

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Захожев Константин Евгеньевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование структуры и электронного состояния кремний-
вакансионных центров в алмазе методом ЭПР**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18304

Научный руководитель:

д. ф. – м. н., г. н. с. В. А. Надолинный

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 2019г.

Преподаватель практикума:

д. ф. – м. н. Л. Н. Вячеславов

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 2019г.

Куратор практикума:

к. т. н. В. Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 2019г.

Оглавление

Введение.....	3
Теоретическая часть.....	5
Строение кристаллической решетки алмаза.....	5
Теоретические основы парамагнитного резонанса	5
Экспериментальная часть	8
Объект исследования	8
Аппаратура для исследования методом ЭПР парамагнитных центров	9
Исследование угловой зависимости спектра ЭПР кремниевого центра	10
Исследование сверхтонкой структуры спектра ЭПР парамагнитного кремниевого центра	12
Расчет g-фактора кремниевого центра.....	14
Расчет расстояния между фрагментами локализации неспаренных электронов из величины параметра D.....	15
Заключение	17
Список литературы.....	18

Введение

Алмаз является уникальным минералом по своим физико-химическим свойствам (например, наиболее высокая твердость, теплопроводность, большой показатель преломления, высокая температурная и радиационная устойчивость), что делает его востребованным во многих сферах человеческой деятельности. Значительная часть свойств алмаза обусловлена наличием в кристаллической решетке собственных и примесных дефектов. Например, алмаз легированный фосфором может служить полупроводником n-типа; некоторые точечные дефекты алмаза могут применяться в фотонике и при создании квантового компьютера.

Исследование связи структуры дефектов с проявляемыми свойствами является важной проблемой. Существуют различные методы исследования, в частности, если исследуемый центр обладает парамагнитными свойствами, то метод ЭПР, как высокочувствительный и неразрушающий, позволяет наиболее эффективно изучить структуру и электронное состояние центра, за счет взаимодействий ненулевых магнитных моментов с постоянным магнитным полем и друг с другом.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия магнитного поля с электронным магнитным моментом парамагнитного кремниевого центра в структуре алмаза, а также исследованию взаимодействия электронного магнитного момента с ядерными моментами магнитных изотопов атомов в структуре исследуемого центра методом ЭПР.

Актуальность исследования. Впервые кремний - содержащие центры в структуре алмаза были обнаружены В.С. Вавиловым еще в 1981 году [1] при исследовании спектров катодолюминесценции алмазных пленок выращенных методом CVD на кремниевой подложке после имплантации в них ионов кремния. После имплантации ионов кремния в спектрах катодолюминесценции наблюдается интенсивная эмиссия в виде очень узкой линии 737 нм. Подобный спектр люминесценции наблюдался в кристаллах

алмаза, выращенных при высоком давлении и температуре в среде C-Fe с добавлением кремния [2], после облучения высокоэнергетическими электронами и последующего отжига при температуре ~ 600 °C. Это дало основание предположить, что кремниевые дефекты наряду с атомом кремния содержат вакансию. Впервые методом ЭПР кремний-содержащие центры в алмазе исследовались Якубовским в алмазных CVD пленках, в которые методом ионной имплантации были введены ионы кремния [3,4]. В этих публикациях было показано, что один из кремниевых центров имеет электронный спин $S=1$ с параметрами тонкой структуры $D=35.8$ мТ и $E=0$. Но такой способ введения примесных атомов в структуру алмаза приводит к образованию радиационных треков с большим количеством оборванных связей. И даже последующий отжиг кристаллов, позволяющий «залечить» оборванные связи в этом треке не дает объективную информацию о реальной структуре кремниевого центра, обладающего люминесценцией 737 нм. Поэтому задача определения реальной структуры и электронного состояния кремниевого центра, отвечающего за люминесценцию 737 нм, является актуальной.

Целью данной работы являлось исследование методом ЭПР электронного состояния и особенности организации структуры кремниевого центра, обладающего люминесценцией 737 нм, в кристаллах алмаза, выращенных при высоком давлении и температуре в среде C-Mg с добавлением кремния. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать анизотропию взаимодействия магнитного поля с электронным магнитным моментом кремниевого центра: определить электронный магнитный момент, симметрию ближайшего окружения кремниевого центра, параметры тонкой структуры спектров ЭПР и g-фактор.

2. Исследовать взаимодействия электронного магнитного момента с ядерными магнитными моментами кремния ^{29}Si и ближайшего окружения ^{13}C .

Для решения поставленных задач будут получены и проанализированы спектры ЭПР угловой зависимости анизотропных магнитных взаимодействий в структуре исследуемого кремниевого центра в кристалле алмаза относительно магнитного поля. Наличие магнитных изотопов у кремния и углерода ^{29}Si , ^{13}C дает возможность проанализировать спектры сверхтонкой структуры от этих изотопов и получить детальную информацию о структуре исследуемого центра.

