

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Голяткіна Марина Олексіївна

УДК 538.955, 543.429.22, 546.26-162

ДИСЕРТАЦІЯ

Електрофізичні та магнітні властивості домішок і дефектів у
вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалах

104 «Фізика та астрономія»

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Савченко Дарія Вікторівна, д.ф.-м.н., доц.

Київ 2025

АНОТАЦІЯ

Голяткіна М. О. Електрофізичні та магнітні властивості домішок і дефектів у вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалах – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена дослідженню електрофізичних та магнітних властивостей домішок та дефектів у вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів методами спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та електрично-детектованого магнітного резонансу (ЕДМР). У якості об'єкту дослідження були обрані монокристали карбіду кремнію (SiC) 4Н та 6Н політипів, із різним ступенем легування домішкою азоту (N), та аморфні тонкі плівки безводневого алмазоподібного вуглецю, леговані домішкою германію.

Сучасний стан проблем, які існують на теперішній момент стосовно впливу домішок та дефектів на властивості вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів, відображений у вступі даної роботи. Зроблено висновок, що, попри інтенсивні дослідження, залишаються нез'ясованими такі питання як природа спінового обміну локалізованих і нелокалізованих електронів та зв'язок між магнітними й електричними характеристиками у гексагональних політипах монокристалів SiC з різним вмістом N, магнітні властивості домішкових станів і вплив дефектів на електронні процеси у DLC-плівках.

У першому розділі виконано огляд властивостей вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів та методи їх вирощування. Розглянуто типи гібридизації атомів карбону, за рахунок яких можливе утворення різних алотропних форм вуглецю, та різницю в гібридизації поверхневих і глибоких

шарів вуглецевих матеріалів. Зазначено суттєвий вплив гібридизації на властивості вуглецевих матеріалів.

Другий розділ присвячено огляду застосування спектроскопії ЕПР для дослідження вуглецевомістких матеріалів. Розглянуто теоретичні та експериментальні основи методу, зокрема детально описано основні компоненти спектрометра ЕПР. Зазначено, які параметри парамагнітних систем можуть бути визначені з аналізу експериментальних параметрів спектра.

У третьому розділі представлено результати дослідження електрофізичних та магнітних властивостей монокристалів 4H-SiC із різною концентрацією донорів азоту. Проаналізовано механізми спінового обміну між локалізованими та нелокалізованими електронами, дослідження проведено за допомогою безконтактного мікрохвильового резонаторного методу та спектроскопії ЕПР в стаціонарному та імпульсному режимах.

У четвертому розділі проведено ЕПР дослідження безводневих алмазоподібних вуглецевих плівок, легованих германієм, в широкому діапазоні температур. Проаналізовано температурні залежності спінової сприйнятливості, положення резонансного магнітного поля та ширини лінії спектру ЕПР.

П'ятий розділ присвячено вивченню зв'язку між магнітними та електричними властивостями донорів азоту в монокристалах 6H-SiC з низьким питомим опором. З даною метою досліджено природу сигналу ЕДМР у монокристалах 6H-SiC з високим вмістом азоту.

Ключові слова: ЕПР, магнітні властивості, карбід кремнію, спінова динаміка, тонкі плівки, бінарні сплави, магнетизм, парамагнетизм, резонансні криві, магнітне поле, антиферромагнетизм, парамагнетизм, мікрохвильове поглинання.

Список опублікованих праць, що відображають основні наукові результати дисертації:

1. Holiatkina, M., Solodovnyk, A., Laguta, O., Neugebauer, P., Kalabukhova, E., & Savchenko, D. (2024). Nature of electrically detected magnetic resonance in

highly nitrogen-doped 6H-SiC single crystals. Phys. Rev. B, 110(12), 125205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.125205>

2. Holiatkina, M., Pöpl, A., Kalabukhova, E., Lančok, J., & Savchenko, D. (2023). Spin exchange dynamics in 4H-SiC monocrystals with different nitrogen donor concentrations. Journal of Applied Physics, 134(14), 145702.
<https://doi.org/10.1063/5.0172320>

3. Holiatkina, M., Savchenko, D., Kocourek, T., Prokhorov, A., Lančok, J., & Kalabukhova, E. (2023). ESR study of hydrogen-free germanium-doped diamond-like carbon films. Physica Status Solidi B, 260(2), 2200155.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202200155>

Публікації у збірниках матеріалів конференції:

1. M. O. Holiatkina, A. S. Solodovnyk, O. V. Laguta, P. Neugebauer, E. N. Kalabukhova, D. V. Savchenko. The nature of electrically detected magnetic resonance in highly nitrogen-doped 6H-SiC single crystals Book of Abstracts of IEEE Magnetism Society “Magnetism for Ukraine Initiative” Workshop. – Kyiv, Ukraine, 14 November 2024. – P. 43-44.

2. М. О. Голяткіна, К. М. Калабухова, Д. В. Савченко. Взаємодія між локалізованими та делокалізованими електронами у монокристалах 4H-SiC n-типу. Матеріали 9-тої Української наукової конференції з фізики напівпровідників. – Ужгород, Україна, 22-26 травня 2023. – с. 312-313.

3. M. O. Holiatkina, D. V. Savchenko, T. Kocourek, A. A. Prokhorov, J. Lančok, K. M. Kalabukhova. ESR study of hydrogen-free germanium-doped diamond-like carbon films. Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Microwaves and nanoparticles for real-time detection of human pathogens”. – Kyiv, Ukraine, 19-20 October 2022. – P. 79.

4. М. О. Голяткіна, Д. В. Савченко, Т. Коцоурек, А. А. Прохоров, Я. Ланчок, К. М. Калабухова. Дослідження безводневих алмазоподібних вуглецевих плівок, легованих германієм, методом електронного парамагнітного резонансу. Збірник матеріалів конференції «30 років Інституту електронної фізики НАН України»:.. – Ужгород, Україна, 21-23 вересня 2022. – с. 134-135.

ABSTRACT

Holiatkina M. O. Electrophysical and magnetic properties of impurities and defects in carbon-containing amorphous and single-crystalline materials – Qualification scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree, specialty 104 – Physics and astronomy. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the study of the electrophysical and magnetic properties of impurities and defects in carbon-containing amorphous and mono-crystalline materials by electron paramagnetic resonance (EPR) and electrically detected magnetic resonance (EDMR) spectroscopy methods. The objects of study were silicon carbide (SiC) monocrystals, 4H and 6H polytypes, with different levels of nitrogen (N) doping, and germanium doped hydrogen-free diamond-like carbon (DLC) amorphous thin films.

The current state of the existing problems in the impurities and defects impact on the properties of carbon-containing amorphous and monocrystal materials topic is reflected in the introduction. It is concluded that despite intensive research, such issues as the nature of localized and unlocalized electrons spin exchange and the magnetic and electrical characteristics correlation in hexagonal polytypes of SiC single crystals with different N contents, the magnetic properties of impurity states, and the defects impact on electronic processes in DLC-films remain unclear.

The first section reviews the properties of carbon-containing amorphous and monocrystal materials and their obtaining methods. The types of hybridization of carbon atoms, due to which the formation of different allotropic forms of carbon is possible, and the difference in the hybridization of surface and deep layers of carbon materials are considered. The significant hybridization impact on the properties of carbon materials is noted.

The second section is devoted to a review of the application of EPR spectroscopy to the study of carbon-containing materials. The theoretical and experimental

foundations of the method are reviewed, in particular, the main components of an EPR spectrometer are described in detail. It is noted that paramagnetic systems parameters can be determined by analyzing the experimental parameters of the spectrum.

The third section presents the results of the study of 4H-SiC monocrystals with different concentrations of nitrogen donors electrophysical and magnetic properties. The mechanisms of spin exchange between localized and unlocalized electrons were analyzed. The study was carried out using the non-contact microwave resonator method and EPR spectroscopy in steady-state and pulsed modes.

In the fourth section, EPR studies of germanium doped hydrogen-free DLC-films were carried out in a wide temperature range. The temperature dependences of the spin susceptibility, the position of the resonant magnetic field and the width of the EPR spectrum line were analyzed.

The fifth section is devoted to the magnetic and electrical properties connection of nitrogen donors in 6H-SiC monocrystals with low resistivity study. For this purpose, the nature of EDMR in 6H-SiC single crystals with a high nitrogen content was investigated.

Key words: EPR, magnetic properties, silicon carbide, spin dynamics, thin films, binary alloys, magnetism, paramagnetism, resonance curves, magnetic field, antiferromagnetism, paramagnetism, microwave absorption.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	10
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВОМІСТКИХ АМОРФНИХ ТА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД).....	21
1.1 Вступ.....	21
1.2 Монокристалічний карбід кремнію.....	26
1.2.1. Структура, властивості та застосування монокристалів SiC	26
1.2.2. Методи вирощування монокристалів SiC	28
1.3 Аморфні DLC:Ge плівки	32
1.3.1. Структура та властивості аморфних DLC та DLC:Ge плівок	32
1.3.2. Методи вирощування DLC плівок	37
1.3.3 Практичне застосування.....	50
Висновки до розділу 1	55
РОЗДІЛ 2. СПЕКТРОСКОПІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД).....	57
2.1. Вступ.....	57
2.2. Теоретичні основи метода ЕПР	57
2.2.1. Ефект Зеемана	58
2.2.2. Спіновий Гамільтоніан.....	62
2.3. Експериментальні основи спектроскопії ЕПР	65
2.3.1. Принцип роботи спектрометра ЕПР	65
2.3.2. Вимірювання спектрів стаціонарного ЕПР	69

2.3.3. Вимірювання спектрів ехо-детектованого ЕПР	71
2.3.4. Мікрохвильовий резонаторний метод	74
2.3.5. Електрично-детектований магнітний резонанс	78
2.4. Основні параметри спектра ЕПР	80
2.4.1. Форма лінії ЕПР	80
2.4.2. Ширина лінії ЕПР	83
2.4.3. Інтегральна інтенсивність лінії ЕПР	86
2.5. Симуляція спектрів ЕПР в Easyspin	88
Висновки до розділу 2	90
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНО- КРИСТАЛІВ 4Н-SiC ІЗ РІЗНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ ДОНОРІВ АЗОТУ	92
3.1 Вступ.....	92
3.2 Матеріали та методи	95
3.3 Експериментальні результати.....	98
3.3.1 Температурна залежність провідності монокристалів 4Н-SiC із різною концентрацією донорів азоту	98
3.3.2 Температурна залежність спектрів стаціонарного та імпульсного ЕПР від монокристалів 4Н-SiC із різною концентрацією донорів азоту	101
3.4 Аналіз отриманих результатів	112
Висновки до розділу 3	116
РОЗДІЛ 4. ЕПР ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗВОДНЕВИХ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК, ЛЕГОВАНИХ ГЕРМАНІЄМ	117
4.1 Вступ.....	117
4.2 Зразки та обладнання	120
4.3 Аналіз отриманих результатів	121

Висновки до розділу 4	128
РОЗДІЛ 5. ПРИРОДА ЕЛЕКТРИЧНО-ДЕТЕКТОВАНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ В МОНОКРИСТАЛАХ 6H-SiC З ВИСОКИМ ВМІСТОМ АЗОТУ	130
5.1. Вступ.....	130
5.2. Матеріали та методи дослідження	132
5.3. Експериментальні результати.....	135
5.3.1. Аналіз даних, отриманих методом ЕПР у широкому температурному інтервалі	135
5.3.2. Аналіз даних, отриманих методом ЕДМР	138
Висновки до розділу 5	144
ВИСНОВКИ.....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- АРЧ – автоматичне регулювання частоти
- ВЗ – валентна зона
- ВНТ (CNT) – вуглецеві нанотрубки
- ЕД ЕПР – ехо-детектований електронний парамагнітний резонанс
- ЕСР – електронний спіновий резонанс
- ЕСЕ – електронне спінове ехо
- ЕПР – електронний парамагнітний резонанс
- ЗП – зона провідності
- ІЛО – імпульсне лазерне осадження
- ІЧ – інфрачервоний
- ЛЕ – локалізовані електрони
- MEMC (MEMS) – мікроелектромеханічні системи
- МОН-транзистор, MOSFET – польовий транзистор типу металооксидний напівпровідник
- МП – магнітне поле
- НЕМС (NEMS) – наноелектромеханічні системи
- НЕ – нелокалізовані електрони
- НВЧ – надвисока частота
- ССМ – сублімаційний сендвіч метод
- A – константа надтонкої взаємодії
- a – стала Корінги
- a_B – радіус Бора
- B – магнітне поле
- B_{res} – резонансне магнітне поле
- CVD – chemical vapor deposition, хімічне осадження з парової фази
- DLC – diamond-like carbon, алмазоподібний вуглець
- DLC:Ge – алмазоподібні вуглецеві плівки, леговані германієм
- E_F – енергія Фермі, рівень Фермі

h – гексагональна позиція ґратці SiC

\hat{H} – спіновий Гамільтоніан

\vec{I} – оператор спінового моменту ядра

k – квазікубічна позиція ґратки SiC

Me-C:H – металовмісні DLC-плівки

$(N_d - N_a)$ – концентрація донорів

N_{crit} – критична концентрація носіїв

N_h – донори азоту, що заміщують гексагональну позицію у ґратці SiC

N_k – донори азоту, що заміщують квазі-кубічну позицію у ґратці SiC

PACVD – plasma assisted chemical vapor deposition, хімічне осадження з парової фази, активоване плазмою

PLD – pulsed laser deposition, імпульсне лазерне осадження

PVD – physical vapor deposition, фізичне осадження з парової фази

PVT – physical vapor transport, метод фізичного переносу парів

Q , Q -фактор – добротність резонатору

\vec{S} – повний момент кількості руху, оператор спінового моменту електрона

SiC – карбід кремнію

SiO₂ – діоксид кремнію, кварц

T – температура

VRH – variable-range hopping, стрибки зі змінною дальністю

α – параметр асиметрії

ΔB_{pp} – ширина лінії ЕПР

$\Delta E_{v.-o.}$ – енергія долин-орбітального розщеплення

ε – енергія активації

σ – провідність зразків монокристалічного SiC

ν_{EPR} – частота ЕПР

τ_1 – час спін-ґраткової релаксації

τ_2 – час спін-спінової релаксації

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження електронних і магнітних властивостей домішок та дефектів у вуглецевмістких аморфних і монокристалічних матеріалах є актуальним через їхнє широке застосування в сучасних електронних, оптоелектронних і квантово-інформаційних технологіях [1, 2]. Наразі однією з ключових задач матеріалознавства є кероване модифікування фізико-хімічних характеристик матеріалів шляхом введення домішок та контрольованого створення дефектів [3]. Останні кілька десятиліть вуглецевмісні сполуки широко застосовуються в технологіях одержання функціональних і структурних композитів завдяки своїм видатним фізико-механічним властивостям.

Вуглецевмісткі матеріали є перспективними для застосування в електроніці, біомедичних технологіях і енергетиці, а їх фізичні властивості значною мірою визначаються дефектною структурою та домішковими центрами [4]. Застосований у роботі метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) для дослідження алмазоподібних плівок і монокристалів карбіду кремнію (SiC) надав можливості для встановлення механізмів магнітного впорядкування, встановлення зв'язку між спіновими властивостями та електронною провідністю, а також оптимізації параметрів матеріалів для їх майбутнього використання в спінтроніці, квантових технологіях і сенсорних пристроях.

Результати виконаного наукового дослідження вирішують важливе наукове завдання встановлення взаємозв'язку між електрофізичними та магнітними властивостями домішок і дефектів у вуглецевмістких аморфних та монокристалічних матеріалах шляхом комплексного аналізу спінової динаміки та електронного транспорту із застосуванням методу ЕПР та електрично-детектованого магнітного резонансу.

Карбід кремнію, широкозонна напівпровідникова сполука IV-IV, є основним елементом у промисловому виробництві монокристалічних пластин великого розміру та епішарів високої якості, що веде до поширення у світі виробництва високопродуктивних модулів і пристроїв на основі SiC. Властивості

SiC дозволяють пристроям на його основі, що працюють при високих температурах і напругах, мати високу світловіддачу, високі значення ефективності та потужності, високу термостабільність та високу робочу температуру [5].

Монокристалічний SiC, зокрема його політипи 4H та 6H, є перспективними матеріалами для потужної електроніки, високочастотних і високотемпературних пристроїв. Вони мають широку заборонену зону, високу теплопровідність і стабільність у складних експлуатаційних умовах. Водночас, магнітні та спінові властивості точкових дефектів у SiC відкривають можливості для застосування цього матеріалу у квантовій електроніці, зокрема для створення спінових кубітів та сенсорів магнітного поля на основі азотно-вакансійних центрів (NV-центрів) або кремнієвих вакансій (V_{Si} -центрів). Усі ці особливості роблять цей матеріал придатним для застосування за високих температур, в аерокосмічній та автомобільній промисловості, агресивних середовищах, електронних пристроях, високочастотних пристроях, для виготовлення оболонок паливних та тепловидільних елементів атомних електростанцій, для космічних досліджень, фотоніки, та біосенсорів [6 – 17]. У нещодавній роботі [18] також повідомлялося, що SiC є перспективним матеріалом як новий детектор темної матерії.

Легований азотом (N) 4H-SiC має широке застосування в силових електронних пристроях (діоди Шотткі, силові МОН-транзистори (MOSFET), та біполярні транзистори), світловипромінюючих пристроях (потужні та високояскраві світлодіоди, лазерні діоди), фотоелектричних пристроях, детекторах випромінювання, високотемпературній електроніці та датчиках [19 – 27]. Як наслідок, N-легований 4H-SiC є перспективним кандидатом для пристроїв наступного покоління, які потребують високої продуктивності та надійності. Таким чином, вивчення магнітних й електричних властивостей 4H-SiC з різними концентраціями донорів N сприятиме кращому розумінню механізмів легування азотом і дозволить оптимізувати процес легування азотом для конкретних застосувань.

На сьогоднішній день інтенсивно вивчаються дефектні центри у SiC та їх спінова динаміка. Численні дослідження підтвердили наявність стабільних спінових станів у 4H-SiC та 6H-SiC, що є перспективними для реалізації квантових обчислень та спінтроники. Зокрема, методи електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дозволили детально дослідити особливості спін-релаксації та когерентності в різних політипах SiC. Проте взаємодія спінових станів та їхня динаміка у 6H-SiC все ще потребують глибшого дослідження [28 – 30].

