $4H$ -SiC, после возбуждения вакансии светом с длиной волны $\lambda=890$ нм. Положение линий ЭПР вакансии показано вертикальными штрихами для ориентации магнитного поля $B||c$. Из спектров видно, что низкопольная линия, соответствующая переходу $M_s=0$ на $M_s=1$ носит характер поглощения микроволновой мощности, тогда как высокопольная, носит излучательный характер. Поэтому можно сделать вывод, что населенность подуровня $M_s=0$ выше чем населенность подуровней

$M_s = \pm 1$. То есть создана оптическая поляризация подуровня $M_s = 0$ основного триплетного состояния при комнатной температуре. Механизм такой оптической поляризации приведен на вставке на Рис.12 и предполагает наличие в системе канала релаксации через метастабильное состояние 1A .

На Рис. 13 представлены спектры ВР-ЭПР, зарегистрированные при $T = 300$ К в 6H-SiC после возбуждения вакансии светом с длиной волны $\lambda = 890$ нм. Из спектров видно, что низкопольная линия, соответствующая переходу $M_s = 0 \leftrightarrow M_s = 1$ носит характер излучательный характер, в то время как высокопольная линия, соответствует излучению. Поэтому можно сделать вывод, что населенность подуровней $M_s = \pm 1$ выше чем населенность подуровней $M_s = 0$. То есть, создана оптическая поляризация подуровней $M_s = \pm 1$ основного триплетного состояния при комнатной температуре. Механизм такой оптической поляризации приведен на вставке на Рис.13 и предполагает наличие в системе канала релаксации через метастабильное состояние 2E .

Были проведены измерения фотокинетических характеристик сигнала ЭПР вакансий в 4H-SiC. Зависимости спада интенсивности сигнала фотоиндуцированных сигналов ЭПР, зарегистрированные при комнатной температуре и при разных значениях мощности микроволновой частоты носят характер осцилляций. В результате, населенность подуровней оказывается модулированной с частотой Раби: $\omega_1 = \gamma_e B_1$, где γ_e - гиромагнитное отношение для электрона. Эмпирически, характерное время затухания сигнала должно быть меньше времени спин-решеточной релаксации. Таким образом, можно определить нижнюю границу времени когерентности системы, которое составило порядка 80 мкс при комнатной температуре.

В заключении приводятся основные результаты работы:

1. Методом ЭПР путем анализа сверхтонких взаимодействий установлено наличие в кристаллах AlN трех типов мелких доноров, занимающих позиции азота или алюминия. Проведена идентификация мелких доноров в виде кислорода, замещающего азот (O_N), углерода, замещающего алюминий (C_{Al}), и кремния, замещающего атом алюминия (Si_{Al}).
2. Из анализа температурной зависимости линии ЭПР был сделан вывод о DX-релаксации доноров кислорода O_N и доноров углерода C_{Al} . Показано, что кремний является мелким донором и не подвержен механизму самокомпенсации при комнатной температуре.
3. Методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР была установлена электронная структура глубокого центра окраски в AlN- нейтральной вакансии азота V_N^0 , определены сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия вплоть до пятой координационной сферы.

4. Установлена глубина залегания центра окраски в виде нейтральной вакансии азота (V_N^0) в запрещенной зоне AlN, равная 0.75 эВ, путем корреляции спектров ЭПР и спектров термолюминесценции, индуцированной рентгеновским облучением.
5. Путем корреляции спектров ЭПР и спектров оптического поглощения идентифицирована оптическая полоса поглощения в монокристалле AlN с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм, обусловленная наличием центров окраски в виде вакансии азота в нейтральном состоянии, что позволило решить технологическую проблему изготовления монокристаллических подложек AlN прозрачных в видимом диапазоне.
6. Методом ОДМР идентифицирована дивакансия азота в монокристалле AlN. Показано наличие спин-зависимого канала люминесценции в монокристаллах AlN и его связь с V_N^0 .
7. В монокристаллах AlN методом ЭПР идентифицированы примеси переходных металлов, замещающих алюминий: (i) с электронным спином $S=2$, принадлежащие железу в зарядовом состоянии Fe^{2+} ; (ii) с электронным спином $S=3/2$ и большим расщеплением тонкой структуры, принадлежащие ионам хрома или никеля в зарядовых состояниях Cr^{3+} и Ni^{3+} .
8. Методом ВР-ЭПР показана возможность оптического создания долгоживущей инверсной населенности спиновых подуровней основного состояния вакансии кремния в 4H- и 6H-SiC при комнатной температуре. Определена энергия оптического кванта, необходимого для манипуляции степенью поляризации спиновых подуровней основного состояния вакансии кремния V_{Si} . Показано наличие двух противоположных схем оптического выстраивания (поляризации) спиновых подуровней вакансии кремния для разных политипов SiC при комнатной температуре. Получена оптически индуцированная инверсная населенность спиновых подуровней при комнатной температуре в нулевом магнитном поле (мазерный эффект).
9. Обнаружены переходные нутации намагниченности в основном состоянии вакансий кремния, определены частоты Раби при разных микроволновых мощностях, показано наличие высокой степени когерентности в системе при комнатной температуре