Теоретическая часть

Строение кристаллической решетки алмаза

Алмаз – минерал, являющийся одной из форм углерода, представляет собой кристалл кубической симметрии. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, вершины которого составляют ближайшие к нему атомы углерода. Кристалл алмаза обладает несколькими осями симметрии, показанными на рис. 1: зеленым цветом обозначены оси второго порядка (при повороте на 180° структура не меняется), Осей второго порядка – 6. Красным обозначены оси третьего порядка (при повороте на 120° структура не меняется). Осей третьего порядка - 4. Синим цветом обозначены оси четвертого порядка (при повороте на 90° структура не меняется). Осей четвертого порядка 3. Оси обозначаются координатами соответствующих векторов в угловых скобках в заданной системе координат (XYZ на рис. 1). Направление указывается в квадратных скобках, соответствующая плоскость – в круглых скобках.

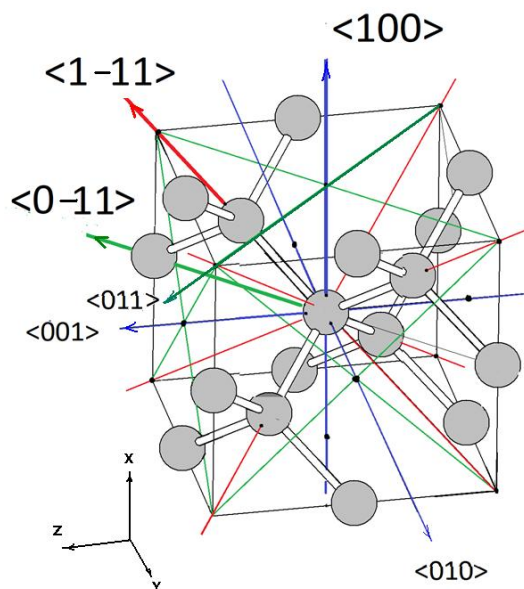


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла алмаза и основные оси симметрии

Теоретические основы парамагнитного резонанса

В основе теории электронного парамагнитного резонанса лежит взаимодействие электронного магнитного момента с магнитным полем, которое открыл немецкий физик Зееман и это взаимодействие носит имя этого первооткрывателя как эффект Зеемана. Суть этого взаимодействия заключается в следующем. Электрон, как квантовая частица, вращаясь имеет магнитный момент $S=1/2$, проекции которого имеют строго квантовые значения $+1/2$ и $-1/2$. В отсутствии магнитного поля оба этих состояния имеют одинаковые энергетические уровни. При наложении магнитного поля электроны с разными знаками проекций магнитного момента начинают прецессировать вокруг направления магнитного поля в противоположных направлениях как это показано на

рис.2. При этом расстояние между уровнями энергии этих двух проекций магнитного момента зависит линейно от произведения проекции магнитного момента и магнитного поля (см. рис. 2 (а)). Резонансное поглощение между уровнями магнитной системы должно наблюдаться, когда расстояние между уровнями $+1/2$ $g\beta H$ и $-1/2$ $g\beta H$ будет равно

кванту СВЧ, т.е. $h\nu = g\beta H$, где H – напряженность постоянного магнитного поля, β - магнетон Бора, g - g-фактор - безразмерная величина магнитного момента, равная $g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$, где L - орбитальный момент, S - электронный спиновый момент, J – полный квантовый магнитный момент, равный сумме $L + S$. Для случая одного электрона $L=0$ и g фактор равен 2. Заселенность уровней в этой системе магнитных уровней подчиняется уравнению Больцмана: $N(+1/2)/N(-1/2) = \exp(-g\beta H/kT)$. Так как данное выражение меньше единицы, переходы с отрицательного на положительный

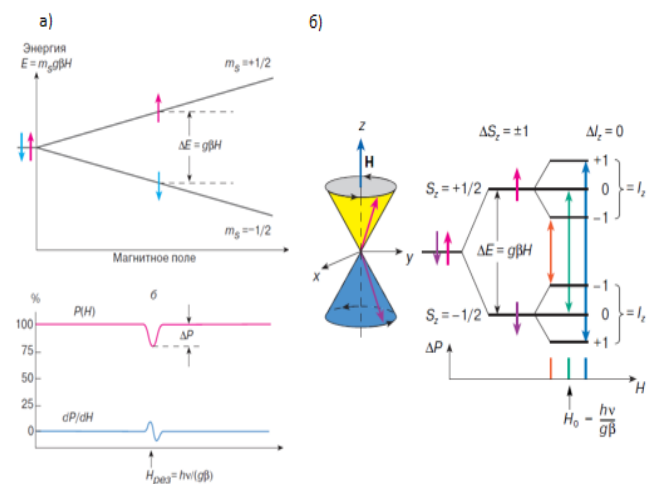


Рис. 2. Эффект Зеемана и условия резонансного поглощения СВЧ (а); схема подращапления уровней энергии электрона за счет СТВ (б)

уровень (т.е. с поглощением кванта СВЧ) будут чаще, чем с испусканием кванта СВЧ. Электрон из возбужденного состояния может вернуться в основное безизлучательно, отдав энергию либо на колебания решетки, либо другим атомам за счет столкновения в газе, или в растворах.