Аморфні тонкі плівки алмазоподібного вуглецю (DLC, diamond-like carbon) привертають значну увагу через унікальне поєднання високої твердості, хімічної інертності та змінюваних електронних властивостей.

DLC-плівки є матеріалом, який залежно від співвідношення sp^3 - і sp^2 -вуглецевих зв'язків і легування різними елементами може мати структуру й властивості зазвичай притаманні різним алотропним формам вуглецю – від алмазу до графіту, тобто змінні в широкому діапазоні. Легування DLC-плівок дозволяє цілеспрямовано змінювати їхню провідність та оптичні характеристики, що є важливим для створення нових функціональних покриттів, наноструктурованих електронних елементів та біосенсорів. Також дефекти, які з'являються на інтерфейсі між підкладкою та вуглецевомісткою плівкою, грають важливу роль у подальшому застосуванні цих структур у приладах [31]. Тому актуальним завданням є вивчення магнітних та електронних властивостей домішок і дефектів у таких плівках, а також вивчення впливу легування на співвідношення sp^3/sp^2 вуглецевих станів, що сприятиме розробці нових матеріалів з керованими функціональними властивостями [32 – 34].

Добре відомо, що ЕПР є потужним і неруйнівним методом для дослідження магнітних й електронних властивостей вуглецевих матеріалів [35], зокрема й DLC плівок [36]. У тонких DLC-плівках із різним вмістом та концентрацією домішок методом ЕПР можна визначити характер обмінної взаємодії у спіновій системі вуглецево-пов'язаних центрів та їх локальну електронну структуру [37].

На сьогоднішній день значний прогрес досягнуто у вивченні електронної структури та оптичних властивостей DLC-плівок. Наприклад, відомо, що існує

кореляція між присутністю наноточок/нанокластерів вуглецю у вуглецевомістких нанокompозитах та ефективністю фотолюмінесценції [38]. Також нещодавно було встановлено, що термічна обробка DLC-плівок значною мірою впливає на їх оптичні, електрофізичні та магнітні властивості [39]. Водночас недостатньо досліджено магнітні властивості домішкових станів, а також механізми впливу дефектів на електронні процеси у таких матеріалах. Окрему увагу привертає питання взаємодії спінових станів у аморфних вуглецевих структурах, що відкриває перспективи їх використання в нових квантових пристроях [40 – 42].

Потенціал застосування DLC-плівок у різних сферах зараз є предметом наукового інтересу в усьому світі. Хоча деякі розробки поки перебувають на стадії досліджень (такі як, наприклад, застосування DLC-плівок у мікроелектромеханічних системах (MEMS)), інші наразі повністю розроблені та застосовуються в комерційних масштабах (наприклад, ріжучі інструменти з алмазним покриттям, бритвенні леза з DLC-покриттям, автомобільні деталі та компоненти, механічні ущільнювачі, хірургічні інструменти, магнітні жорсткі диски, біомедичні імпланти, оптичні вікна, розсіювачі тепла, датчики, фільтри акустичних хвиль, плоскі дисплеї, фотопомножувачі та мікрохвильові лампи, прилади нічного бачення та різноманітні сенсори). На даний момент DLC-плівки також відомі науці своєю біосумісністю та гемосумісністю, яку можна покращити шляхом збільшення співвідношення зв'язків sp^3 / sp^2 . Біосумісності потребують покриття в імплантатах і протезних пристроях, тобто застосування в сильно корозійних середовищах – висока хімічна стабільність та інертність DLC-плівок робить їх ідеально підходящими для такого використання [43 – 46].

Постійно ведеться розробка нових і більш надійних методів осадження й в останні роки очікується, що виробництво високоякісних алмазних і DLC-плівок стане дуже рентабельним і надійним для широкомасштабного застосування в медицині, транспорті та в легкій промисловості. Нещодавно фундаментальне розуміння хімії та трибології цих плівок надзвичайно розширилось. Це розуміння використовується для дизайну та розробки ще кращих DLC-покриттів, які здатні відповідати потребам в багатофункціональності для все вимогливіших

застосувань [47, 48]. Окрім фазово-чистих алмазних та DLC-плівок, були створені види DLC-плівок із легуванням металічними та неметалічними елементами, що дозволяє досягти кращих електричних, механічних, і трибологічних властивостей [49, 50].

Таким чином, дослідження електронних та магнітних властивостей домішок і дефектів у вуглецевомістких матеріалах є актуальним з точки зору розвитку сучасної електроніки, спінтроніки та квантових технологій. Отримані результати сприятимуть подальшому розширенню знань про фундаментальні властивості цих матеріалів, що є важливим для створення нових пристроїв із заданими характеристиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота над дисертацією виконувалася в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", а також за груповим грантом у рамках конкурсу «Magnetism for Ukraine 2023» від IEEE Magnetics Society під егідою УНТЦ та Інституту Магнетизму НАН України та МОН України. Повна назва гранту: "Magnetic interactions and spin dynamics in heavily nitrogen-doped 6H-SiC monocrystals" (01.12.2023-30.11.2024, № 9918), керівник – д.ф.-м.н., доц. Д.В. Савченко та в рамках ініціативної теми кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів «Магнітні взаємодії та спінова динаміка у монокристалічному 4H-SiC з високим ступенем легування донорами азоту» (№ 0119U100485, 01.01.2023-31.12.2023).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є визначення впливу домішок та дефектів на електрофізичні та магнітні властивості вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів на основі їх систематичного дослідження електрофізичними методами та методами магнітного резонансу.

Для реалізації поставленої мети передбачалося вирішення наступних задач:

1. Провести систематичні дослідження електронних та магнітних властивостей домішок та дефектів у DLC-плівках та політипах сплаву карбіду кремнію монокристалічного 4H-SiC та 6H-SiC, легованих азотом, мікрохвильовим

резонаторним методом та методом електронного парамагнітного резонансу у широкому температурному інтервалі 5 – 295 К.

2. Вивчити механізми взаємодії спінових станів у високолегованих азотом монокристалах 6Н-SiC шляхом зіставлення даних, отриманих експериментально, із теоретичними розрахунками, літературними даними та технологічними умовами одержання матеріалу.

3. Дослідити спінову динаміку в монокристалах 4Н-SiC із різною концентрацією домішок азоту шляхом зіставлення експериментальних даних з моделюванням та теоретичними розрахунками.

4. Встановити електронні моделі домішок та дефектів, магнітних та електричних властивостей вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів.

Об'єктом дослідження є політипи 4Н та 6Н монокристалічного карбиду кремнію та аморфні безводневі тонкі плівки алмазоподібного вуглецю без домішок та леговані Ge.

Предмет дослідження: електронна структура, електрофізичні та магнітні властивості вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів.

Методи дослідження. Для виконання поставлених наукових задач використовувались як експериментальні, так і теоретичні методи дослідження. Експериментальні методи включали: стаціонарний та ехо-детектований режими метода ЕПР, мікрохвильовий резонаторний метод та метод електрично-детектованого манітного резонансу. Теоретичні методи дослідження – це моделювання спектрів ЕПР та аналіз температурних залежностей параметрів отриманих спектрів. Також можна виділити такі застосовані в роботі загальнонаукові теоретичні методи як сходження від абстрактного до конкретного, формалізація та конкретизація.

У даній роботі симуляцію та підгонку експериментальних спектрів ЕПР було проведено з використанням програмного модуля Easyspin середовища MatLab R2017a (MathWorks®, США).

Інформаційною базою дослідження стали результати власних досліджень та наукові публікації.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше проведено комплексне дослідження впливу домішки германію на електронні та магнітні властивості безводневих алмазоподібних вуглецевих тонких плівок за допомогою методу ЕПР в діапазоні частот Х-діапазону в широкому діапазоні температур від 5 К до 295 К. Це дозволило виявити особливості спінової динаміки та магнітного впорядкування в цих матеріалах.

2. Вперше проведено аналіз спектрів електрично-детектованого магнітного резонансу у 6Н-SiC з високим вмістом азоту, що дало змогу виявити зв'язок між концентрацією домішок та електронним транспортом, а також сприяло розвитку технологій для спінової електроніки.

3. Вперше встановлено механізми спінового обміну між локалізованими та делокалізованими електронами у 4Н-SiC, що дозволяє краще розуміти їх вплив на електропровідність матеріалу.

Теоретичне значення результатів:

- Розширено уявлення про електронні та магнітні властивості вуглецевомістких матеріалів, зокрема встановлено вплив домішок і дефектів на електронну структуру вуглецевомістких матеріалів та визначено механізми взаємодії локалізованих і делокалізованих електронних станів.

- Визначено механізми спінових процесів, а саме: встановлено магнітне впорядкування та спінові релаксаційні процеси у допованих вуглецевомістких матеріалах, а також зв'язок між магнітними властивостями та електропровідністю.

- Поглиблено розуміння ЕПР як інструменту дослідження домішкових і дефектних станів та визначено особливості застосування ЕПР для вуглецевих структур, таких як DLC-плівки та SiC.

Практичне значення отриманих результатів:

- Встановлення впливу домішки германію на властивості DLC-плівок дозволяє зрозуміти механізми впливу дефектної структури на електрофізичні

параметри плівок та оцінити можливості їхньої модифікації, що сприятиме розробці нових матеріалів для антикорозійних покриттів, оптоелектроніки та біомедичних імплантів.

- Встановлення механізмів взаємодії азотно-пов'язаних центрів у SiC сприятиме удосконаленню напівпровідникових пристроїв: високочутливих сенсорів, потужних діодів та транзисторів, що працюють у складних умовах.
- Визначення впливу концентрації азотних домішок на електронний транспорт і магнітні властивості SiC є ключовим для оптимізації напівпровідникових пристроїв, вироблених на основі SiC. Отримані результати також можуть сприяти розробці нових схем зчитування та керування спіновими станами для квантових сенсорів і спінових кубітів.

Особистий внесок здобувача. Авторкою дисертаційної роботи проведений аналіз наукової літератури з теми дослідження впливу домішок і дефектів на електрофізичні та магнітні властивості вуглецевомістких аморфних та монокристалічних матеріалів. Авторка безпосередньо брала участь у моделюванні спектрів ЕПР, аналізі температурних залежностей параметрів отриманих спектрів ЕПР та ЕДМР, оцінці температурної залежності провідності та енергії активації донорів N у монокристалічному 4H-SiC за допомогою мікрохвильового резонаторного методу; брала участь у підготовці публікацій до друку, а також презентації отриманих результатів роботи на наукових конференціях.

Формулювання основних положень і висновків дисертаційної роботи, обговорення результатів експериментів, підходів до моделювання та його результатів, інтерпретацію даних та узагальнення результатів, підготовку публікацій до друку здобувачем проведено під керівництвом наукового керівника д. ф.-м. н., доц. Д. В. Савченко.

Апробація результатів дисертації. Результати були представлені в наступних на міжнародних конференціях та семінарах:

1. IEEE Magnetics Society "Magnetism for Ukraine Initiative" Workshop. Kyiv, Ukraine, 14 November 2024.

2. 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Ужгород, Україна, 22-26 травня 2023.
3. Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Microwaves and nanoparticles for real-time detection of human pathogens”. Kyiv, Ukraine, 19-20 October 2022.
4. Українська наукова конференція «30 років Інституту електронної фізики НАН України». Ужгород, Україна, 21-23 вересня 2022.

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані в 3 статтях у виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus / Web of Science та віднесених до кuartилів Q1 – Q3 (відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank / Journal Citation Reports та фахових видань України за спеціальністю дисертації відповідно до переліку МОН України) та тезах 4 доповідей у збірниках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 257 найменувань. Роботу викладено на 176 сторінках друкованого тексту, який містить 46 рисунків та 5 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВОМІСТКИХ АМОРФНИХ ТА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД)

1.1 Вступ

Карбон (вуглець) – один із найважливіших і найпоширеніших хімічних елементів в природі. Він є основним компонентом органічних сполук, таких як біополімери, вуглеводні, жирні кислоти та багато інших. Карбон має найбільшу серед усіх елементів різноманітність можливих алотропних форм, включаючи графіт, алмаз, фулерени та нанотрубки. Четвертий за поширеністю елемент у Всесвіті, він має унікальні атомні властивості, які дозволяють утворювати різноманітні матеріали з винятковими фізичними властивостями. Ці матеріали, включаючи як аморфні, так і монокристалічні форми, завжди були предметом інтенсивного наукового інтересу та знайшли застосування в широкому спектрі технологічних галузей.

Аморфні вуглецеві матеріали, що характеризуються відсутністю дальнього атомного порядку, включають такі речовини, як сажа та аморфний алмаз. Ці матеріали часто демонструють властивості, які значно відрізняються від їх кристалічних аналогів, включаючи більшу гнучкість, нижчу температуру плавлення та унікальні оптичні та електричні характеристики. Аморфні вуглецеві матеріали використовуються в різноманітних сферах застосування: від чорнильних добавок до електродів акумуляторів.

Монокристалічні вуглецеві матеріали, з іншого боку, визначаються своїм дальнім атомним порядком і включають такі речовини, як графіт, алмаз і фулерени. Ці матеріали відомі своєю надзвичайною твердістю, теплопровідністю та стійкістю до корозії. Монокристалічні вуглецеві матеріали знайшли широке застосування в таких сферах, як електроніка та медичні пристрої.

Вивчення вуглецевмісних аморфних і монокристалічних матеріалів бере початок у ХІХ столітті, коли були відкриті графіт і алмаз. Відтоді вчені розгадали

атомні структури цих матеріалів і розробили методику синтезу нових форм вуглецю з безпрецедентними властивостями. У ХХ столітті були відкриті фулерени та графен, що значно розширило межі науки про вуглецеві матеріали. Раніше вважалося, що карбон може існувати лише у вигляді аморфної речовини або у вигляді однієї з двох кристалічних форм – графіту чи алмазу. Для подальшого обговорення тонких плівок вуглецевмісних матеріалів необхідно також детальніше звернути увагу на різницю між графітом і алмазом. Незважаючи на те, що склад цих форм ідентичний, їх властивості значно відрізняються.

Графіт складається з шарів атомів, що утворюють гексагональну сингонію. Властивості графіту включають високу провідність електричного струму, але низьку теплопровідність. Це м'який, електропровідний матеріал належить до групи напівметалів і має електрофізичні характеристики, що ставлять його між металами і напівпровідниками.

Алмаз – ще одна стабільна форма вуглецю, відома своєю твердістю, щільністю та кубічною кристалічною структурою. Алмаз є діелектриком і має унікальні властивості, такі як велика ширина забороненої зони, високий показник заломлення та висока теплопровідність.

Унікальні властивості вуглецевих аморфних і монокристалічних матеріалів виникають завдяки здатності карбону утворювати чотири ковалентні зв'язки, що дозволяє створювати різноманітні атомні структури. В аморфному вуглеці ці зв'язки утворюють невпорядковану структуру, яка може мати різний ступінь гібридизації sp^3 , що призводить до властивостей, які варіюються від графітоподібних до алмазоподібних. У монокристалічних вуглецевих матеріалах атомний порядок призводить до різних структурних форм з унікальними властивостями.

Ураховуючи розглянуту вище інформацію, можна стверджувати, що фазовий і навіть хімічний склад аморфних вуглецевих матеріалів та плівок на їх основі можуть сильно відрізнятися, що впливає на їх фізичні характеристики. Але загалом такі матеріали складаються з доменів графітоподібного вуглецю,

розділені один від одного областями нижчої провідності. Емісійні характеристики аморфних вуглецевих матеріалів визначаються наявністю цих доменів, що детально розглянуто в оглядах [51, 52].

Різноманіттям алотропних форм вуглець завдячує наявності в нього трьох можливих типів гібридизації валентних електронів вуглецевих атомів, що проілюстровано рис. 1.1.

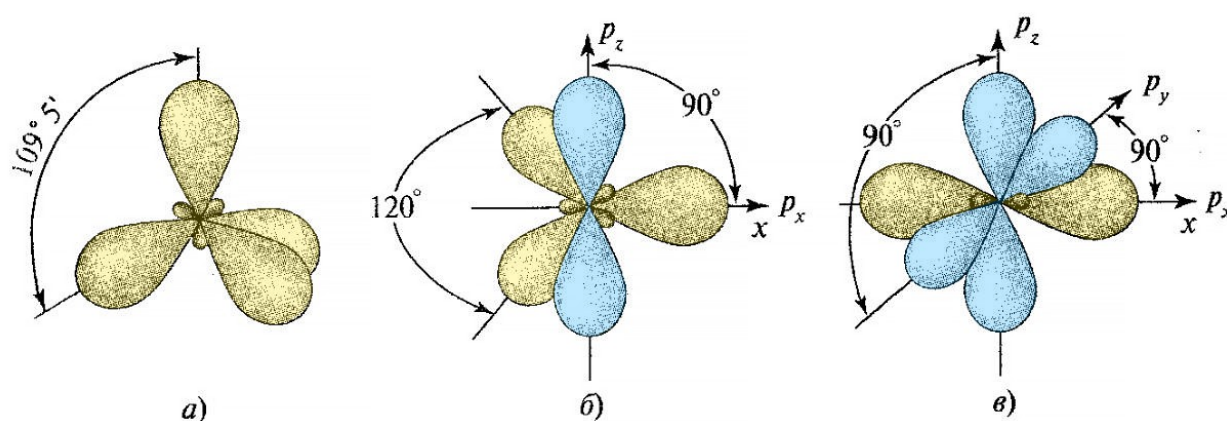


Рис. 1.1 – Види гібридизації атома вуглецю. Гібридизовані атомні орбіталі вказано жовтим кольором, блакитним кольором показані не гібридизовані p -орбіталі. а) sp^3 -гібридизація, б) sp^2 -гібридизація, в) sp -гібридизація (джерело: [53])

Гібридизація атомів вуглецю та електронів є фундаментальною для розуміння структури та властивостей вуглецевих матеріалів. Вона впливає на їхні фізичні характеристики через формування кристалічної структури та електронної конфігурації.

Гібридизація атомів вуглецю визначається змішуванням s - і p -орбіталей для досягнення оптимальної конфігурації електронів. Принцип такого змішування проілюстровано рис. 1.2.