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Soltamov V.A., Ilyin I.V., Soltamova A.A. et. al. Shallow donors and deep level color centers in AlN single crystals: EPR, ODMR and optical studies // Phys. Stat. Sol. C, 1–4 (2011).
2. Солтамов В.А., Ильин И.В., Солтамова А.А., Толмачев Д.О., Мохов Е.Н., Баранов П.Г. Идентификация вакансии азота в монокристалле

AlN: исследования методами ЭПР и термоллюминесценции// ФТТ, т.**53**, 1121-1125 (2011).

3. Soltamov V.A., Ilyin I.V., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Mokhov E.N., Baranov P.G. Identification of the deep-level defects in AlN single crystals: EPR and TL studies// *Diam. Relat. Mat.*, v.**20**, 1085-1089 (2011).

4. Soltamov V.A., Ilyin I.V., Soltamova A.A., Mokhov E.N., Baranov P.G. Identification of the deep level defects in AlN single crystals by electron paramagnetic resonance// *J. Appl. Phys.*, v.**107**, 113515 (2010).

5. Ilyin I.V., Soltamova A.A., Soltamov V.A., Khramtsov V.A., Mokhov E.N., Baranov P.G. Deep-level defects in AlN single crystals: EPR studies// *Mater. Sci. Forum*, v.**645-648**, 1195-1198 (2009).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. U. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres // *Nature*, v.441, 325 (2006)

2. P. M. Mason, H. Przybylinska, G. D. Watkins, et. al., Optically detected electron paramagnetic resonance of AlN single crystals // *Phys. Rev. B*, v.**59**, 1937 (1999).

3. C. G. Van de Walle, DX-center formation in wurtzite and zinc-blende $Al_xGa_{1-x}N$ // *Phys. Rev. B*, v.**57**, R2033 (1998)

4. W. Anderson, Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors // *Phys. Rev. Lett.*, v.**34**, p.953 (1975)

5. P. G. Baranov, A. P. Bundakova, A. A. Soltamova, et. al., Silicon vacancy in SiC as a promising quantum system for single-defect and single-photon spectroscopy // *Phys. Rev. B*, v.**83**, p.125203 (2011)

6. J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, et. al., Quantum computing with defects, *PNAS*, v.**107**, p.8513 (2010)

7. V. S. Vainer, V. A. Il'in, Electron spin resonance of exchange-coupled vacancy pairs in hexagonal silicon carbide// *Sov. Phys. Solid State*, v.**23**, p.2126 (1981)

8. W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, et. al., Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide // *Nature*, v.**479**, p.84 (2011)

9. E. N. Mokhov, O. V. Avdeev, I. S. Barash, et. al., Sublimation growth of AlN bulk crystals in Ta crucibles // *J. Cryst. Growth*, v.**281**, p.93 (2005)

10. R. Zeisel, M. W. Bayerl, et. al., DX-behavior of Si in AlN // *Phys. Rev. B*, v.**61**, p.16283 (2000)

11. M. W. Bayerl, M. S. Brandt, T. Graf, et. al., g values of effective mass donors in $Al_xGa_{1-x}N$ alloys // *Phys. Rev. B*, v.**63**, p.165204 (2001)

12. S. M. Evans, N. G. Giles, L. E. Halliburton, et. al., Electron paramagnetic resonance of a donor in aluminum nitride crystals// *Appl. Phys. Lett.*, v.**88**, p.062112 (2006)