Наряду с электронами атомы содержат в своем ядре нейтроны и протоны, которые суммарно определяют магнитный момент ядра атома. И взаимодействие между магнитными моментами электронов и магнитного момента ядра приводит к дополнительному подрасщеплению каждого из Зеемановских уровней. Это приводит к появлению резонансных переходов соответствующих правилам квантовым переходам $\Delta S=1$ и $\Delta I=0$ (см. рис.1(б)). Дополнительные переходы, обусловленные взаимодействием магнитных моментов электронов с магнитными моментами ядер, называются сверхтонким взаимодействием и выражаются в виде произведения магнитных моментов электронов и ядра:

$$W_{SI} = A\vec{S}\vec{I},$$

где величина A - константа сверхтонкого взаимодействия. По спектру ЭПР константа A определяется расстоянием между линиями поглощения, расположенными симметрично относительно поглощения на свободном электроны.

В общем случае для электронного спинового момента $S>1/2$ магнитные взаимодействия для атома в магнитном поле записываются в виде:

$W = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] + A_{xx}S_x I_x + A_{yy}S_y I_y + A_{zz}S_z I_z$, где D и E – параметры тонкой структуры, обусловленные спин-спиновыми взаимодействиями при $S>1/2$.

Константа сверхтонкого взаимодействия входит в поправку энергии поглощения в виде тензора, поскольку A может изменяться с изменением ориентации постоянного магнитного поля H относительно осей симметрии дефекта. Этот тензор можно привести к диагональному виду, связав его систему координат с осями симметрии дефекта. Если парамагнитный центр имеет аксиальную симметрию и главное значение A_{zz} направлено по оси

симметрии дефекта, то $A_{XX} = A_{YY} = A_{\perp}$ и $A_{ZZ} = A_{\parallel}$. Тогда эффективное значение параметра A при произвольной ориентации постоянного поля запишется следующим образом:

$$A^2(\theta) = A_{\parallel}^2 \cdot \cos^2(\theta) + A_{\perp}^2 \cdot \sin^2(\theta), \quad (1)$$

где θ – угол между вектором напряженности постоянного магнитного поля H и направлением $A_{\parallel}$. Также, при аксиальной симметрии парамагнитного центра параметр A можно записать в следующем виде:

$$A(\theta) = A_{\text{из}} + A_{\text{аниз}} \cdot (3 \cdot \cos^2(\theta) - 1), \quad (2)$$

где $A_{\text{из}}, A_{\text{аниз}}$ – изотропный и анизотропный параметры A соответственно.

Экспериментальная часть

Объект исследования

В качестве объекта исследования был синтетический кристалл алмаза, выращенный на аппарате БАРС (беспредельный аппарат типа разрезанной сферы, рис. 3(б)) при давлении 7 ГПа и 1800 °С в среде Mg-C с добавлением кремния. Выращенный кристалл алмаза имеет форму октаэдра миллиметрового размера (рис. 3 (а)).

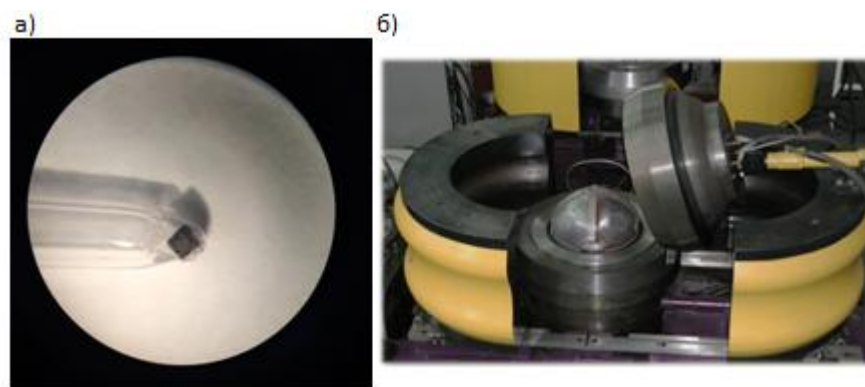


Рис. 3. Фотография исследуемого образца под микроскопом (а) и аппарат БАРС для выращивания алмазов (б).

Подтверждением того, что кремний вошел в структуру алмаза и образовал кремний-содержащий центр, который предстояло исследовать, является зарегистрированная люминесценция в области 737 нм (см. рис. 6).

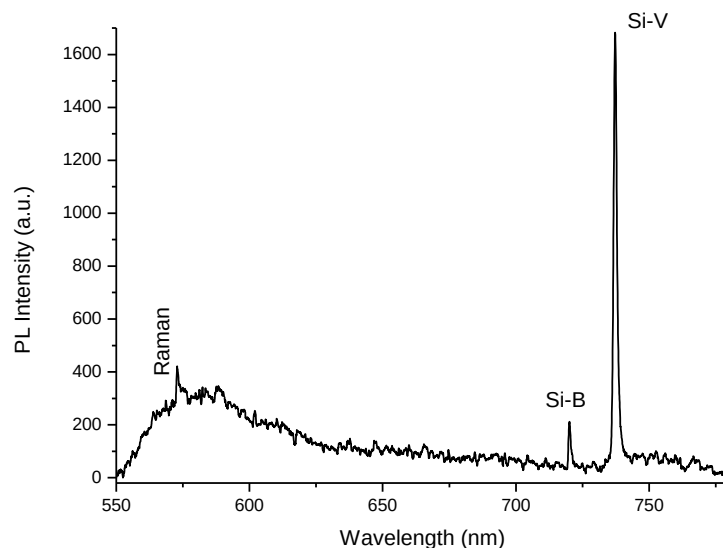


Рис. 6. Спектр люминесценции кремниевого дефекта (полоса 737 нм, обозначена как Si-V) в исследуемом кристалле при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм при $T = 77\text{K}$.