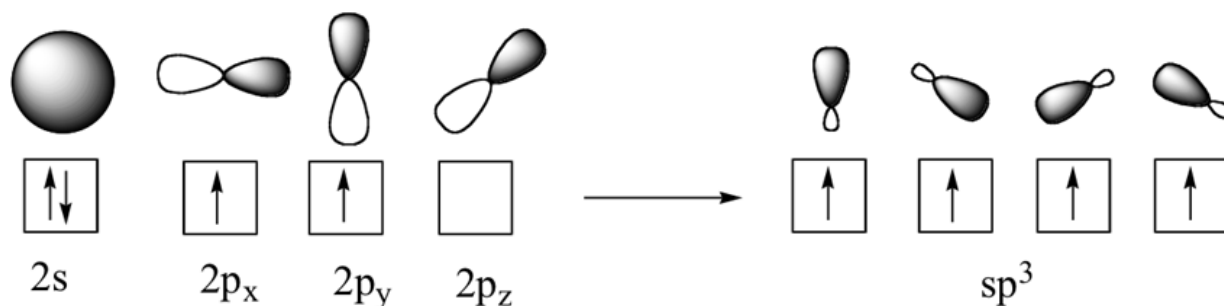


Рис. 1.2 — Утворення sp^3 гібридизації атомів вуглецю (джерело: [54])

Залежно від числа орбіталей, що вступили в гібридизацію, атом вуглецю може знаходитися в одному з трьох станів гібридизації. У результаті sp^3 -гібридизації (рис. 1.1, а) атом вуглецю з основного стану за рахунок переміщення електрона з $2s$ - на $2p$ -орбіталь переходить у збуджений стан. При зміщенні чотирьох зовнішніх атомних орбіталей збудженого атома вуглецю (одній $2s$ - і трьох $2p$ -орбіталей) виникають чотири рівноцінні sp^3 -гібридні орбіталі. Унаслідок взаємного відштовхування найбільш вигідне положення у просторі для гібридних атомних орбіталей – у вершинах тетраедра з кутами по $109,5^\circ$ між ними. Кожна гібридна орбіталь в атомі заповнюється одним електроном. Такий стан гібридизації характерний для насичених вуглеводнів – стабільних форм вуглецю, таких як алмаз. Гібридизація sp^3 дозволяє кожному атому вуглецю утворювати чотири ідентичні зв'язки з іншими атомами, забезпечуючи високу твердість і стійкість такого матеріалу, стабільність, високосиметричність його кристалічної структури. На противагу, матеріали з sp^2 гібридизацією, наприклад графіт, є м'якими та з мазкучою текстурою, оскільки вони утворені слабкими ван-дер-ваальсовими зв'язками між плоскими шарами атомів вуглецю. У результаті sp^2 -гібридизації утворюється три рівноцінні sp^2 -гібридні орбіталі, розташовані в одній площині під кутом 120° (рис. 1.1, б). У перпендикулярній площині знаходиться негібридизована $2p_z$ -орбіталь. Такий атом вуглецю характерний для ненасичених вуглеводнів.

У результаті sp -гібридизації за рахунок зміщення однієї $2s$ - і однієї $2p$ -орбіталей збудженого атома вуглецю утворюються два рівноцінні sp -гібридні атомні орбіталі, розташовані лінійно одна відносно одної під кутом

180° (рис. 1.1, в). У свою чергу негібридизовані $2p$ -орбіталі розташовуються у взаємно перпендикулярних площинах. Такі атоми зустрічаються в сполуках, що мають потрійний зв'язок, наприклад в алкінах, нітрилі.

Електронна гібридизація визначає, як валентні електрони займають атомні орбіталі та взаємодіють один з одним. Гібридизовані стани виникають, коли електрони з різних орбіталей змішуються, утворюючи нові орбіталі зі змішаними характеристиками. Це впливає на провідність, магнітні й оптичні властивості матеріалу. У графіті та фулеренах гібридизація електронів особливо важлива через їхні унікальні електронні властивості, які визначаються структурою їхніх молекул та взаємодією між ними.

Гібридизація атомів вуглецю може відрізнятися між поверхневими шарами та більш глибокими шарами вуглецевих плівок. Поверхневі шари часто мають більшу кількість ненасичених зв'язків і, відповідно, гібридизацію sp^2 , що призводить до змін їхніх електронних і хімічних властивостей порівняно з більш глибокими шарами. Ключова відмінність поверхневих й інтерфейсних електронних станів від їх об'ємних аналогів полягає в їх підвищеній чутливості до зовнішніх впливів і специфіці технологічних процесів, які використовуються для їх виготовлення [55]. Цей принцип має особливе значення для меж доменів, що демонструють sp^3 -гібридизацію атомів вуглецю. Поверхневі шари таких доменів за своєю природою є енергетично нестабільними, що схиляє їх до спонтанних переходів у стан sp^2 . Отже, алмазні наночастинки, очищені від гетероатомів, потрапляють в оболонку з графітового вуглецю [56]. Ця графітна оболонка відіграє домінуючу роль у формуванні властивостей наночастинок, включаючи, але не обмежуючись цим, їх характеристики розчинності та схильність до агрегації.

Форми вуглецю з мікро- та нанометровими розмірами, такі як наноалмази, графен, фуллерени та алмазоподібні тонкі плівки викликають значний інтерес завдяки своїм унікальним фізичним властивостям і можливому застосуванню в різних наукових і технологічних галузях. Наноалмази, на відміну від більших алмазів, демонструють більш чітку кристалічну структуру [57]. У

залежності від технології виробництва наноалмази, крім кристалічного ядра sp^3 -гібридизації та невідпорядкованої sp^3/sp^2 оболонки, також мають покриття із домішкових функціональних груп (карбонільних, гідроксильних тощо), що дозволяє змінювати характеристики матеріалу шляхом модифікації саме покриття, без впливу на кристалічне ядро [58].

Розуміння того, як гібридизація атомів вуглецю та електронів впливає на фізичні властивості матеріалів, має вирішальне значення для застосування в електроніці, медицині, каталізі та багатьох інших областях.

Різноманітні властивості вуглецевмісних аморфних і монокристалічних матеріалів призвели до їх використання в широкому діапазоні технологічних застосувань. Аморфні вуглецеві матеріали використовуються як добавки до чорнила та пластмас, а також у приладах, які використовують переваги їх електропровідності, наприклад, електроди акумуляторів і сенсорні екрани. Монокристалічні вуглецеві матеріали з їх надзвичайною твердістю та теплопровідністю використовуються в різючих інструментах, електроніці та медичних пристроях. Висока твердість і хімічна стійкість у поєднанні з потенціалом таких унікальних властивостей як надвисока теплопровідність та наднизьке тертя дозволяють використовувати вуглецеві композити також для створення багатьох твердих покриттів: алмазоподібні вуглецеві плівки застосовуються в медицині, зокрема для покриття імплантів [59]; покриття з карбідів перехідних металів та карбіду бору знайшли своє застосування в космічній інженерії [60].

1.2 Монокристалічний карбід кремнію

1.2.1. Структура, властивості та застосування монокристалів SiC

Карбід кремнію (SiC), також відомий як карборунд, є напівпровідниковою сполукою, утвореною комбінацією кремнію (Si) та вуглецю (C). Монокристали SiC, які є монокристалічними формами цієї сполуки, були та залишаються

предметом інтенсивного наукового інтересу через їхні виняткові властивості та потенційне застосування в широкому діапазоні технологічних галузей.

Історія монокристалів SiC почалася наприкінці XIX століття з синтезу сполуки Едвардом Гудрічем Ачесоном. Спочатку карбід кремнію використовувався в абразивах і ріжучих інструментах, а на сьогоднішній день унікальні властивості матеріалу призвели до його дослідження для використання в електроніці. Перші монокристали SiC були вирощені в 1950-х роках, що відкрило нові шляхи для досліджень і розробок. У 20-му столітті були розроблені різні методи вирощування та відкриття нових політипів SiC, кожен із яких має свої унікальні властивості.

Структура монокристалів SiC характеризується тривимірною мережею атомів кремнію та вуглецю, що чергуються. Таке розташування призводить до міцних ковалентних зв'язків у кристалічній ґратці, завдяки чому матеріал має надзвичайну твердість і стійкість до деформації. Структура ґратки SiC може існувати в кількох різних формах, що відомі як політипи. Існує понад 250 відомих політипів SiC [61]. Найпоширенішими є: кубічний (політип 3C), зі структурою цинкової обманки, гексагональний (політипи 4H і 6H), зі структурою вюрциту. Різні SiC політипи мають різні типи упаковки, згідно симетрії та фізичних властивостей кристала. Якщо вважати, що атом C розташовується всередині подвійного шару SiC так, щоб вони утворювали гексагональну структуру (так званий «А» шар), то в наступному подвійному шарі атом C може займати положення «В»/«С» вузлів ґратки, і, як наслідок, кожен з подвійних шарів SiC може бути орієнтований за трьома можливими розташуваннями лише відносно ґратки, тоді як тетраедричний зв'язок зберігається. Наприклад, 3C-SiC політип має послідовність шарів ABCABC..., тоді як для 4H-SiC – це ABCB.

Карбід кремнію являє собою широкозонний напівпровідник, що має високу температуру плавлення ($\sim 2730^\circ\text{C}$). У фізичних характеристиках монокристалів SiC домінує надзвичайна твердість матеріалу, яка поступається лише алмазу серед відомих речовин ($\sim 9,5$ за шкалою Мооса). Ця твердість у поєднанні зі стійкістю

матеріалу до термічного удару та ерозії робить SiC ідеальним для застосувань, які вимагають зносостійкості та довговічності [62 – 64].

Застосування монокристалів SiC величезне й продовжує зростати. В електроніці висока температура плавлення матеріалу, широка заборонена зона та стійкість до випромінювання роблять його ідеальним для потужних, високочастотних пристроїв і для використання в суворих умовах. Монокристали SiC також використовуються в розробці передових систем перетворення електроенергії для електромобілів і відновлюваних джерел енергії. Крім електроніки, монокристали SiC знаходять застосування в медичних пристроях, промислових ріжучих інструментах і як підкладки для вирощування інших матеріалів [6 – 17].

1.2.2. Методи вирощування монокристалів SiC

Монокристали SiC з їх винятковими властивостями та широким спектром технологічних застосувань з моменту їх винайдення були предметом інтенсивних досліджень і розробок. Вирощування високоякісних монокристалів SiC є критичним кроком у реалізації повного потенціалу матеріалу. Для цього було розроблено кілька методів, кожен зі своїми перевагами та обмеженнями.

Найпоширеніші методи вирощування монокристалів SiC включають модифікований метод Лелі, метод фізичного переносу парів (Physical Vapor Transport – PVT) і метод хімічного осадження з парової фази (Chemical Vapor Deposition – CVD). Розглянемо їх детальніше.

Метод Лелі, також відомий як *метод сублімації*, вважається вдосконаленим різновидом методу фізичного переносу парів [65]. Метод передбачає сублімацію порошку SiC у тиглі та подальше осадження монокристалічного SiC на затравочний кристал. Цей метод використовується для вирощування великих кристалів високої якості, але вимагає ретельного контролю параметрів росту. Порошок SiC завантажують у графітовий тигель, який продувають аргоном і нагрівають приблизно до 2500 °C. Карбід кремнію біля зовнішніх стінок тигля

сублімується та осідає на графітовому стрижні поблизу центру тигля, температура якого нижча [66]. Схема процесу показана на рис. 1.3.

Існує кілька модифікованих версій процесу Лелі, найчастіше карбід кремнію нагрівається з нижнього кінця, а не стінок тигля, й осідає на кришці. Інші модифікації включають зміну температури, градієнта температури, тиску аргону та геометрії системи. Як правило, для досягнення необхідних температур (1800–2600 °C) використовується індукційна піч.

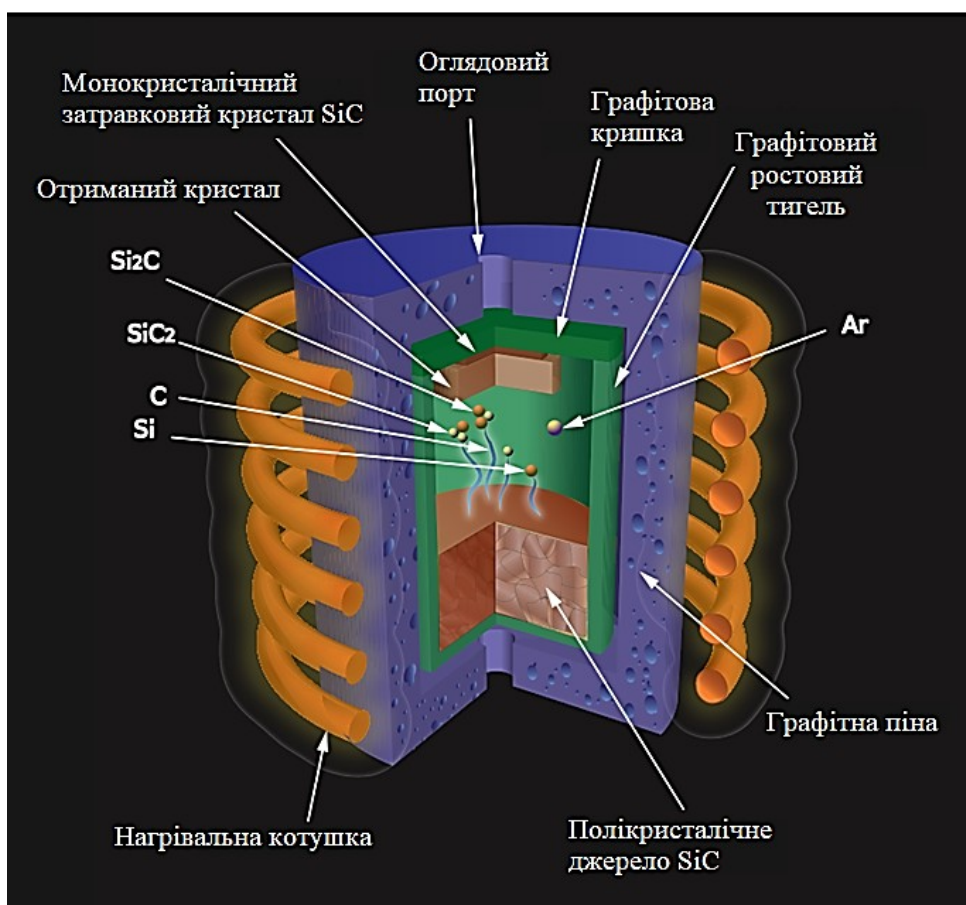


Рис. 1.3 — Діаграма модифікованого методу Лелі, що показує графітовий тигель, оточений індукційними котушками для нагрівання. Карбід кремнію сублімується з дна камери й осідає на верхній кришці, яка є холоднішою (джерело: [67])

Метод фізичного переносу парів є подібним до модифікованого методу Лелі – він також передбачає сублімацію SiC та осадження на затравочний кристал, але

використовує вертикальну конфігурацію печі та дозволяє краще контролювати процес росту. Це широко використовуваний метод для вирощування монокристалів складних напівпровідників, він користується високим попитом за можливість отримувати кристали високої чистоти з малою кількістю дефектів. У процесі PVT полікристалічний вихідний матеріал (наприклад, порошок SiC) піддається сублімації при високій температурі та низькому тиску. У газі-носії (наприклад, аргоні) випаровуваний вихідний матеріал транспортується до більш холодного затравкового кристала, де він конденсується, сприяючи зростанню кристала. На відміну від хімічного осадження з парової фази, PVT не передбачає хімічної реакції з газом-носієм. Принципову схему методу зображено на рис. 1.4.

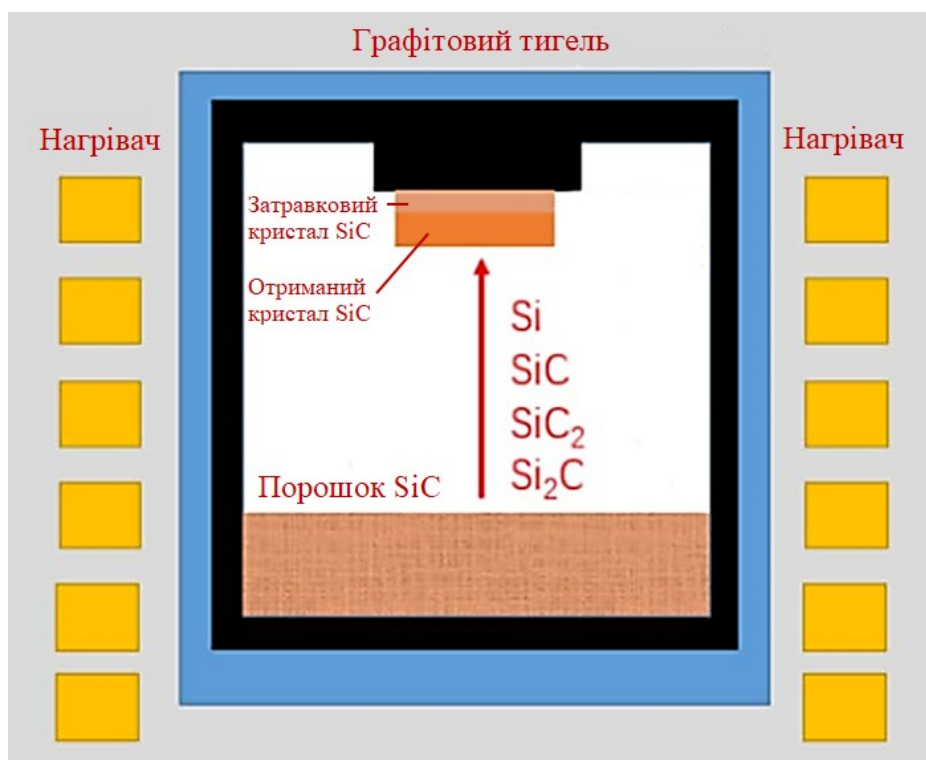


Рис. 1.4 — Схема методу фізичного переносу парів: порошок SiC поміщають на дно графітового тигля з вищою температурою, а затравочний кристал SiC фіксують у верхній частині графітового тигля з нижчою температурою. Відстань між порошком і затравковими кристалами, як правило, контролюється десятками міліметрів, щоб уникнути контакту між зростаючим монокристалом і порошком (джерело: [68])

Якість і характеристики вирощеного кристала визначаються рядом параметрів процесу, включаючи температуру джерела, температуру осадження, коефіцієнт парціального тиску та тиск залишкового газу [65]. До недоліків методу відносять неможливість отримання напівпровідникових пластин великого розміру – метод PVT реалізується поздовжньо підкладці й поперечне розширення отримуваної пластини реалізувати важко. Також на даний час метод PVT використовує переважно лише підкладки n-типу, підкладки р-типу важко підготувати для нього. Це призводить до однополярності напівпровідникових пристроїв з SiC. Майбутні високовольтні біполярні пристрої вимагатимуть підкладок р-типу. Використання підкладки р-типу може реалізувати ріст епітаксійних шарів n-типу, що порівняно зі зростанням епітаксіалу р-типу на підкладці n-типу, має вищу рухливість носія, що може додатково покращити продуктивність пристроїв SiC [68].

Метод хімічного осадження з парової (газової) фази передбачає хімічну реакцію газу, що містить кремній (наприклад, силан), з газом, що містить вуглець (наприклад, метан), для осадження SiC на підкладку. Тобто це процес хімічних реакцій, що проходить у газовому середовищі. Продукти реакцій є твердими речовинами, які осаджуються на підкладку. Загальну схему процесу осадження зображено на рис. 1.5. Хімічне осадження може відбуватися з використанням різних джерел енергії – плазми, ультрафіолетового випромінювання тощо. Цей метод дозволяє вирощувати SiC на великих підкладках і може бути використаний для отримання як монокристалічних, так і полікристалічних плівок.

Кожен із цих методів широко використовується в наукових дослідженнях і має свої переваги та обмеження. Модифіковані методи Лелі та PVT зазвичай використовуються для вирощування великих монокристалів для застосування в електроніці, тоді як метод CVD використовується як для електроніки (на невеликих підкладках), так і для промислових застосувань (на більших підкладках). Вибір методу залежить від бажаних властивостей матеріалу SiC, необхідного розміру та форми кристала та конкретного застосування.

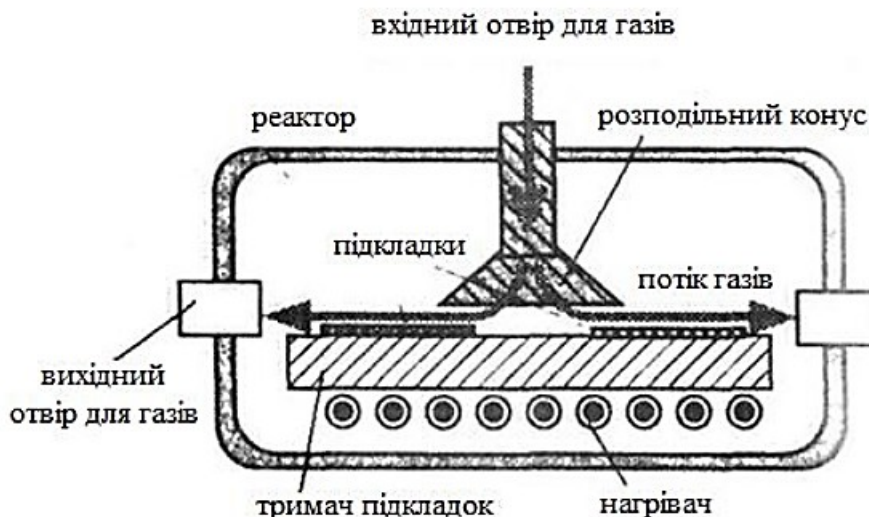


Рисунок 1.5 — Схема установки нанесення покриттів методом CVD
(джерело: [56])

1.3 Аморфні DLC:Ge плівки

Плівки алмазоподібного вуглецю – це матеріали, що складаються з атомів вуглецю зі структурою, схожою на структуру алмазу. Їх можна легувати різними елементами, такими як германій, щоб змінити їхні електронні властивості. Структура DLC-плівок може змінюватися залежно від співвідношення зв'язків sp^3 і sp^2 , що забезпечує широкий діапазон властивостей. DLC-плівки доступні науці й техніці вже більше чотирьох десятиліть, впродовж яких активно досліджувалися на предмет їх можливого використання як захисних покриттів для магнітних носіїв інформації, оскільки вони мають кращу довговічність і зносостійкість порівняно з іншими типами покриттів. Наразі DLC-плівки широко використовуються для різноманітних ріжучих інструментів і магнітних жорстких дисків [43 – 46].

1.3.1. Структура та властивості аморфних DLC та DLC:Ge плівок

DLC-плівки є аморфною формою вуглецю, яка здатна комбінувати в собі багато механічних і хімічних властивостей кристалічних алмазів. Механічно плівки досить пружні й можуть демонструвати твердість до 9000 кг/мм^2 (за

Віккерсом) [47]. Детальні трибологічні дослідження DLC-плівок підтверджують, що ці плівки за своєю суттю є самозмащувальними, стійкими до ерозії, абразивного та адгезивного зносів [32, 69]. Завдяки високій хімічній інертності вони також дуже й стійкі до корозії та окислення (навіть при досить високих температурах), стабільні як у кислих, так і в сольових середовищах. Зокрема, було показано, що в цілому знос цих плівок є надзвичайно низький (в основному завдяки їх винятковій твердості, низькому коефіцієнту тертя та малій початковій шорсткості поверхні DLC-покриття, завдяки чому можна уникнути необхідності додаткового полірування) [32, 69]. Плівки також характеризуються хорошими показниками питомого електричного опору, світлозаломлення та прозорістю для інфрачервоної частини спектру. Поєднання таких виняткових якостей роблять ці плівки ідеальними для широкого спектру вимогливих застосувань (мікроелектромеханічні системи, інструменти для точного різання, магнітні жорсткі диски, інвазивні та імплантовані медичні пристрої тощо).

Конструктивно, більшість DLC-плівок є аморфним матеріалом, що за своєю кристалічною структурою складається з алмазу із дуже ближнім порядком (характеризується за sp^3 -типом тригональної структури) і графіту (характеризується за sp^2 -типом тригональної структури). Отже, DLC-плівки можна розглядати як вироджену форму великорозмірного алмазу та/або графіту, як ілюструє рис. 1.6.

Такі унікальні властивості DLC-плівок, як висока твердість, висока зносостійкість, висока стійкість до корозії та хімічна інертність, низький коефіцієнт тертя, дуже низька шорсткість поверхні та відмінна прозорість для інфрачервоного світла, також роблять їх привабливими в якості біосумісних матеріалів. На даний час, DLC-покриття застосовуються в ортопедії, для серцево-судинних імплантів, контактних лінз, катетерів, зубних протезів тощо. Біосумісність DLC-плівок визначається взаємодією біологічних клітин із DLC-поверхнею й може бути досліджена шляхом характеристики цитотоксичності, адсорбції білків, або шляхом мікрофазної адгезії плівок.

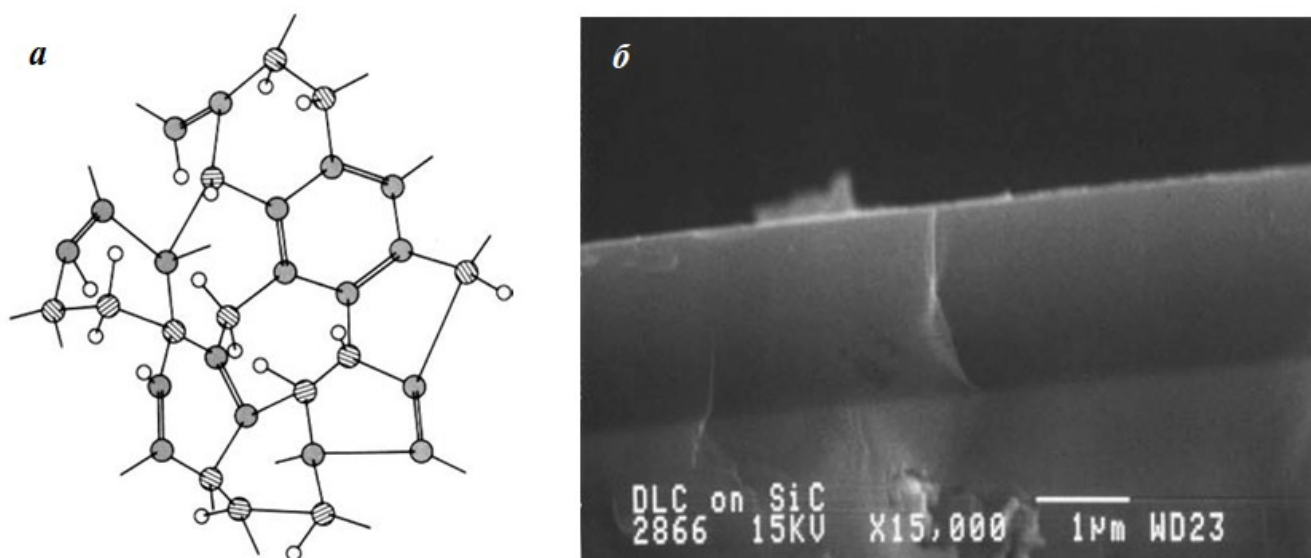


Рисунок 1.6 – Ілюстрація з молекулярної структури (а) та зображення поперечного перерізу DLC-плівки, отримане скануючою електронною мікроскопією, що показує мікроструктуру без чітко виражених особливостей (б)
(джерело: [69])

Одним із головних недоліків тонких DLC-плівок для практичного застосування є їх слабка адгезія до підкладок через високі внутрішні напруги та сильний механічний й електрохімічний вплив зовнішнього середовища на імплант в організмі людини, що може вести до руйнування та відшаровування DLC-покриттів. Цю проблему можна подолати введенням металів у DLC-плівку або використанням підшару в місці контакту плівки з підкладкою, що покращує адгезійні властивості DLC-плівок, їх стійкість до корозії та біосумісність [56, 57, 32, 70].

Різноманітні матеріали на основі вуглецю, подібні за структурою до “а”(аморфного)-СН або “та”(чотиригранного аморфного)-С, як правило, включають такі елементи як В, Сі, F, і N, а також метали, такі як Cr, Ti, та W. Застосування домішок або легування такими елементами загалом зменшує внутрішні стискаючі напруги в плівках за рахунок зменшення взаємозв'язків у довільній вуглецевій мережі. У роботі [71] автори показали, що конкретний хімічний склад легованої плівки сильно впливає на поверхневу енергію, в

залежності від природи домішки, і може змінювати різні фізичні властивості, таким чином, легування DLC-плівок антимікробними металами, що призводить до підвищення адгезії та біосумісності, є дуже перспективним для їх застосування як біосумісних матеріалів.

Механічні, електричні та інші характеристики покриттів на основі DLC-плівок можуть варіюватися залежно від співвідношення концентрацій sp^3 і sp^2 гібридизованих вуглецевих зв'язків у DLC-плівках. З точки зору використання DLC-покриттів в імплантатах, слід зважати, що від співвідношення зв'язків sp^2/sp^3 залежать адгезія та колонізація клітин на поверхнях, покритих DLC-плівками [32, 56, 57, 70, 71].

Варто зазначити, що при збільшенні вмісту легуючої речовини у DLC-плівці зменшується вміст sp^3 -фракції. Цей факт вартий уваги, оскільки зменшення кількості зв'язків sp^3 -гібридизації дозволяє знизити залишковий тиск [72]. Також більшість домішок здатні значно зменшувати міжфазову невідповідність між шаром DLC-покриття та підкладкою, на яку воно осаджене [73, 74].

DLC-плівки, леговані такими антимікробними металами, як платина (Pt) [75], срібло (Ag) [76, 77], титан (Ti) [78], ніобій (Nb) [79], молібден (Mo) [80], алюміній (Al) [81], мідь (Cu) [82], і хром (Cr) [83] були широко досліджені й було виявлено, що включення металевих наночастинок у верхній шар DLC-плівок є вигідним для покращення загальних характеристик DLC-плівок. Також відомо про успішне легування DLC-плівок такими неметалічними елементами, як кремній (Si) [84], фосфор (P) [85], азот (N) [86], фтор (F) [87]. Легування різними елементами може впливати на структуру DLC-покриттів, зокрема на співвідношення sp^3/sp^2 . Наприклад, додавання F або Si до покриттів DLC збільшує контактний кут води, пов'язаний із меншою поверхневою енергією, тоді як додавання O або N може збільшити поверхневу енергію [71]. Ці варіації щодо додавання легуючої добавки можуть безпосередньо впливати на механічні властивості DLC-плівки, такі як залишкова напружка та твердість, що є критичним для адгезії покриття до основи та для трибологічної поведінки покриття.

Останнім часом серед модифікацій DLC-плівок зростаючий інтерес у дослідженнях, пов'язаних з біомедичним застосуванням, викликають DLC-плівки, леговані германієм (Ge), завдяки їхнім покращеним фізико-хімічним властивостям [88]. Дослідження [89] показує, що DLC-плівки, леговані германієм, є довговічними, мають високу твердість і міцність, низьке поглинання, показник заломлення від 1,7 до 4, і вирізняються хорошою адгезією в порівнянні з DLC-плівками, що робить плівки DLC:Ge перспективним матеріалом для застосування в оптиці та біомедицині.

Легування DLC-плівок германієм також виявило потенційні антибактеріальні ефекти [90]. Германій вважається елементом з низькою токсичністю. Ge має профілактичну та терапевтичну дію при лікуванні раку та інфекцій, спричинених вірусом імунодефіциту людини (ВІЛ) [91 – 93], також біогерманій (Ge-132) вважається активатором імунітету [94] та чинить антиоксидантну дію [95]. У [88] проаналізовано цитотоксичність DLC: Ge плівок із вмістом Ge від 0 ат. % до 12 ат. %, вирощених дволазерним спільним осадженням з Ge та графіту. DLC-плівки без германію й DLC: 1% Ge плівки виявили низьку цитотоксичність (або майже відсутність цитотоксичності), тоді як DLC: Ge плівки з 2,5 – 5 ат. % Ge виявляють помірну токсичність, а DLC: Ge плівки з 9 – 12 ат. % Ge були високотоксичними.

Нещодавнє дослідження DLC-плівок, легованих Ge, за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, спектроскопії розсіювання повільних іонів та спектроскопії комбінаційного розсіювання, показало, що легування Ge індукує перетворення sp^3 вуглецевих зв'язків на гібридизований стан sp^2 зв'язків [96]. Крім того, у DLC: Ge плівках зв'язки Ge-C домінують над зв'язками Ge-Ge та Ge-O. Було зроблено висновок, що помірна цитотоксичність у плівках DLC: Ge може бути екранована закриваючою C-плівкою, сформованою на верхній поверхні зразка, коли рівень легування Ge є достатньо низьким. А також для екранування можна використати суміш оксиду Ge та C в поверхні, коли вміст Ge є вищим [96].

1.3.2. Методи вирощування DLC плівок

З моменту початку синтезу DLC-плівок на початку сімдесятих років минулого століття дослідники зробили значущі кроки в розробленні методик осадження, управління характеристиками, й дослідженні різноманітних застосувань цих плівок [43, 97 – 100].

Плівки алмазоподібного вуглецю (DLC) з унікальним поєднанням твердості, зносостійкості та низького коефіцієнта тертя знайшли широке застосування в галузях промисловості від електроніки до автомобілебудування. Однак вирощування високоякісних плівок DLC представляє складну проблему через унікальну атомну структуру матеріалу. Для цього було розроблено кілька методів, кожен зі своїми перевагами та обмеженнями.

На відміну від кристалічного алмазу, DLC-плівки можуть бути депоновані за температур в діапазоні від навколонульових температур до 300° С. Швидкості осадження досягають досить високих значень порівняно з такими швидкостями для осадження кристалічних алмазних плівок. Для синтезу DLC-плівок застосовують різноманітні методи, у тому числі іонно-променеве осадження, магнетронне розпилення режиму постійного струму та радіочастотного режиму, дугово-плазмове осадження, плазма-посилене хімічне осадження з газової фази, лазерна абляція тощо [101 – 105]. Як ілюструє рис. 1.7, в залежності від методу осадження джерела вуглецю, аморфні вуглецевомісткі плівки можуть містити значні домішки водню (10 – 50 ат. %). Відношення sp^2 до sp^3 гібридизації в отриманих плівках, відповідно, значно вар'юється [106]. Для отримання безводневих DLC-плівок широко використовуються розпил, лазерна абляція, та/або дугово-плазменне осадження – тобто методи, у яких у якості мішені використовується твердий вуглець [71].

Найпоширеніші методи вирощування плівок DLC включають хімічне осадження з парової фази, фізичне осадження з парової фази та осадження іонним променем. Методи хімічного осадження передбачають хімічну реакцію вуглецевмісного газу (наприклад, метану або ацетилену) для осадження

вуглецевої плівки на підкладку. Цього можна досягти за допомогою таких методів, як хімічне осадження із плазмовим підсиленням або хімічне осадження з гарячою ниткою. Методи фізичного осадження, з іншого боку, включають фізичний перенос атомів вуглецю від джерела вуглецю до підкладки. Цього можна досягти за допомогою таких методів, як газотермічне напилення або лазерне фізичне осадження з газової фази. Осадження іонним променем передбачає бомбардування підкладки іонами вуглецю для створення вуглецевої плівки. Нижче кожен метод буде розглянуто детально.

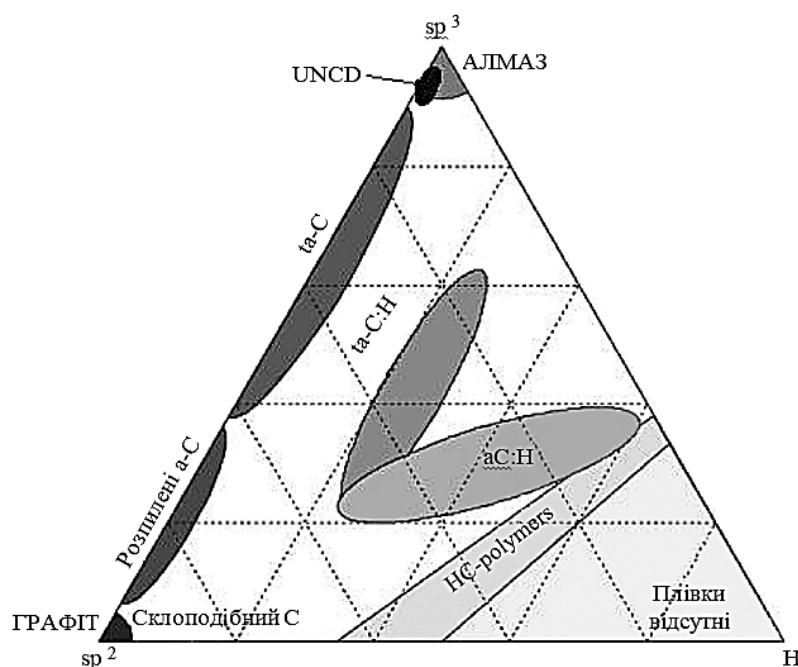


Рисунок 1.7 – Потрійна фазова діаграма для вуглецевих плівок (за Феррарі та Робертсоном). «UNCD» означає «ультрананокристалічний діамант» (джерело: [107])

Кожен із цих методів широко використовується в наукових дослідженнях і має свої переваги та обмеження. Вибір методу залежить від бажаних властивостей DLC-плівки, необхідної швидкості осадження, матеріалу підкладки та конкретного застосування. Наприклад, методи хімічного осадження зазвичай використовуються, коли потрібне осадження на великій площі, тоді як методи

фізичного осадження часто використовуються, коли потрібен точний контроль властивостей плівки.