Аппаратура для исследования методом ЭПР парамагнитных центров

Спектры ЭПР снимались на спектрометре E-109 фирмы Varian при $T=300\text{K}$ в диапазоне частот СВЧ 35ГГц (см. рис. 4).



Рис. 4. Общий вид ЭПР – спектрометра Varian E109. 1-Блок СВЧ генератора-; 2- магнит; 3- резонатор с волноводным трактом; 4-Блок управления спектрометром и регистрации спектров; 5-Блок питания.

Экспериментальная установка состоит из пяти основных частей: блок генератора СВЧ, циркулятор, резонатор, магнит и детектор (рис. 4, 5).

Исследуемый образец помещается в резонаторе между двумя полюсами электромагнита. В резонаторе отражается проходящее через образец СВЧ излучение на детектор, на котором фиксируется разность интенсивности СВЧ

сигнала от генератора и резонатора. Для передачи СВЧ излучения используются прямоугольные волноводы. Далее сигнал от детектора поступает на систему регистрации сигнала поглощения СВЧ. Данные, полученные на спектрометре, записываются на персональный компьютер в формате программ Bruker (WinEPR). Спектр ЭПР записывается при фиксированной частоте СВЧ при изменении напряженности магнитного поля в зазоре магнита с однородным постоянным магнитным полем.

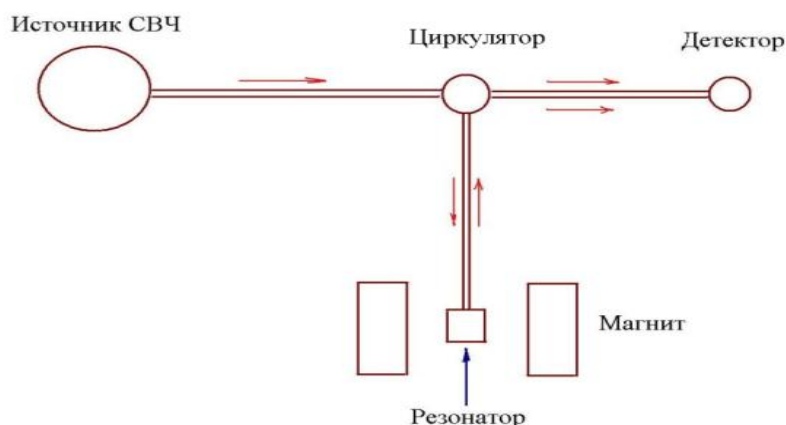


Рис.5. Схема регистрации поглощения СВЧ

Исследование угловой зависимости спектра ЭПР кремниевого центра

На данной конфигурации спектрометра при снятии угловой зависимости спектров магнит вращался вокруг цилиндрического резонатора. Исследуемый образец был установлен так, чтобы вектор напряженности магнитного поля магнита был параллелен плоскости (011) кристалла алмаза. Начальное положение напряженности поля параллельно оси [100] кристалла алмаза. Исследование анизотропии спектра ЭПР кремниевого центра в данной работе осуществлялось следующим образом: магнит поворачивался от направления магнитного поля вдоль оси [100] в плоскости (011) через 5 градусов. На рис. 7 представлена полученная в данной работе экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР для кремниевого центра. На вставках показаны спектры ЭПР при H , направленном вдоль главных кристаллографических осей алмаза: [100], [1-11] и [0-11].