Як правило, будь-який процес осадження вуглецевомістких плівок відбувається з використанням певного типу підкладки. Тому розглянемо використовувані для різних застосувань підкладки детальніше.

Підкладка – об'єкт (найчастіше – прямокутна або кругла пластина), який дозволяє зафіксувати положення плівки. В ідеальному випадку підкладка виконується з матеріалу, який не взаємодіє з плівкою, але вона забезпечує механічну жорсткість плівки та необхідний ступінь адгезії. Звичайно, на практиці підкладка часто може помітно впливати на характеристики отримуваної плівки. За матеріалом розрізняють скляні, керамічні, полімерні та металеві підкладки; зустрічається також використання й інших матеріалів відповідно до конкретної потреби виробника приладу, де застосовуватиметься DLC-плівка. Більшість підкладок виконуються із досить крихких матеріалів, проте володіють високою твердістю та стійкістю до механічних та термічних напруг.

Характеристики підкладки, зазвичай, обирають так, щоб було можливим одержати плівку з необхідними характеристиками. Підкладка повинна не мати дефектів, мати гладку поверхню на атомному рівні. Для досягнення цього попередньо проводять процес очищення підкладок, який полягає в розриві зв'язків між молекулами небажаних домішок і молекулами підкладки з подальшим видаленням цих домішок [56, 57].

З точки зору оптимізації рутинного виробництва DLC-плівок, основною необхідністю є ефективний контроль процесів, у першу чергу, налаштування адгезійних властивостей. Дійсно, адгезія DLC-плівок значно залежить від природи підкладки. Для використання в якості трибологічного покриття, DLC-плівки повинні мати значну адгезію до підкладки, й адгезивні сили повинні перевищувати високі внутрішні напруги, в інакшому випадку відбувається розшарування плівки [32, 86].

Адгезія залежить від методу нанесення в поєднанні з природою підкладки. Хороша адгезія DLC-плівок спостерігається на карбідо- та силіцидоутворюючих

підкладках. Адгезія DLC-покриття до силіцидоутворюючих металів може бути покращена за рахунок напилення 2–4 нм товстого міжфазного шару аморфного Si між металом та DLC-плівкою, таким чином утворюючи міжфазний силіцидний шар, підтримуваний плазмою, навіть при відносно низьких температурах підкладки. Функціональні градієнтні плівки на основі титану, інтегровані між підкладкою і DLC-плівкою також вивчалися в [50, 108]. Покращення адгезії та осадження інтерфейсного шару в ідеальному випадку виконуються в одному й тому ж реакторі в процесі осадження DLC-плівок, загалом за допомогою мультиплексних процесів, які мінімізують введення дефектів і домішок між шарами й дозволяють точно контролювати весь процес осадження.

Як було зазначено вище, способи отримання DLC-покриттів можна умовно розділити на три основні групи: хімічне осадження з парової фази (CVD), фізичне осадження з парової фази (Physical Vapor Deposition – PVD) та йонно-променеве осадження. Необхідно розуміти, що поділ методів осадження на такі, що засновані на хімічних і фізичних процесах, умовний, оскільки, багато фізичних методів використовують хімічні реакції, а каталізаторами для хімічних методів є фізичні явища. Усі методи отримання покриттів можна коротко описати загальною схемою: гази, пари потрібної речовини або їх суміші подають у камеру осадження, де знаходиться підкладка, на яку наносять покриття у вигляді плівки із необхідними властивостями. Необхідне покриття утворюється з активних частинок за рахунок активації парової фази різними способами [56, 57]. Розглянемо їх детальніше.

Базовий метод хімічного осадження з парової фази детально було розглянуто вище – в розділі 1.2.2. Тут розглянемо детальніше його модифікацію – *хімічне осадження з парової фази активоване плазмою (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – PACVD)*. Метод було розроблено в середині сорокатих років минулого століття, головними споживачами отриманих з його допомогою тонких плівок стали мікроелектроніка, оптика, а також альтернативна енергетика, зокрема сонячні панелі. Схему роботи пристрою для осадження демонструє рис. 1.8.

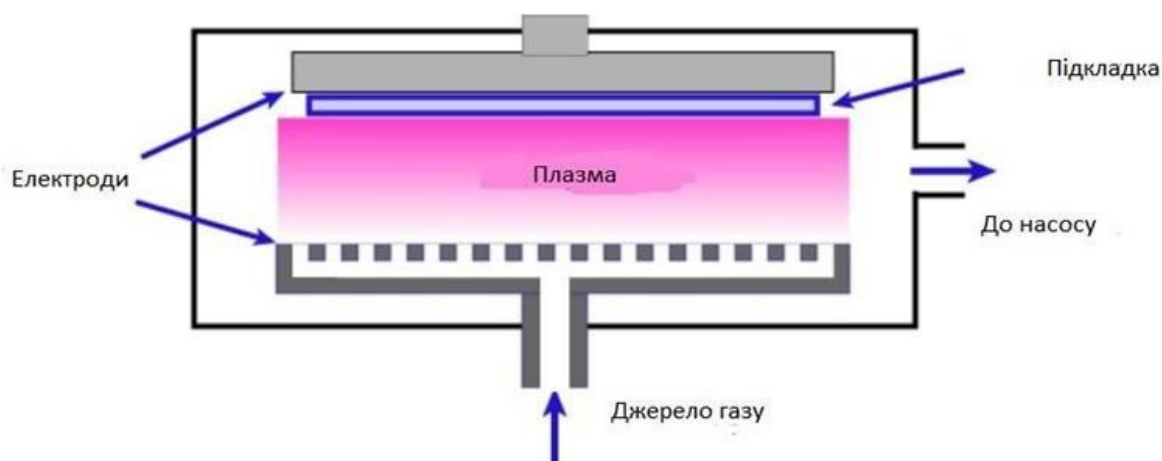


Рисунок 1.8 — Схема роботи PACVD (джерело: [109])

Хімічні реакції для утворення тонкої DLC-плівки на підкладці під час процесу PACVD активуються електричним розрядом у газовій фазі. Тобто гази-реагенти активуються швидкими електронами, а не тепловою енергією. Тому до основних плюсів методу можна віднести його відносну низькотемпературність, порівняно з іншими методами – температура підкладок зберігається нижче 300°C . Це забезпечує кращий контроль процесу осадження, що дозволяє досягти кращої покривної здатності та адгезійних властивостей. До мінусів методу потрібно віднести факт фактичної неможливості осадження чистих матеріалів у процесі PACVD. Проблема полягає в тому, що більшість газів-реагентів утримуються покриттям, забруднюючи таким чином осаджений матеріал [57]. Також можна відмітити слабку можливість контролю однорідності покриття через високу швидкість осадження, що, втім, може бути усунено ретельним налаштуванням установки [56, 109].

Фізичним осадженням у вакуумі можна назвати цілу групу методів одержання тонких плівок, у тому числі вуглецевомістких, у вакуумі. Усі ці методи об'єднує застосування прямої конденсації парової фази матеріалу, який осаджується на підкладку у вигляді плівки. Використання вакууму полегшує переведення матеріалу в парову фазу. Для поліпшення адгезії або для створення певної структури осадженого покриття в багатьох випадках застосовується підігрів підкладинки, оскільки часто недостатня адгезія DLC-покриття до основи спричинена невідповідністю коефіцієнта теплового розширення підкладки та покриття [56, 57,

109]. До основних – найбільш популярних – методів осадження DLC-покриттів можна віднести три: лазерне випаровування, магнетронне випаровування, вакуумно-дугове випаровування. Розглянемо їх детальніше.

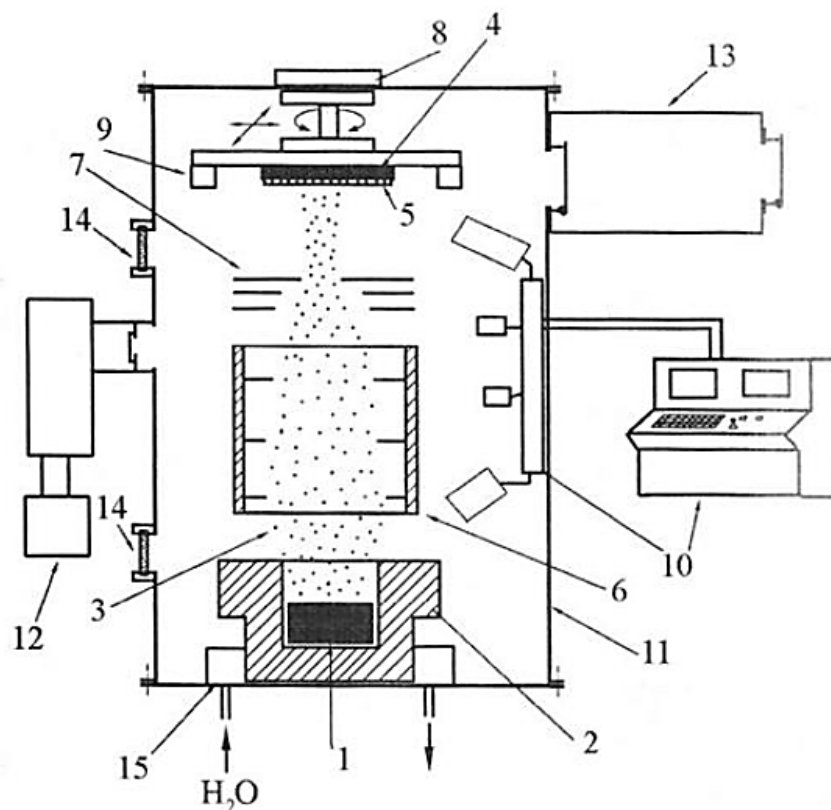


Рисунок 1.9 — Типова схема установки для нанесення покриття PVD методом:

1 – матеріал для покриття, 2 – система переведення матеріалу в парову фазу, 3 – потік випаровуваної речовини, 4 – підкладка, 5 – покриття, що формується, 6 – система транспортування матеріалу покриття в паровій фазі до підкладки, 7 – система фокусування (і/або сканування) потоку речовини, що осаджується на підкладку, 8 – система закріплення підкладки та її контрольованого переміщення, 9 – система регулювання температури нагрівання підкладки, 10 – система управління та контролю технологічними параметрами (температура підкладки, швидкість переведення матеріалу в парову фазу, тиск в камері, швидкість осадження покриття, товщина покриття тощо, 11 – вакуумна камера, 12 – система створення та підтримки високого вакууму (система вакуумних засувок, форвакуумних та високовакуумних насосів, азотна пастка тощо), 13 – шлюзова камера та система подачі та зміни підкладок, 14 – оглядові контрольні вікна, 15 – система охолодження (джерело: [56])

Лазерне випаровування – це фізичне осадження матеріалу тонкої плівки з парової фази. Метод є різновидом методу газотермічного випаровування, у якому парова фаза отримується нагріванням речовини, яка напильється, а потім вільно осаджується на підкладку, що має температуру набагато нижчу, ніж температура газової фази [56]. Лазерне випаровування використовує потужний лазерний промінь для нагрівання осаджуваної речовини. На поверхні мішені з потрібного матеріалу всередині вакуумної камери фокусується потужний імпульсний лазерний промінь. Матеріал випаровується з мішені й осідає на підкладці у вигляді тонкої плівки. Метод може використовувати як надвисокий вакуум, так і забезпечувати процес у присутності фоновго газу. У якості такого часто використовують, наприклад, кисень – для повної оксигенації осаджених плівок при осадженні оксидних плівок.

Імпульсне лазерне осадження (Pulsed Laser Deposition – PLD) – у цьому методі одержання плівок та покриттів відбувається за рахунок абляції у вакуумі. Імпульсне лазерне випромінювання взаємодіє з матеріалом мішені, в результаті чого продукти реакції конденсуються на поверхні підкладки. У результаті такого процесу одержують покриття високої чистоти, а тому його часто застосовують для осадження складних з'єднань [73]. Схему зображено на рис. 1.10.

Вирощення легованих DLC-плівок подвійними лазерними променями. Осадження подвійним лазерним променем збільшує ефективність методу PLD. Схему методу показана на рис. 1.11. Мішень складається з графіту та матеріалу, що слугує для легування майбутньої плівки, мішень поцілюється двома лазерними променями водночас. Утворюватися лазерні промені можуть як двома незалежними лазерами, так і розділенням одного й того ж лазерного променя [73, 111, 112]. Кожен із променів регульований окремо, не залежно від інших, енергія випромінювання та період повторення імпульсу оптимізується окремо для графіту та легуючих матеріалів. Метод дає можливість вирощувати леговані DLC-плівки із будь-якими концентраціями легуючого матеріалу.

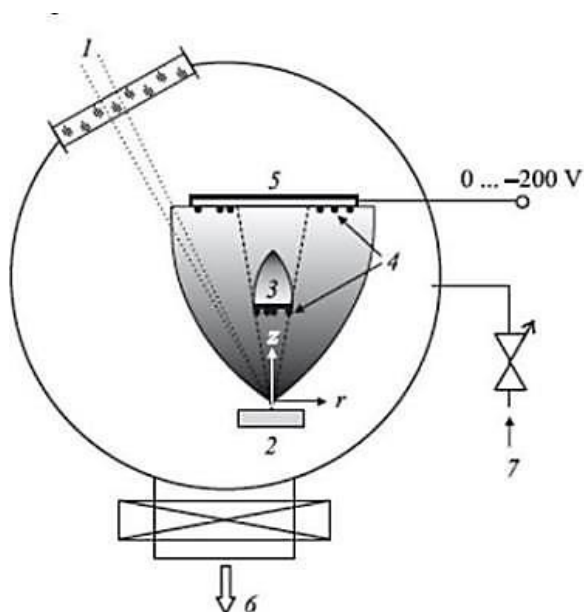


Рисунок 1.10 — Схема імпульсного лазерного осадження тонких плівок з застосуванням протикрапельного екрану (1 – лазерний промінь, 2 – мішень для лазерного випаровування, 3 – екран, 4 – краплі, 5 – підкладка для осадження покриття, 6 – вакуумна камера та система відкачки, 7 – система подання інертного газу) (джерело: [110])

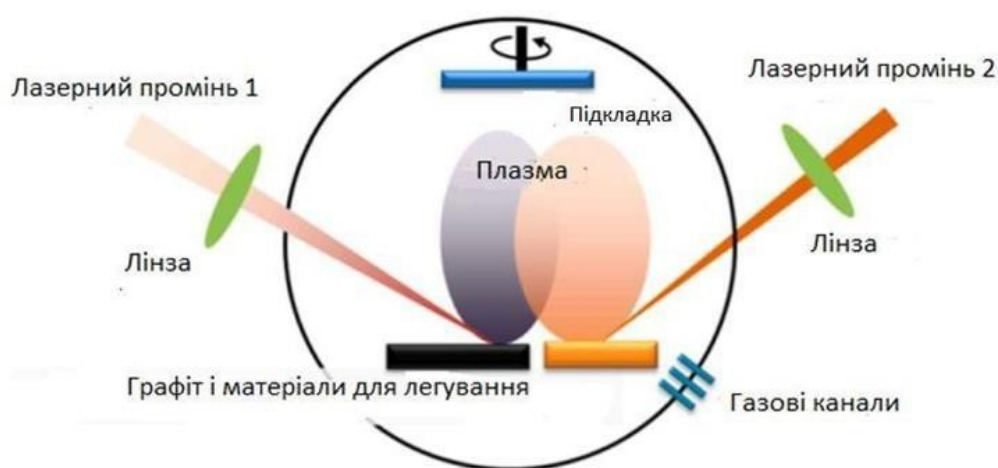


Рисунок 1.11 — Схема осадження легованих DLC-плівок подвійним лазерним випромінюванням (джерело: [73])

Магнетронне розпилення постійного струму – один із найпоширеніших, хоча й відносно складний технологічно та дорогий, метод осадження тонких

плівок на поверхню підкладки. Схему зображено на рис. 1.12. У цьому процесі за допомогою електричного струму створюється плазма, яка взаємодіє з мішенню з осаджуваного матеріалу, в результаті чого формується плівка на поверхні підкладки. Метод забезпечує відсутність металевої крапельної фази в DLC-покритті, його також можна використовувати для нанесення покриттів на термочутливі елементи при відносно низьких температурах із високою швидкістю осадження [56, 57].

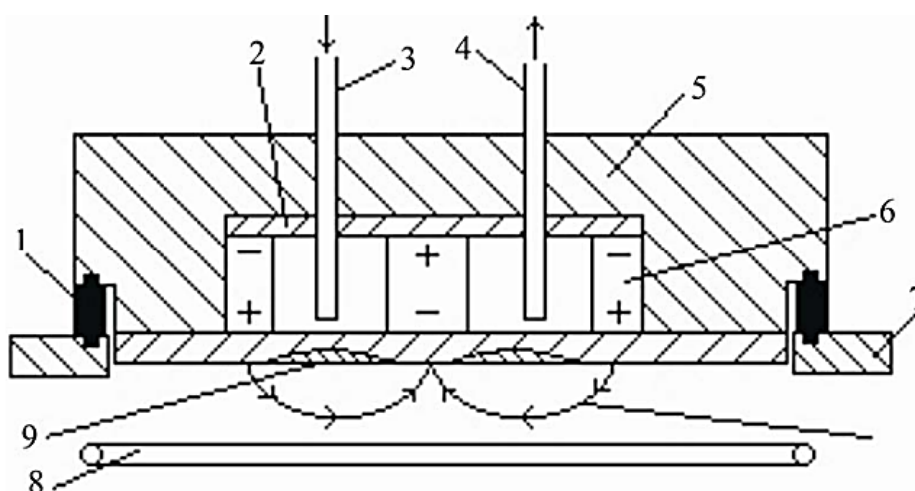


Рисунок 1.12 — Схема магнетронної системи іонного розпилення з плоским катодом: 1 – ізолятор; 2 – магніто-провід; 3 – система водоохолодження; 4 – корпус катодного вузла; 5 – постійний магніт; 6 – стінка вакуумної камери; 7 – силові лінії магнітного поля; 8 – кільцевий водо-охолоджуваний анод; 9 – зона ерозії катода, який розпилюється (джерело: [57])

Вакуумно-дугове випаровування – порівняно простий технічно метод осадження плівок у вакуумі, у процесі якого матеріал для утворення плівки випаровується з катода під дією дугового розряду. Схематично процес зображено на рис. 1.13.

Процес вакуумно-дугового випаровування протікає за високої температури, що можна віднести до його мінусів для деяких застосувань. До плюсів методу відносять високу швидкість осадження та ефективне іонне очищення покриттів,

активацію та дифузію атомів у підкладку, що забезпечується подачею на підкладку високого негативного потенціалу. Це забезпечує високу адгезію матеріалу покриття до підкладки порівняно з магнетронним методом [57]. Однак варто зазначити, що в структуру таких покриттів входить мікрокрапельна металева фаза, що впливає на структуру отриманих покриттів – з'являються додаткові дефекти, пори та границі між кластерами. Для зменшення присутності крапельної складової розроблена низка плазмових фільтрів [57].



Рисунок 1.13 — Схема вакуумно-дугового випаровування (джерело: [113])

Осадження вуглецевих покриттів іонним променем або метод *іонно-променевого розпилення* – відносно новий метод напилення покриття на підкладку, у якому вибивання атомів з матеріалу мішені відбувається за рахунок бомбардування її поверхні іонними пучками. Метод можна вважати значно вдосконалим варіантом методів магнетронного та катодного розпилення. Головна відмінність іонно-променевого розпилення від розглянутого вище магнетронного полягає в тому, що іони інертного газу подаються до мішені з окремо розташованого незалежного іонного джерела у вигляді концентрованого

потокі з енергією 1 – 10 кеВ [56, 77], процес розпилення здійснюється у вакуумі. Типову схему установки методу зображено на рис. 1.14.

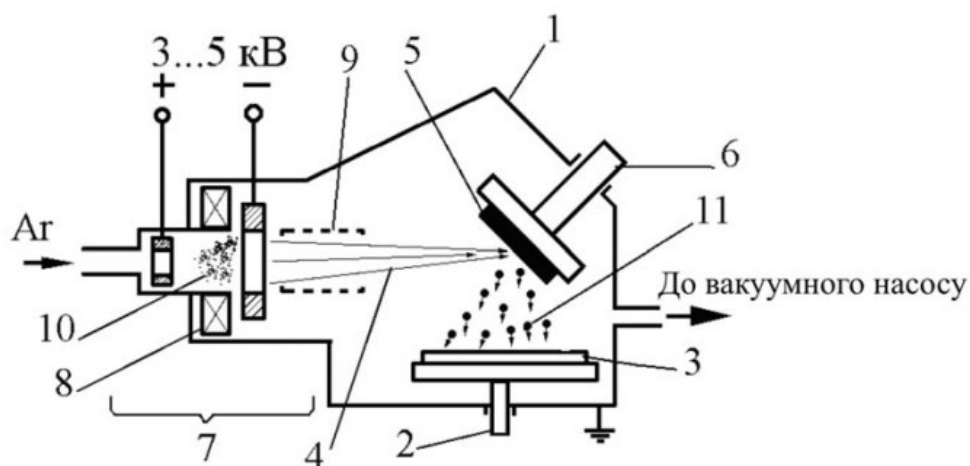


Рисунок 1.14 — Схема іонно-променевого розпилення: 1 – вакуумна камера; 2 – тримач підкладинки; 3 – підкладинка, 4 – потік іонів; 5 – матеріал, що розпорошується; 6 – утримувач мішені; 7 – іонно-променеве джерело; 8 – магнітна система концентрації плазми тліючого розряду; 9 – пристрій фокусування іонного променя; 10 – зона концентрації плазми тліючого розряду; 11 – потік частинок, що осідають на підкладинку (джерело: [57])

Розпорошений іонами матеріал мішені може також іонізуватися й додатково прискорюватися при спрямуванні до підкладки додаткового потенціалу зсуву. До плюсів методу можна віднести відсутність сильного розігріву матеріалу підкладки, оскільки плазма розряду концентрується всередині джерела іонів. До недоліків відносять складність точного дотримання хімічного складу отриманого покриття. При зіткненні іонів з поверхнею мішені хімічний склад її верхнього шару може змінюватися, оскільки в матеріалі відбувається цілий комплекс складних фізико-хімічних процесів [56, 57].

Метод іонно-променевого розпилення знайшов застосування, зокрема, для отримання багат шарових шаруватих структур для нанoeлектроніки з товщиною шарів 1 – 10 нм [56, 57].

На сьогодні однією з перспективних галузей застосування DLC-плівок у якості покриття стала медицина, а саме ортопедія та травматологія. Такі властивості як висока твердість і низький коефіцієнт тертя, а також їх хімічна інертність та біосумісність, роблять DLC-плівки придатними для ортопедичних імплантатів, зокрема ендопротезів. Матеріали, що використовуються для ендопротезування, особливо в зонах тертя, повинні мати достатню твердість і біоінертність, щоб пом'якшити знос і корозію. Зважаючи на цей факт, розглянемо далі особливості синтезу вуглецевих плівок із наднизьким коефіцієнтом тертя та високою стійкістю до зношування. Нещодавні дослідження показали, що на характеристики коефіцієнту тертя та зносу DLC-плівок впливають гази, які використовуються як джерело вуглецю для осадження цих плівок (особливо в середовищі інертних газів або вакууму). Як показано на рис. 1.15, коефіцієнти тертя та зношування зменшуються зі збільшенням вмісту водню в газі, який використано як джерело вуглецю. Загалом, чим вище кількість водню у використаному газі, тим нижче коефіцієнти тертя [114 – 116].

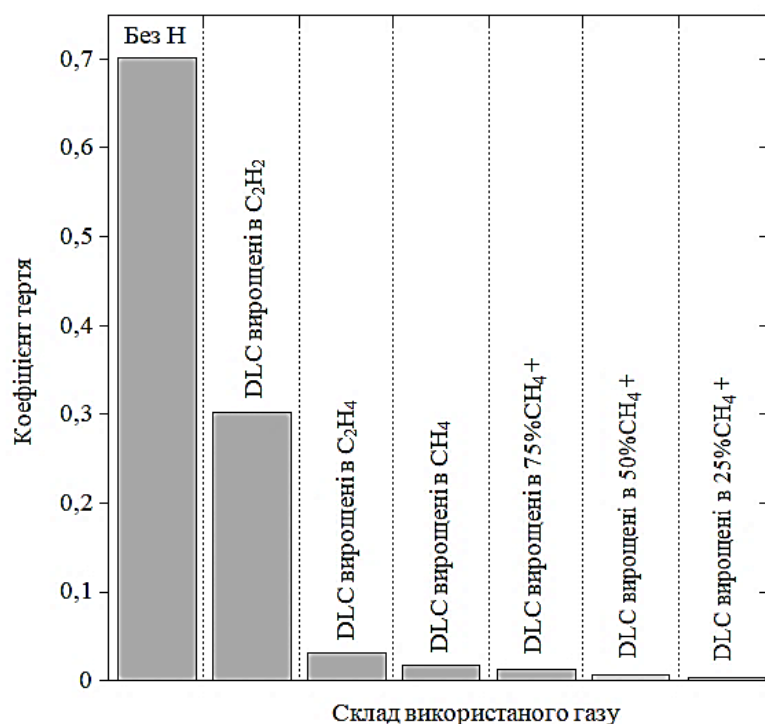


Рисунок 1.15 – Вплив газу, використаного як джерело вуглецю, на коефіцієнт тертя DLC-плівок у сухому азоті (джерело: [71])

Найнижчими були коефіцієнти тертя, виміряні в DLC-плівках, отриманих із супергідрованих газів (75 – 90% H_2 та 10 – 25% CH_4 або C_2H_2), що показано на рис. 1.16 [115]. Фундаментальний трибологічний аналіз і аналіз поверхні зазначають, що в таких DLC-плівках майже без тертя та зносу всі поверхневі σ -зв'язки зруйновано воднем. Ця гіпотеза була підтверджена у роботі [117], автори якої досліджували трибологічну поведінку DLC-плівок з різним вмістом водню, випробуваних у вакуумі або в атмосфері з чистого молекулярного водню. Крім того, існує можливість, що деякі з поверхневих атомів вуглецю є дигідратований (коли два водні прикріплені до одного вуглецю). Такий високий рівень концентрації водню в поверхні забезпечує високу ступінь поверхневої пасивації, і, отже, наднизьке тертя, як схематично показано на рис. 1.17 [114 – 116, 118].

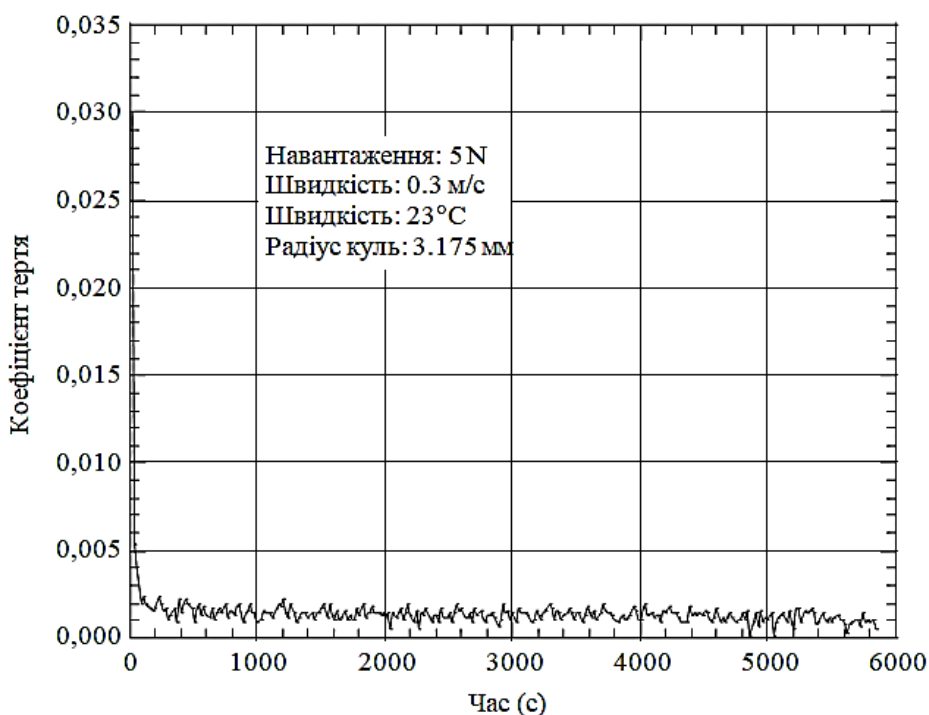


Рисунок 1.16 – Коефіцієнт тертя DLC-плівок вирощених у 25% CH_4 + 75% H_2
(джерело: [70])

Тим не менше, точна роль водню в DLC-плівках, у тому числі його здатність пасивувати всячі зв'язки, не є тривіальною, як зазначив Робертсон [119], і є предметом фундаментальних досліджень. Останні фундаментальні

дослідження з використанням молекулярного динамічного моделювання показало, що DLC- плівки з високим вмістом водню справді можуть забезпечити дуже низьке тертя в розсувних контактних інтерфейсах [71].

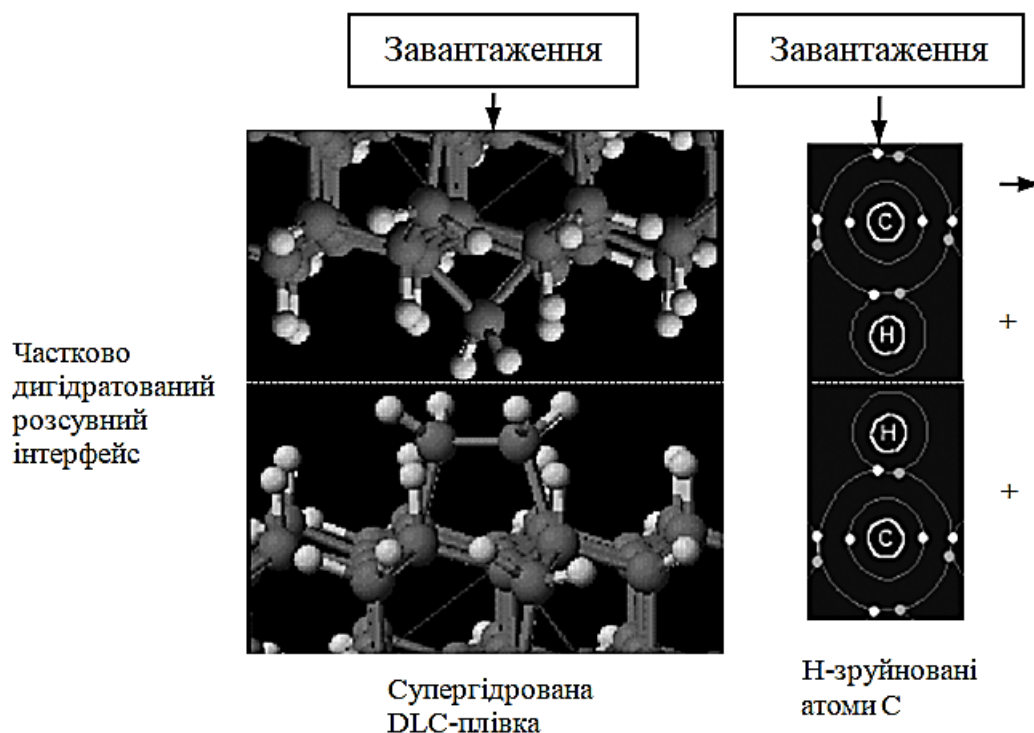


Рисунок 1.17 – Схематична ілюстрація механізму наднизького тертя в супергідрованих DLC-плівках (джерело: [71])

Незважаючи на обширні дослідження та розробки в цій галузі, створення DLC-плівок залишається складним процесом. Синтез нових форм DLC, маніпуляції з атомною структурою для адаптації властивостей і розробка нових методів осадження обіцяють розсунути межі того, що можливо в матеріалознавстві.

1.3.3 Практичне застосування

Унікальні властивості DLC-плівок та їх модифікацій разом із можливістю регулювати властивості шляхом вибору правильних параметрів осадження, роблять їх придатними для різноманітних застосувань. Експлуатовані властивості

включають високу зносостійкість і низькі коефіцієнти тертя, хімічну інертність, інфрачервону прозорість і високий питомий електричний опір. Вони потенційно включають польову емісію та низьку діелектричну проникність. Наприклад, випуск бритвенних лез MACN3 від Gillette підкреслюють використання DLC як покриття для поліпшення якості й продуктивності лез. Таке популярне застосування може зіграти ключову роль у поширенні DLC-плівок.

Одним із основних застосувань DLC-плівок є, ймовірно, автомобільна промисловість [120]. Покриття на основі металовмісних DLC-плівок (Me-C:H) було протестовано на великій кількості автомобільних деталей протягом останнього десятиліття. Сьогодні DLC-покриття серійного виробництва в основному можна знайти в системах впорскування дизеля. Системи впорскування дизеля постійно і швидко рухаються, створюючи високі тиски. У більшості систем впорскування, використовуваних сьогодні, тиск є надто високим для звичайних сталених підкладок, котрі в результаті зношуються дуже швидко. Використання Me-C:H стало найкращою альтернативою. Протягом кількох років деталі в системі впорскування дизеля були найбільш популярним застосуванням для Me-C:H покриттів. Однак, швидкими темпами зростає й використання Me-C:H покриттів також і для інших частин двигунів. Майже 30 мільйонів деталей з покриттям поставляються в автомобільну промисловість кожного року, із щорічним зростанням обсягів приблизно на 50%.

Алмазоподібні вуглецеві плівки можна використовувати для оптичних і магнітних носіїв даних, забезпечуючи захист від зносу та корозії. Завдяки своїй ІЧ-прозорості DLC-плівки служать антибліковими, стійкими до подряпин і зносостійкими покриттями для ІЧ-оптики, що працює в діапазоні довжин хвиль 8-13 мкм, виготовленої з Ge, ZnS і ZnSe [121]. Низька температура осадження DLC-плівок робить їх придатними як зносостійкі шари для пластикових виробів, забезпечуючи тим самим захист від стирання полікарбонатних сонцезахисних лінз. Також серед оптичних використань можна виділити захист алюмінієвих дзеркал DLC-покриттями й участь DLC-покриттів у фототермічному перетворенні сонячної енергії [122]. Плівки DLC також широко застосовуються як зносостійкі

та антикорозійні покриття для магнітних носіїв. Зараз для захисту магнітних дисків і головок використовуються наногладкі та ультратонкі плівки DLC (навіть менше 5 нм) [123]. У плівок для відеозапису або магнітних стрічок, які використовуються для зберігання даних, де феромагнітний метал служить носієм запису, металеві кабестани контактують зі стрічками. Покриття DLC на цих кабестанах допомагає мінімізувати знос і тертя, тим самим подовжуючи термін служби та підвищуючи надійність стрічок.

DLC-плівки виявляють також біосумісні властивості й, відповідно, активно розробляються програми їхнього використання в біологічних середовищах [124, 125]. Оскільки вони є хімічно інертними й непроникними для багатьох рідин, DLC-покриття можуть бути використані як захист біомедичних імплантів від корозії й слугувати як дифузійні бар'єри. Розглядається застосування DLC-плівок для покриття металевих і полімерних інвазивних імплантованих біомедичних пристроїв. Вважається, що таке покриття може покращити біосумісність поліуретану, полікарбонату та поліетилену з тканинами організму. Було встановлено, що DLC-покриття, нанесені на нержавіючу сталь, сплави Co(Cr) або сплави Ti, які є компонентами штучних серцевих клапанів та стентів, здатні задовольняти механічні й біологічні вимоги по поліпшенню продуктивності цих компонентів [126]. Ці ж властивості можуть зробити DLC-плівки корисними як захисне покриття для протезів тазостегнового та колінного суглобів. Вуглець/вуглець композитне протезування також отримало покращення біосумісних характеристик за рахунок DLC-покриття.