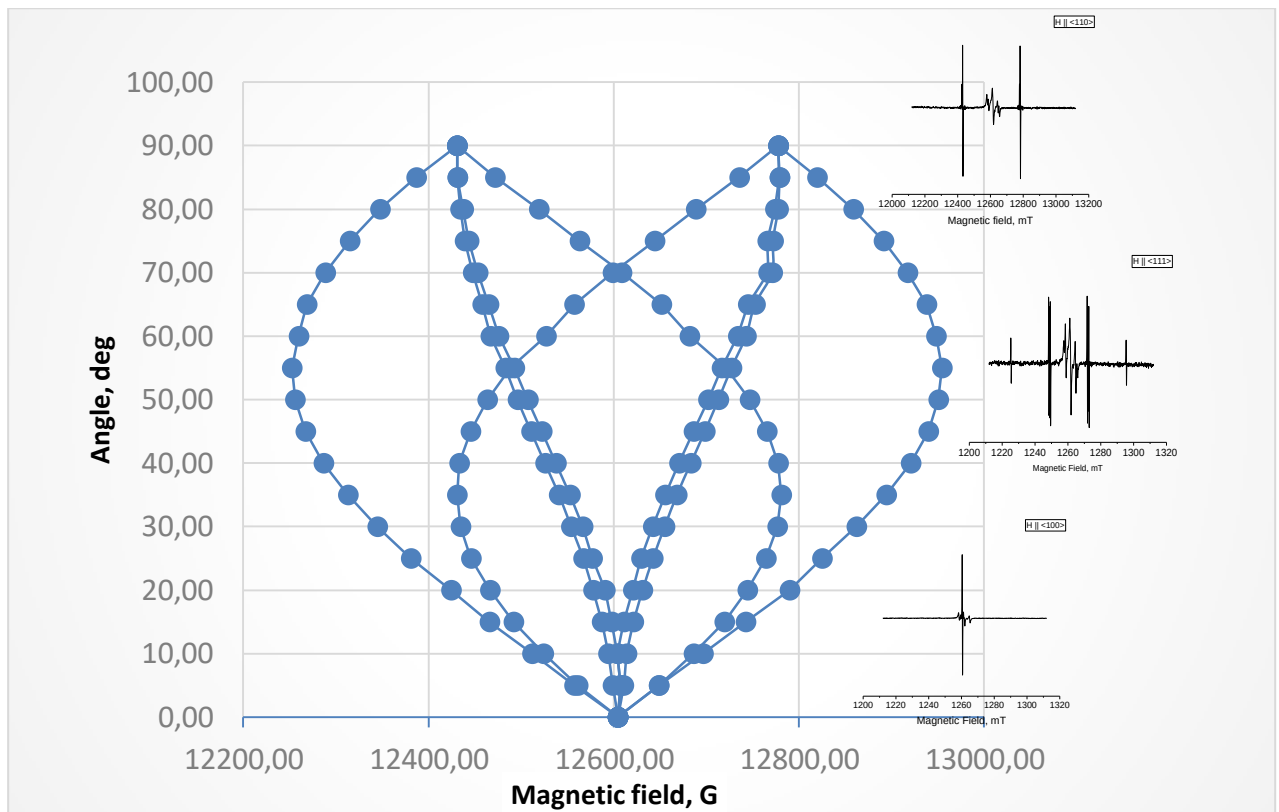


Рис. 7. Экспериментальная угловая зависимость линий в спектре ЭПР кремниевого центра при повороте магнита на 90° от направления $H \parallel [100]$ до направления $H \parallel [0-11]$.

По угловой зависимости было выяснено, что положение линий поглощения СВЧ в спектрах ЭПР зависит от угла как $(3\cos^2\theta - 1)$. Такую зависимость от вариации углов имеет спин-спиновое взаимодействие: $W_{SS} = D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2]$, для случая электронного спина исследуемого дефекта с $S=1$ при $E=0$. Как видно из рис. 7, максимальное расщепление в спектрах ЭПР наблюдается в ориентации при $H \parallel [1-11]$ и спектр съезжается в одну линию в ориентации $H \parallel [100]$. Это говорит, что главное значение взаимодействия D , отвечающего за спин-спиновое взаимодействие, направлено по оси $[1-11]$. Была определена величина параметра D , равная расстоянию между линиями при максимальном расщеплении ($H \parallel [1-11]$), деленной на два ($W_{SS}=D \cdot (3\cos^2\theta - 1)$, при $\theta = 0$): $D=354$ Гс.

Кроме того в спектрах ЭПР наблюдаются слабые по интенсивности симметрично расположенные вокруг каждой линии основного спектра сателлиты, которые могут быть обусловленными сверхтонким взаимодействием с изотопами атомов ^{13}C и ^{29}Si .

Исследование сверхтонкой структуры спектра ЭПР парамагнитного кремниевого центра

Природное содержание изотопа кремния ^{29}Si с отличным от нуля ядерным магнитным моментом $I=1/2$ составляет 4.7%. Единственный стабильный изотоп углерода с ненулевым ядерным магнитным моментом $I=1/2$ с природным содержанием 1.1% - ^{13}C . В ходе выполнения данной работы получен спектр ЭПР при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \langle 1-11 \rangle$ в окрестности компоненты спектра с максимальной интенсивностью для компоненты спектра при угле $\theta=72^\circ$ между направлением главного значения $\mathbf{D}$ и магнитного поля $\mathbf{H}$. Для улучшения соотношения сигнал/шум проведено 20 сканирований спектра. Итоговый спектр сверхтонкой структуры данного центра приведен на рис. 8. В наблюдаемом спектре ЭПР имеются три группы слабых линий, симметрично расположенных относительно основного спектра.