На сьогодні DLC-плівки та їх модифікації розглядаються як слабкодіелектричні матеріали в надвеликих інтегральних схемах. Мета полягає в досягненні нижчих діелектричних сталих, ніж досягаються з SiO_2 ($k \approx 4$), щоб зменшити ємність ізолятора. Крім забезпечення низького k , ці матеріали повинні задовольнити також й інші критерії. Вони повинні бути термічно стабільними до 400°C , мати достатню жорсткість, низьку механічну напругу, низьку дисипацію, не протікати та забезпечувати добру адгезію; і бути виготовленими з використанням дешевих і зручних методик. Були випробувані різноманітні

матеріали на основі вуглецю, такі як а-С:H, фторований аморфний вуглець (а-С:F), нітриди вуглецю та метилзаміщені силوکсани, на додаток до широкого спектру органосиланових похідних [127]. Плівки SiCOH, нанесені методом CVD з плазмою, завдяки правильному вибору прекурсора та оптимізації умов осадження показують значення діелектричної проникності в діапазоні 2,2–2,8 [128]. Іншим потенційним застосуванням вуглецевих плівок є автоемісійні дисплеї. Перевагою вуглецевого катоду є його хімічна й фізична стабільність у порівнянні з Si і Mo, які зараз використовуються зазвичай. Вуглець є більш стійким до отруєння такими елементами як сірка. Вуглець має низький рівень розпилення під час бомбардування залишковими іонами в пристрої. На додачу, DLC-покриття пристроїв може мати порівняно низьку вартість, так як DLC-плівки можуть бути депоновані за кімнатної температури. Якщо в пристрої потрібен будь-який матеріал з низьким полем випромінювання, тому не має значення, чи це алмаз, DLC-плівка, або вуглецеві нанотрубки, ВНТ (англ. – CNT). Перевагою DLC-плівок над алмазом або ВНТ є їх продукування при низьких температурах. Така необхідність веде до зростання наукового інтересу та інтенсивного вивчення польової емісії в DLC-плівках. Але нещодавно було виявлено, що використання польового випромінювання від DLC-плівок стикається з деякими проблемами, оскільки щільність випромінювання є занадто низькою, і випромінювання є зовнішнім і не повністю піддається контролю. Наразі в якості найкращих вуглецевих систем для польової емісії розглядаються нанотрубки [127].

Останнім часом DLC-плівки викликають інтерес у розробників мікроелектромеханічних систем, МЕМС (англ. – MEMS), або наноелектромеханічних систем, НЕМС (англ. – NEMS). Нещодавні дослідження та-С плівок з їх високомодульними, гідрофобними властивостями й низькою здатністю до статичного тертя виглядають багатообіцяюче. Проте високі внутрішні напруги плівок та-С істотно обмежує їх використання. Напруги обмежують максимальну товщину клейкої плівки, і MEMS (NEMS) вимагають безстресових плівок, оскільки пристрої, що містять MEMS (NEMS) повинні мати змогу розташовуватись окремо.

Якщо вуглецева плівка залишається стабільною приблизно до 600° C, то термічний відпал у цьому діапазоні температур призводить до повного розслаблення внутрішніх напруг. Перспективним способом виявляється використання багатошарових покриттів, у яких DLC-плівки чергуються з жорсткими й м'якими плівками a-C [127].

Висновки до розділу 1

1. Розглянуто різні алотропні форми вуглецю – охарактеризовано аморфні та монокристалічні вуглецеві матеріали, розглянуто різницю структури та властивостей графіту та алмазу.

2. Розглянуто три типи гібридизації атомів карбону, за рахунок яких можливе утворення різних алотропних форм вуглецю. Це sp^3 -гібридизація, що характерна для насичених вуглеводнів (у тому числі алмазу), sp^2 -гібридизація, характерна для ненасичених вуглеводнів (у т. ч. графіту), та sp -гібридизація, яка зустрічається в карбінах та алкінах. Зазначено вплив гібридизації на властивості вуглецевих матеріалів.

3. Розглянуто різницю в гібридизації поверхневих і глибоких шарів вуглецевих матеріалів. Зазначено, що співвідношення гібридизацій sp^3/sp^2 має значний вплив на властивості неупорядкованих вуглецевих матеріалів.

4. Розглянуто структуру, фізичні властивості та перспективи застосувань монокристалічного карбіду кремнію (SiC). Також розглянуто методи вирощування монокристалів SiC, а саме: метод Лелі, метод фізичного переносу парів, і метод хімічного осадження з парової фази. Зазначено доцільність використання кожної методики для певних цілей.

5. Розглянуто структуру та фізичні властивості аморфних вуглецевомістких DLC-плівок. Обговорено вплив легуючих домішок на співвідношення sp^3/sp^2 зв'язків та, відповідно, на властивості DLC-плівок. Розглянуто фізичні властивості DLC-плівок легованих германієм (DLC: Ge) та обговорено їх застосування для покриттів медичних імплантів, зважаючи на антимікробні властивості Ge та покращення адгезії до підкладки для плівок DLC: Ge.

6. Розглянуто методики осадження аморфних вуглецевомістких DLC-плівок та доцільність використання кожної методики для певних цілей. Описано активоване плазмою хімічне осадження з парової фази, методи фізичного осадження з парової фази: лазерне випаровування, магнетронне випаровування та вакуумно-дугове випаровування, – а також іонно-променеве осадження.

7. Розглянуто вплив газів, які використовуються як джерело вуглецю при осадженні DLC-плівок, на отримувані трибологічні властивості DLC-плівок, що є значущим для використання DLC-плівок у якості покриттів медичних імплантів.

8. Розглянуто поточні практичні застосування аморфних вуглецевомістких DLC-плівок та подальші перспективи їх використання в різних галузях.

РОЗДІЛ 2

СПЕКТРОСКОПІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД)

2.1. Вступ

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) – резонансне поглинання енергії системою парамагнітних атомів, молекул або електронів провідності, поміщених у постійне магнітне поле. Оскільки парамагнетизм атомів і молекул переважно зумовлений ненульовим сумарним спіном електронних оболонок, а електронів провідності – просто наявністю спіна, замість ЕПР іноді використовують термін електронний спіновий резонанс (ЕСР).

2.2. Теоретичні основи метода ЕПР

Електронний магнітний резонанс – це вид магнітного резонансу, тобто резонансного поглинання енергії квантів електромагнітного поля при переходах між рівнями атомів розщепленими за енергією в зовнішньому постійному магнітному полі. Розщеплення рівнів енергії електронів у зовнішньому магнітному полі обумовлено наявністю у них магнітного моменту [129].

Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) є потужним інструментом для вивчення об'єктів, що містять неспарені електрони, таких як вільні радикали, дефекти в твердих тілах, перехідні метали та деякі напівпровідники [129]. Його широко застосовують у фізиці, хімії, біології та матеріалознавстві для аналізу структурних, електронних і динамічних характеристик матеріалів.

Однією з ключових галузей застосування ЕПР є дослідження вуглецевомістких матеріалів, зокрема графену, фулерени та вуглецевих нанотрубок. За допомогою ЕПР можна вивчати магнітні властивості

напівпровідників, визначати наявність дефектів у кристалічних решітках та виявляти електронні пастки, що важливо для розробки нових матеріалів.

Метод ЕПР надає інформацію про локальне середовище неспарених електронів, взаємодії між ними та їхні магнітні властивості. Аналіз спектрів ЕПР дозволяє визначити енергетичну відстань між основним і збудженим рівнями, g -фактор, який характеризує магнітний момент електрона, а також інші важливі параметри, такі як гіпертонне розщеплення та механізми спін-спінової та спін-граткової взаємодій [130]. Це робить метод незамінним для вивчення структурної та електронної будови матеріалів, зокрема для досліджень магнітних наноструктур і біологічних систем.

2.2.1. Ефект Зеємана

В основі ЕПР лежить ефект Зеємана – явище розщеплення електронних енергетичних рівнів одиночних електронів під дією зовнішнього магнітного поля.

У контексті ЕПР, електронний ефект Зеємана описує взаємодію магнітного моменту неспарених електронів із зовнішнім магнітним полем. Неспарені електрони мають спін, а тому й власний магнітний момент. За відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти електронів мають хаотичну орієнтацію, а їхні енергії майже не відрізняються. При накладанні зовнішнього магнітного поля магнітні моменти електронів впорядковуються відповідно до значення спінового магнітного моменту, що призводить до розщеплення енергетичного рівня електрона на два стани (рис. 2.1). Це розщеплення є основою для вивчення властивостей матеріалів за допомогою ЕПР [131].

Коли молекула або сполука з неспареним електроном поміщається у сильне магнітне поле, спін неспареного електрона може вирівнюватися двома різними способами, створюючи спінові стани з двома різними спіновими моментами: $m_s = \pm \frac{1}{2}$ [132]. Вирівнювання може бути або вздовж напрямку магнітного поля, яке відповідає стану з нижчою енергією $m_s = -\frac{1}{2}$, або протилежно

(антипаралельно) напрямку прикладеного магнітного поля $m_s = +\frac{1}{2}$. Ці два вирівнювання мають різні енергії, і ця різниця в енергії знімає виродження електронних спінових станів [132].

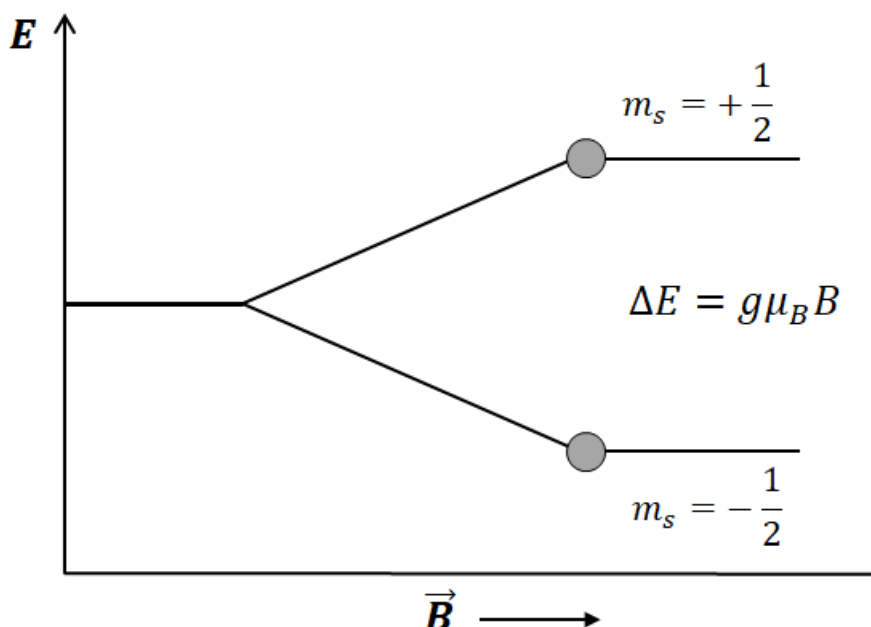


Рисунок 2.1 – Розщеплення енергетичних рівнів одиночних електронів у магнітному полі (ефект Зеемана) (складено автором на основі [133])

Енергія взаємодії повного магнітного моменту електрона з магнітним полем описується виразом

$$E = - \vec{\mu} \vec{B} = - \mu B \cos(\widehat{\vec{\mu}, \vec{B}}), \quad (2.1)$$

де $\vec{\mu}$ – сумарний магнітний момент електрона, \vec{B} – індукція зовнішнього магнітного поля, а $\cos(\widehat{\vec{\mu}, \vec{B}})$ – косинус кута між векторами $\vec{\mu}$ та \vec{B} .

Зазвичай, при розрахунках у формулах сумарний магнітний момент електрона замінюють його проекцією на виділений напрямок – як правило, на напрямок магнітного поля [132, 134], тоді для енергії взаємодії електрона із зовнішнім магнітним полем далі писатимемо вираз $E = \mu_j B$.

Сумарний магнітний момент електрона μ_j можна записати через g -фактор (безрозмірну величину, яка описує зв'язок між магнітним моментом електрона та його механічним моментом):

$$\mu_j = -g\mu_B m_s = \pm \frac{1}{2} g\mu_B, \quad (2.2)$$

де $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m}$ – магнетон Бора (характеризує магнітний момент електрона), m_s – проекція спіна електрона на напрямок магнітного поля.

Тоді різниця в енергії між двома рівнями становитиме

$$\Delta E = g\mu_B B. \quad (2.3)$$

Тобто енергетичні рівні електронів, що знаходяться у зовнішньому магнітному полі, розщеплюються в цьому полі залежно від величини спінового магнітного моменту та інтенсивності магнітного поля. Це й носить назву ефект Зеемана [131].

Кількість електронів у системі, що вивчається, які мають ту чи іншу енергію, визначатиметься відповідно до розподілу Больцмана, а саме

$$\frac{n_{\frac{1}{2}}}{n_{-\frac{1}{2}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{kT}\right), \quad (2.4)$$

де $n_{1/2}$ та $n_{-1/2}$ – кількість електронів на вищому або нижчому енергетичному рівні, що відповідає магнітному моменту електрона зі спіном $+1/2$ або $-1/2$.

Якщо на систему електронів, вміщених у магнітне поле, падає електромагнітна хвиля, то за певних значень величини енергії падаючих квантів відбуватимуться переходи електронів між рівнями. Необхідною умовою є рівність енергії падаючого кванта ($h\nu$) різниці енергій між рівнями електронів з різними спінами ($g\mu_B B$):

$$h\nu = g\mu_B B. \quad (2.5)$$

Це рівняння називається **основним рівнянням ЕПР** та визначає основну умову поглинання енергії електронами [131, 133, 135]. Під дією електромагнітного випромінювання електрони, які перебувають на вищому енергетичному рівні, випромінюють енергію й повертаються на нижній рівень – відбувається процес індукованої емісії. Водночас електрони, розташовані на нижньому рівні, поглинають енергію та переходять на більш високий енергетичний рівень, що відповідає явищу резонансного поглинання. Ймовірності окремих переходів між енергетичними рівнями є еквівалентними, тоді як загальна ймовірність цих переходів пропорційна числу електронів на відповідному рівні. Тому оскільки, згідно з розподілом Больцмана, нижній енергетичний рівень має більшу заселеність порівняно з верхнім, то процес поглинання енергії переважає над випромінюванням [131 – 136].

Різниця в рівнях енергії електрона в магнітному полі пов'язана з наявністю в електрона власного магнітного моменту. У спарених електронів магнітні моменти компенсовані, і вони на зовнішнє магнітне поле не реагують, тому звичайні молекули не дають сигналів ЕПР. Таким чином, ЕПР дозволяє виявляти та вивчати властивості парамагнітних центрів – вільних радикалів (яких мають неспарений електрон на зовнішніх орбіталях) та комплексів металів змінної валентності (у яких неспарений електрон належить більш глибоким електронним оболонкам) [131, 133, 135, 136].

Ефект Зеемана є основою для виникнення резонансних умов у спектроскопії ЕПР, оскільки саме розщеплення енергетичних рівнів дозволяє спостерігати резонансні переходи між ними під впливом електромагнітного випромінювання.

2.2.2. Спіновий Гамільтоніан

У загальному випадку теоретичний опис парамагнетизму є складним завданням. Для квантових частинок (таких як електрони, атоми, іони і т.д.), класичне представлення енергії замінюється відповідним оператором [135, 136] і енергія цієї частинки може бути записана у вигляді Гамільтоніана, який зокрема для вільного електрона в магнітному полі виглядає як:

$$\hat{H} = g\mu_B(\hat{S} \cdot \vec{B}), \quad (2.6)$$

де g – фактор спектроскопічного розщеплення Ланде, μ_B – магнетон Бора, \hat{S} – спіновий оператор вільного електрона й \vec{B} – вектор магнітного поля.

Завдяки тому, що крім взаємодії електрона з магнітним полем відсутні інші взаємодії, у якості вісі z системи координат можна вибрати напрямок магнітного поля. У цьому випадку, скалярний добуток у (2.6) спрощується й Гамільтоніан набуває вигляду:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}_zB_0, \quad (2.7)$$

де B_0 – величина вектора \vec{B} .

Тоді власні значення Гамільтоніана (2.7) будуть являти собою можливі енергії вільного електрона в магнітному полі.

Зазвичай при квантово-механічному розгляді ЕПР обмежуються низкою нижчих енергетичних рівнів, магнітні властивості яких описують оператором енергії, так званим **спіновим** Гамільтоніаном $\hat{H}_{\text{сп}}$, тобто повний Гамільтоніан системи поділяють на дві частини:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{сп}}, \quad (2.8)$$

де \hat{H}_0 включає кінетичну та потенційну енергію електронів парамагнітних центрів у відсутності зовнішнього поля та спінорбітальної взаємодії. У $\hat{H}_{\text{сп}}$ проводиться усереднення за всіма просторовими координатами. Тому спіновий Гамільтоніан є операторним поліномом повного моменту кількості руху \vec{S} [137, 138].

Спіновий Гамільтоніан подається у формі:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{сп}} &= \hat{H}_3 + \hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{ея}} + \hat{H}_{\text{кв ея}} + \hat{H}_{3\text{я}} = \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \hat{g} \vec{S} + \vec{S} \hat{D} \vec{S} + \vec{S} \hat{A} \vec{I} + \vec{I} \hat{Q} \vec{I} - \frac{g_N \mu_{BN}}{\hbar} \vec{B} \vec{I} - \mu_{BN} \vec{B} \hat{R} \vec{I}\end{aligned}\quad (2.9)$$

з членами з \vec{S} та \vec{I} в другому ступені та з \vec{B} – у першому. Тут:

μ_B – магнетон Бора, описує магнітний момент електрона,

\hbar – стала Планка,

\vec{B} – зовнішнє магнітне поле,

\hat{g} – тензор, що описує анізотропію g -фактора,

\vec{S} – оператор спінового моменту електрона,

\hat{D} – тензор нульового поля (або тензор кристалічного поля),

\vec{I} – оператор спінового моменту ядра,

\hat{A} – тензор надтонкої взаємодії між спіном електрона і ядра,

\hat{Q} – тензор ядерної квадрупольної взаємодії,

g_N – ядерний g -фактор,

μ_{BN} – ядерний магнетон Бора,

\hat{R} – тензор анізотропії впливу магнітного поля на ядро за рахунок взаємодії

ядерного та електронного магнітних моментів.