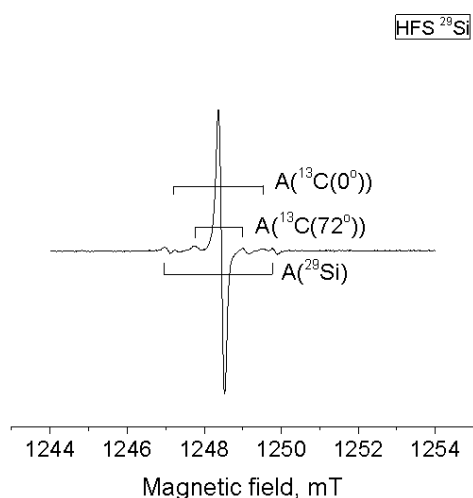


Рис.8. Сверхтонкая структура от атомов ^{29}Si и ^{13}C

Анализ соотношения суммарной интенсивности двух линий спектра с максимальным расщеплением 27.86 Гаусс к суммарной интенсивности всех сателлитов и основной линии спектра составляет величину $4.8 \pm 0.2\%$, соответствует природному содержанию изотопа ^{29}Si . Это означает, что слабые линии с расщеплением $A = 27.86$ Гаусс

относятся к СТС от изотопов кремния ^{29}Si .

Анализ соотношения суммарной интенсивности двух других групп слабых линий к суммарной интенсивности основной линии и слабых по интенсивности линий дает величину $6.8 \pm 0.2\%$, что близко по величине наличию вокруг исследуемого центра 6 эквивалентных атомов углерода.

В данной работе были определены константы сверхтонкого взаимодействия от ^{13}C и ^{29}Si по расстояниям между симметрично расположенными

сателлитами, указанным на рис.8. В ориентации при $H \parallel [1-11]$ возможны два варианта угла между направлением H и направлениями связей углерода: 0° и 72° . В данной работе были определены константы сверхтонкого взаимодействия от изотопа углерода ^{13}C , отстоящего под углом 0° ($A_{\parallel} = 23,44$ Гс) и под углом 72° относительно поля H ($A(72^\circ) = 12.29$ Гс). Данные расщепления указаны на рис. 8.

Из формулы для параметра сверхтонкого взаимодействия (1) получаем:

$$A^2(72^\circ) = A_{\parallel}^2 \cdot \cos^2(72^\circ) + A_{\perp}^2 \cdot \sin^2(72^\circ), \quad (3)$$

Подстановкой $A(72^\circ)$ и $A_{\parallel}$ в (3) было получено значение $A_{\perp}$:

$$A_{\perp} = 10,47 \text{ Гс}$$

Из найденных параметров СТС для ^{13}C посчитаны изотропный и анизотропный параметры сверхтонкого взаимодействия по следующим формулам, вытекающим из (2) подстановкой $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 90^\circ$ соответственно:

$$A_{\parallel} = A_{\text{из}} + 2A_{\text{аниз}}, \quad (4)$$

$$A_{\perp} = A_{\text{из}} - A_{\text{аниз}}. \quad (5)$$

Решая систему линейных уравнений ((4), (5)) с двумя неизвестными, получены значения для изотропной и анизотропной констант СТС:

$$A_{\text{из}} = 14,79 \text{ Гс},$$

$$A_{\text{аниз}} = 4,32 \text{ Гс}.$$

По полученным константам $A_{\text{из}}$ и $A_{\text{аниз}}$ была посчитана спиновая плотность, локализованная на шести ближайших атомах углерода. Электроны на оборванных связях углеродов образуют sp -гибридизованные орбитали. При локализации электрона на p -орбиталях, константа СТС имеет анизотропное значение, а при локализации на s -орбиталях - изотропное. То есть найденные константы соответствуют распределению неспаренных электронов на этих орбиталях. Известны константы сверхтонкого взаимодействия на углероде при полной локализации электрона на p и s -орбиталях из работы [5]:

$$A_p = 38,3 \text{ Гс},$$

$$A_s = 1347,7 \text{ Гс}.$$

Тогда спиновая плотность, локализованная на шести углеродах, равна:

$$\rho = 6 \cdot \left(\frac{A_{из}}{A_s} + \frac{A_{аниз}}{A_p} \right) \cdot 100\% \approx 74\%$$

Также в данной работе была измерена константа сверхтонкого взаимодействия от ^{29}Si :

$$A_{Si} = 27,85 \text{ Гс.}$$

Известна константа сверхтонкого взаимодействия для электрона, полностью локализованного на s-орбитали ^{29}Si [5]: $A_s(^{29}\text{Si})(100\%) = 1639,3 \text{ Гс.}$

Тогда спиновая плотность на атоме кремния составляет:

$$\rho = \frac{A_{Si}}{A_{Si}(100\%)} \cdot 100\% \approx 1,7\%.$$

Расчет g-фактора кремниевого центра

Методика расчета. Для расчета значений g-факторов исследуемого центра в качестве эталона использовался спектр ЭПР донорного азота, входящего в структуру алмаза. Для азотного центра известен g-фактор: $g_{э\tau} = 2.0024$. При условии записи спектров эталона и исследуемого центра при постоянной частоте g- фактор рассчитывается из выражения $h\nu = g_{э\tau}\beta H_{э\tau} = g_x\beta H_x$, откуда

$$g_x = g_{э\tau} H_{э\tau} / H_x, \quad (6)$$

где $H_{э\tau}$, H_x – магнитное поле, при котором происходит поглощение СВЧ на эталоне (азотном центре) и на исследуемом парамагнитном центре.

$H_{э\tau} = 12614.9 \text{ Гс}$ в условиях съемки спектра при любой ориентации магнитного поля H , поскольку эталонный парамагнитный центр изотропен.

g- фактор является тензорной величиной и для произвольной ориентации его значение записывается в виде выражения:

$$g^2 = g_{zz}^2 \cos^2\theta + (g_{xx}^2 \cos^2\varphi + g_{yy}^2 \sin^2\varphi) \sin^2\theta,$$

где φ , θ – углы, на которые отклоняется g-фактор от направлений g_{xx} и g_{zz} соответственно. В нашем случае в силу аксиальной симметрии центра $g_{xx}^2 = g_{yy}^2 = g_{\perp}^2$. Причем g_{zz} направлено по оси $\langle 1-11 \rangle$, а $g_{\perp}$ лежит в плоскости (111) и совпадает с направлением $[011]$ в этой плоскости.

Расчет. В данной работе были получены значения g-факторов при $H \parallel [0-11]$ (основное поглощение происходит при $H_{[0-11]}=12607$ Гс), $H \parallel [1-11]$ (поглощение происходит при $H_{[1-11]}=12604.2$ Гс) подстановкой в (6) соответствующих значений полей $H_{\text{эт}}$, H_x и g-фактора эталона $g_{\text{эт}}$: $g_{\perp} = 2.0036(1)$ (при $H \parallel [0-11]$), $g_{\parallel} = 2.0041(1)$ (при $H \parallel [1-11]$).

В таблице приведены значения параметров g-факторов, параметров тонкой структуры D и E и констант сверхтонкого взаимодействия, рассчитанных в данной работе ((A) в таблице) и в работе [4].

Таблица. Данные ЭПР кремний-вакансионного центра в алмазе. Сравнение полученных экспериментальных данных в данной работе (A) и в [4]

Эл. спин S	g- фактор	Параметры тонкой структуры D и E, мТ	Параметры СТС на атомах изотопов ^{13}C и ^{29}Si ближайшего окружения, мТ; Спиновая плотность ρ , %	Ссылки
S=1	$g_{\perp} = 2.0035$ $g_{\parallel} = 2.0040$	D = 35.4; E = 0	$A_{\parallel}(^{13}\text{C}) = 2.344$ мТ; $A_{\perp}(^{13}\text{C}) = 1.047$ мТ; от 6 ^{13}C $A_{\parallel}(^{29}\text{Si}) = 2.85$ мТ $A_{\perp}(^{29}\text{Si}) = 2.7$ мТ от одного ^{29}Si	[4]
S=1	$g_{\perp} = 2.0036(1)$ $g_{\parallel} = 2.0041(1)$	D = 35.1 (2); E = 0	$A_{\parallel}(^{13}\text{C}) = 2.344$ мТ; $A_{\perp}(^{13}\text{C}) = 1.047$ мТ; от 6 ^{13}C $\rho(\text{на } 6 \text{ C}) = 74\%$, $\rho(\text{Si}) = 1.7\%$ $A(^{29}\text{Si}) = 2.785$ мТ ($\varphi = 72^\circ$) от одного ^{29}Si	A

Расчет расстояния между фрагментами локализации неспаренных электронов из величины параметра D

Методика расчета и расчет. Наличие данных по СТС от шести эквивалентных атомов ^{13}C ближайшего окружения с выделенной осью $\langle 1-11 \rangle$ для направления главного значения спин-спинового взаимодействия дает

основание предположить, что примесный атом кремния образует дефект со структурой двойной полувакансии. Такие дефекты реализуются для примесных атомов с большими атомными размерами [6].

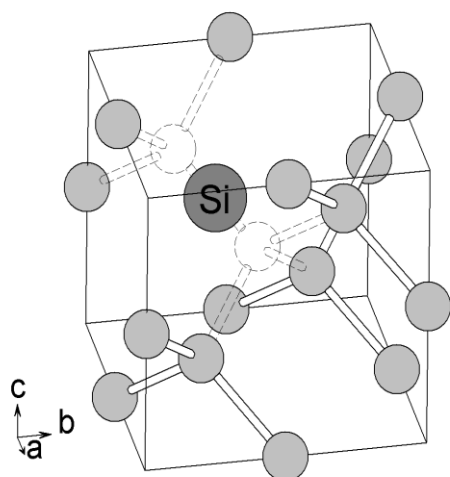


Рис.9. Структура кремниевого дефекта в алмазе

Такие дефекты реализуются для примесных атомов с большими атомными размерами [6]. На рис. 9 приведена предполагаемая структура кремниевого дефекта.

Поскольку основная спиновая плотность неспаренных электронов локализована на двух противоположных фрагментах из трех

атомов углерода, в данной работе была сделана попытка рассчитать по параметру тонкой структуры D расстояние между

этими фрагментами в рамках диполь-дипольного взаимодействия.

Параметр D диполь-дипольного взаимодействия зависит от расстояния между магнитными диполями как $1/r^3$, и вычисляется по формуле:

$$D = \frac{3}{4} \frac{g^2 \beta^2 \rho_1 \rho_2}{r^3}, \quad (7)$$

где g - g -фактор, β - магнетон Бора, ρ_1 , ρ_2 - спиновая плотность на каждом фрагменте, r - расстояние между магнитными диполями.

При расчете расстояния между диполями мы должны учитывать, что на каждом из двух фрагментов, содержащих по три атома углерода, спиновая плотность должна рассчитываться из удвоенных значений констант СТС на трех атомах углерода, поскольку согласно условиям нормировки для таких димерных центров с $S=1$ константы СТС $A_1^{\text{экс}} = 1/2 A_1$; $A_2^{\text{экс}} = 1/2 A_2$. И поэтому спиновая плотность на каждом фрагменте должна иметь значения:

$$\rho_1 = \rho_2 = 3 \cdot \left(\frac{2A_{\text{из}}}{A_s} + \frac{2A_{\text{аниз}}}{A_p} \right) = 0,74$$

Зная значения g -фактора, магнетона Бора, рассчитанную плотность неспаренного электрона на каждом фрагменте и параметр D (см. Таблица), подстановкой в (7) получено значение $r = 3.65 \text{ \AA}$.

Обсуждение. При рассмотрении атома кремния в структуре двойной полувакансии его четыре электрона на внешней оболочке, по аналогии с подобными центрами при вхождении примесей никеля и кобальта, должны образовать связи с четырьмя из шести ближайших атомов углерода [6]. При этом электронный спин такого центра $S=1$ обусловлен неспаренными электронами на оставшихся двух некомпенсированных связях атомов углерода на концах такой цепочки. Расстояние между этими атомами углерода составляет в идеальной решетке $3.85 \text{ \AA}$, что очень близко по величине расстояния r рассчитанного из параметра D в приближении диполь-дипольного взаимодействия ($r = 3.65 \text{ \AA}$). Но в случае кремниевого центра неспаренные электроны делокализованы по трем эквивалентным атомам углерода на каждом из двух фрагментов такого центра. Можно предположить, что из-за возможности реализации трех вариантов эквивалентных связей кремния с атомами углерода в структуре двойной полувакансии равномерное распределение плотности неспаренных электронов на трех атомах углерода при комнатной температуре обусловлено положением уровней, на которых они находятся, выше потенциальных барьеров между такими тремя состояниями. Не исключено, что при понижении температуры произойдет локализация неспаренных электронов на одном из трех эквивалентных углеродов на концевых фрагментах такого дефекта.

Заключение

Проведенные исследования спектров ЭПР кремниевого центра, проявляющего в люминесценции в виде полосы 737 nm и организованного только в процессе роста кристаллов без имплантации и облучения, имеет такие же параметры спектров ЭПР (СТС от ^{29}Si , ^{13}C , g - фактора и параметра тонкой структуры D , см. Таблицу) как и в опубликованных работах [1-4]. Это исключает возможные варианты структуры такого центра как атом кремния во фрагменте трека, образованного при ионной имплантации кремния, а также сложного вакансионного образования, содержащего примесный атом кремния,

образующийся при CVD росте кристаллов с последующим облучением электронами и отжигом. Проведенные исследования однозначно доказывают структуру этого центра в виде двойной полувакансии, в центре которой находится примесный атом кремния, окруженный шестью эквивалентными атомами углерода. Впервые для данного центра рассчитана спиновая плотность неспаренных электронов на атомах углерода и кремния и показано, что основная спиновая плотность электронов, определяющих электронное состояние с $S=1$, локализована на трех эквивалентных атомах углерода на каждом концевом фрагменте такого дефекта. Расчет расстояния между атомами углерода для двух противоположных фрагментов из параметра D в рамках диполь-дипольного взаимодействия дает хорошее согласие с расстояниями между ними в идеальной решетке алмаза.

Список литературы

1. Vavilov V.S., Gippius A.A., Zaitsev A.M., Deryagin B.V., Spitsyn B.V., Alekseenko A.E. Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films. Soviet physics semiconductors. (1980) 14, N9, 1078-1079.
2. Sittas, G; Kanda, H; Kiflawi, I; Spear, PM Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method. Diamond and related Materials. (1996) 5, N 6-8, 866-869
3. Iakoubovskii, K; Stesmans, A. Characterization of defects in as-grown CVD diamond films and HPHT diamond powders by electron paramagnetic resonance. Physica Status Solidi A, Applied research. (2001) 186, N 2, 199-206
4. Iakoubovskii, K; Stesmans, A Characterization of hydrogen and silicon-related defects in CVD diamond by electron spin resonance. Physical Review B, (2002) v.66, N19, 195207
5. Morton J.R., Preston K.F.. Atomic parameters for paramagnetic resonance data. Journ. of magnetic resonance. (1978) 30, 577-582

6. Nadolinny V., Komarovskikh A. and Palyanov Yu. Incorporation of Large Impurity Atoms into the Diamond Crystal Lattice: EPR of Split-Vacancy Defects in Diamond. Crystals. (2017) 7, 237-252