У (2.9) член \hat{H}_3 описує зееманівське розщеплення електронних рівнів. Тобто взаємодію спінового магнітного моменту електрона із зовнішнім магнітним полем. У випадку ізотропних систем (де значення g -фактора однакове у всіх напрямках) ця взаємодія є лінійною щодо магнітного поля. Проте в анізотропних

матеріалах тензор \hat{g} може мати різні значення в різних напрямках, що призводить до складнішої поведінки системи [135, 137].

Член $\hat{H}_{\text{кр}}$ у (2.9) описує розщеплення електронних станів кристалічним полем при нульовому зовнішньому магнітному полі. Він враховує взаємодії, що виникають внаслідок впорядкованості атомів у кристалічній решітці або у зв'язаних молекулярних системах. У результаті цієї взаємодії енергетичні рівні спіна можуть розщеплюватися навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля. Цей термін є важливим для систем, де симетрія середовища призводить до анізотропного розподілу магнітних моментів. Також важливо відмітити, що цей доданок спінового Гамільтоніана повинен бути інваріантним щодо обернення часу [135 – 137].

Третій член у (2.9), $\hat{H}_{\text{ея}}$, описує взаємодію електронного та ядерного магнітних моментів, тобто надтонку взаємодію. Ця взаємодія призводить до розщеплення енергетичних рівнів спіна електрона внаслідок наявності магнітного поля, створеного ядром. Цей термін є важливим у дослідженнях систем, де присутні ядра з ненульовим спіном, таких як перехідні метали, вуглецеві радикали та багато органічних молекул. Тензор \hat{A} визначає силу та характер цієї взаємодії і може варіюватися в залежності від геометрії системи та її симетрії [135, 137].

Четвертий доданок, $\hat{H}_{\text{кв ея}}$, описує додаткову до $\hat{H}_{\text{кр}}$ електричну взаємодію, обумовлену квадрупольним моментом ядер з $I > \frac{1}{2}$ [135, 137].

Член $\hat{H}_{\text{зя}}$, який відповідає двом доданкам з ядерним магнетоном Бора μ_{BN} , описує зееманівське розщеплення ядерних рівнів [135, 137].

Форма спінового Гамільтоніану залежить від класу симетрії кристала. Наприклад, у кубічному кристалі з тетраедричною симетрією осі куба x , y , z є головними осями \hat{g} -тензора, $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g$, $\hat{H}_3 = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{B} \vec{S}$, де g – скалярна величина. Аналогічні твердження справедливі й для членів із \hat{D} , \hat{A} , \hat{Q} , \hat{R} [137].

У разі вільних електронів чи дірок чи дрібних домішкових центрів використовується модифікація спінового Гамільтоніану у наближенні ефективної маси [138].

По порядку величини в (2.8) та (2.9) $H_0 \approx 10$ еВ, $H_z \approx 10^{-4}$ еВ, $H_{кр} \approx 10^{-5}$ еВ, $H_{ея} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ еВ, $H_{зя} \approx 10^{-7}$ еВ. Тому завдання розрахунку рівнів парамагнітних центрів зазвичай вирішується методом теорії збурень станів H_0 [136, 137].

2.3. Експериментальні основи спектроскопії ЕПР

2.3.1. Принцип роботи спектрометра ЕПР

Як було розглянуто вище, спектроскопія ЕПР базується на взаємодії між магнітним моментом неспарених електронів та зовнішнім магнітним полем. Сучасні ЕПР спектрометри складаються з кількох основних компонентів, які забезпечують генерацію, вимірювання та аналіз резонансних сигналів. Нижче розглянемо основні складові сучасного ЕПР спектрометра — магнітну систему, мікрохвильовий генератор, резонатор, детектор та кріостат [136].

Основною частиною будь-якого ЕПР спектрометра є *магнітна система*, яка створює однорідне зовнішнє магнітне поле, необхідне для здійснення резонансу. Магнітне поле контролюється за допомогою електромагніту або надпровідного магніту, що дозволяє створювати високі поля (до декількох Тесла) для дослідження матеріалів. Рівень однорідності магнітного поля є критично важливим для точності вимірювань. Спектрометри можуть бути обладнані спеціальними котушками, що забезпечують градієнт магнітного поля, якщо це необхідно для дослідження зразків [136].

Для збудження неспарених електронів у магнітному полі використовується електромагнітне випромінювання в мікрохвильовому діапазоні (приблизно 9 – 10 ГГц для Х-діапазону, найпоширенішого для ЕПР). *Мікрохвильовий генератор*

формує високостабільні мікрохвилі, які вводяться в резонатор зі зразком через хвилевід [136].

Резонатор забезпечує концентрування електромагнітної енергії на зразку та підвищує чутливість вимірювань. Важливим параметром резонатора є його добротність, яка впливає на інтенсивність сигналу ЕПР. Сучасні спектрометри можуть використовувати різні типи резонаторів, залежно від вимог до експерименту: наприклад, резонатори з високою добротністю для слабких сигналів або спеціальні кріогенні резонатори для вимірювань при низьких температурах [139].

Детектор мікрохвиль призначений для вимірювання змін інтенсивності мікрохвиль після їх взаємодії зі зразком. Найчастіше використовуються детектори на основі діодів, які чутливі до мікрохвильового випромінювання та перетворюють зміни інтенсивності сигналу в змінний електричний сигнал, який можна аналізувати [136].

Сучасні ЕПР спектрометри оснащені комп'ютеризованими **системами керування та обробки даних**, які дозволяють автоматизувати процес вимірювань, керувати параметрами мікрохвильового випромінювання та магнітного поля, а також обробляти отримані сигнали. Програмне забезпечення спектрометра забезпечує швидкий аналіз сигналу ЕПР та визначення параметрів, таких як g -фактор, ширина лінії, інтенсивність сигналу тощо [140].

Для дослідження зразків при низьких температурах ЕПР спектрометри часто обладнуються **кріостатами**. Кріостати дозволяють досягати температур у діапазоні від кількох Кельвінів до кімнатної температури, що особливо важливо для вивчення матеріалів з низькою тепловою стійкістю або для виявлення магнітних властивостей, що проявляються лише при низьких температурах [133, 140].

Кріостати можуть використовувати різні методи охолодження: найчастіше застосовуються кріостати з рідким гелієм або азотом. Також використовуються замкнуті цикли охолодження на основі принципу термоелектричного або компресійного охолодження, що дозволяють працювати без постійного

поповнення охолоджувача. Температурний контроль в кріостатах здійснюється за допомогою точних сенсорів та систем регулювання, що дозволяє досліджувати магнітні властивості матеріалів у широкому діапазоні температур [133].

Дослідження, висвітлені в даній роботі, виконані на **спектрометрі Bruker ELEXSYS E580**, який є одним із найсучасніших і найпотужніших інструментів для проведення спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), зокрема для вимірювань імпульсного ЕПР. Цей прилад призначений для високоточного дослідження магнітних властивостей різноманітних матеріалів, включаючи біологічні системи, вуглецеві наноструктури та напівпровідники. Система Bruker ELEXSYS E580 забезпечує високий рівень точності у вимірюваннях, що досягається завдяки стабільному мікрохвильовому генератору, чутливому детектору і високоточному магніту, що може генерувати однорідне магнітне поле. Також даний спектрометр може бути оснащений кріостатом, що дозволяє проводити вимірювання при наднизьких температурах (до кількох Кельвінів), що є необхідним для дослідження систем із сильними спіновими взаємодіями при низьких температурах, таких як напівпровідники, рідкі кристали або складні молекулярні структури [140].

Основні складові ЕПР спектрометра Bruker ELEXSYS E580 включають ключові компоненти для здійснення як безперервно-хвильових (continuous wave – CW), так і імпульсних вимірювань ЕПР у X- та Q-діапазонах частот.. Кожен з цих елементів виконує важливу роль у забезпеченні точності та ефективності вимірювань. На рис. 2.2 показано зовнішній вигляд та блок-схему цього спектрометра ЕПР [4, 140].

При вимірюваннях похибка значень g -фактора оцінювалась як ± 0.0003 для X-діапазона частот та ± 0.0002 для W- та G-діапазонів. Температура вимірювалась із точністю порядку ± 1 К, ширина лінії ЕПР була визначена з точністю ± 0.01 мТ.

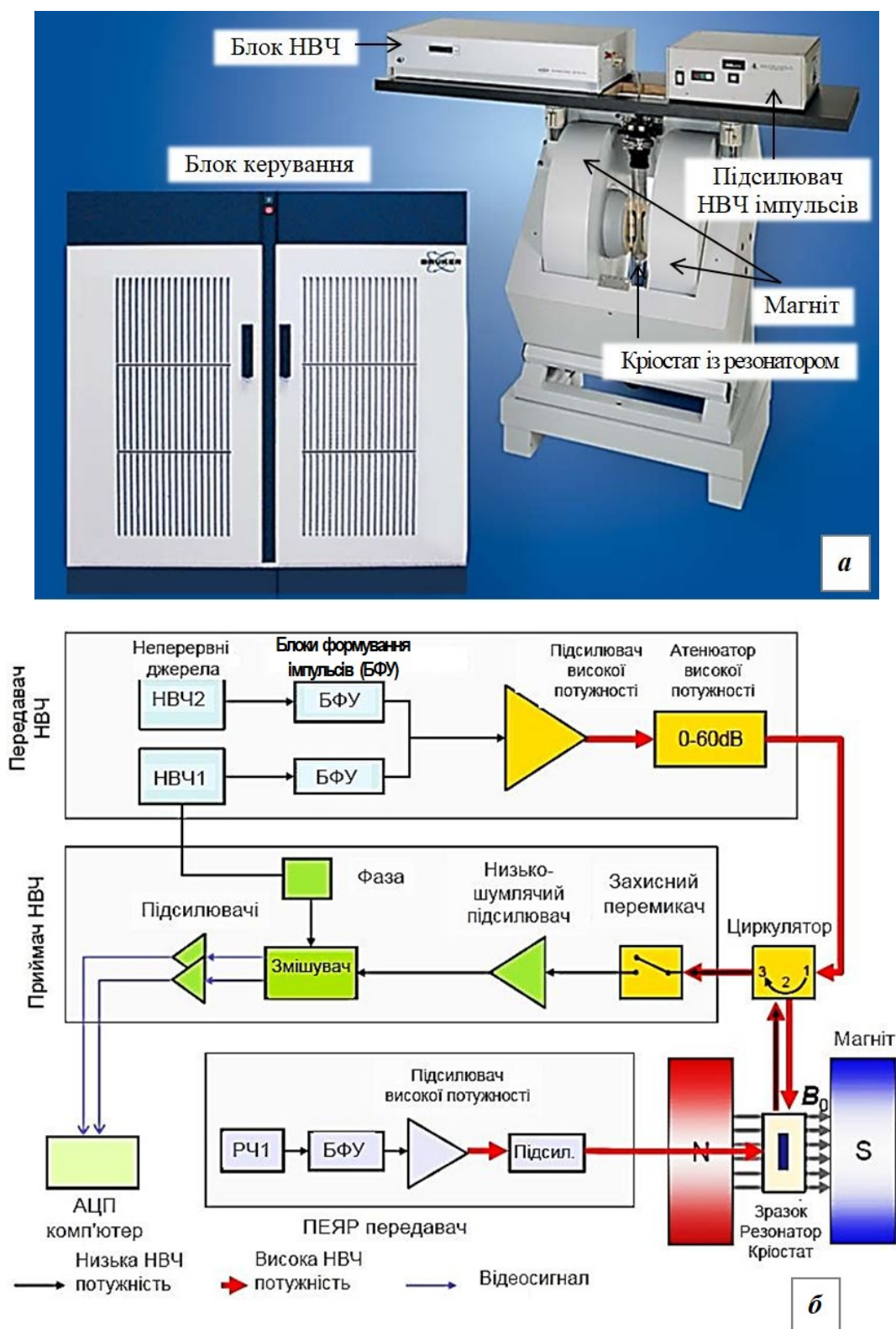


Рис. 2.2 – Спектрометр Bruker ELEXSYS580: *а* – зовнішній вигляд (джерело: [140]) та *б* – блок-схема (джерело: [4, с 73.]

2.3.2. Вимірювання спектрів стаціонарного ЕПР

Стаціонарний ЕПР (continuous-wave – CW-EPR), є класичною технікою спектроскопії ЕПР, яка використовується для дослідження магнітних властивостей неспарених електронів у матеріалах. На відміну від імпульсного ЕПР, де використовуються короткі мікрохвильові імпульси, стаціонарний ЕПР базується на безперервній взаємодії мікрохвильового випромінювання з парамагнітними частинками у зразку. Це метод, який застосовується для отримання спектрів ЕПР у сталих умовах, коли магнітне поле або частота випромінювання змінюються поступово, дозволяючи фіксувати енергетичні рівні резонансних переходів [133, 136].

Для проведення вимірювань стаціонарного ЕПР зразок поміщується у спеціальний резонатор спектрометра, який розташовується в магнітному полі. Через хвилеводи до резонатора передається НВЧ випромінювання, створене джерелом НВЧ. Резонатор концентрує мікрохвильове випромінювання на зразку, підвищуючи ефективність їх взаємодії. Найпоширенішими типами резонаторів для CW-EPR є діелектричні резонатори з високою добротністю, які забезпечують високу чутливість вимірювань [133].

Зразок може бути підготовлений у різних формах: твердий (кристали, порошки), рідкий (розчини) або газоподібний [133, 141]. Він розміщується на тримачі, у капілярній трубці або в контейнері, які вводяться в резонатор. Для уникнення впливу сторонніх матеріалів і зменшення шумів, контейнери для зразків виготовляють із немагнітних або слабомагнітних матеріалів [141]. У дослідженнях, що описані в даній дисертації, вимірювання проводились зі зразками у формі тонких плівок.

У процесі реєстрації стаціонарних спектрів ЕПР використовуються кілька важливих параметрів, які впливають на точність та чутливість вимірювань, розглянемо їх нижче.

1. Магнітне поле, створене електромагнітом або надпровідним магнітом, повинно бути змінним у певному діапазоні для отримання повного спектру ЕПР.

Поле варіюють від низьких значень до високих, щоб дослідити весь діапазон енергетичних переходів парамагнітних частинок. Поступове сканування магнітного поля дозволяє фіксувати резонансні піки, що відповідають переходам між енергетичними рівнями [133].

2. Для збудження неспарених електронів використовується мікрохвильове випромінювання з певною частотою. У спектрометрі ЕПР для СВ-режиму зазвичай використовують мікрохвилі Х-діапазону (приблизно 9–10 ГГц), хоча можуть використовуватися й інші частоти (К-діапазон, Q-діапазон), залежно від досліджуваних матеріалів і потреб експерименту. Частота випромінювання повинна бути стабільною, щоб забезпечити точність вимірювань [133].

3. Для підвищення чутливості вимірювань у СВ-EPR застосовується модуляція магнітного поля. Цей процес полягає в тому, що до основного магнітного поля додається невелике змінне поле, яке модулюється на частоті, що відповідає оптимальній чутливості детектора. Зазвичай частота модуляції складає кілька десятків кілогерц (наприклад, 100 кГц). Модуляція дозволяє отримати сигнал першої похідної від лінії резонансу, що полегшує виявлення слабких сигналів [133, 136, 142]. Значення амплітуди модуляції магнітного поля значно підвищує співвідношення сигнал/шум та відповідає за форму похідної спектра [142].

4. Потужність мікрохвильового випромінювання має бути ретельно налаштована. Занадто висока потужність може призвести до насичення сигналу ЕПР, що спотворює результати вимірювань, тоді як занадто низька – знизити інтенсивність сигналу [133, 142]. Оптимальне значення потужності зазвичай підбирається експериментально, для даної роботи використовувалось НВЧ випромінювання, ширина збудження якого становила приблизно 2 МГц, а максимум потужності – 200 мВт.

5. Для дослідження різних фізичних систем важливим параметром є температура зразка. Для досліджень температурних залежностей парамагнітних матеріалів спектрометри ЕПР повинні бути обладнані кріостатами, що дозволяють охолоджувати зразки до кріогенних температур (кілька Кельвінів)

[131, 141]. Для вимірювання спектрів стаціонарного ЕПР у даній роботі використовувався високодобротний SHQE E4122 резонатор у комбінації з ER 4112HV кріостатом.

Резонатор попередньо налаштований так, щоб падаюча потужність повністю ним поглиналася. Це називається критично зв'язаним резонатором [143]. Коли в резонатор вміщується зразок, то за виконання умов резонансу виникає додаткове поглинання потужності НВЧ зразком, що призводить до порушення налаштування резонатора та відбиття потужності. За допомогою реєстрації відбитої НВЧ потужності як функції магнітного поля отримуються спектри стаціонарного ЕПР. Сигнал ЕПР реєструється за допомогою детектора, який фіксує зміни інтенсивності мікрохвильового випромінювання, що поглинається зразком при різних значеннях магнітного поля. Спектр ЕПР зазвичай подається у вигляді залежності інтенсивності сигналу від магнітного поля й містить інформацію про магнітні властивості досліджуваного зразка [133].

Отримані спектри аналізуються для визначення таких параметрів, як g -фактор, який характеризує магнітні властивості неспарених електронів, ширина лінії (пов'язана з релаксаційними процесами в зразку), та інші досліджувані характеристики. Це дає можливість отримати глибше розуміння магнітної структури матеріалу та взаємодій на рівні електронних спінів.

2.3.3. Вимірювання спектрів ехо-детектованого ЕПР

Ехо-детектований ЕПР (або імпульсний ЕПР) використовує короткі мікрохвильові імпульси для збудження спінової системи та детектування сигналу через утворення так званого електронного спінового еха (ECE). На відміну від класичного методу стаціонарного ЕПР, де використовують постійне мікрохвильове випромінювання, в імпульсному ЕПР використовуються імпульси певної тривалості для дослідження динамічних характеристик спінових систем, таких як релаксація та міжспінові взаємодії. Спектри ехо-детектованого ЕПР дозволяють досліджувати більш складні процеси, наприклад, спин-спінову

взаємодію та електронну релаксацію, і мають вищу чутливість до динамічних властивостей системи [144].

Як і в стаціонарному ЕПР, зразок для ехо-детектованого ЕПР розміщується в резонаторі спектрометра, який знаходиться у сильному зовнішньому магнітному полі. Зразок також може бути твердим, рідким або навіть газоподібним і поміщується в спеціальну капілярну трубку або контейнер із немагнітного матеріалу, який не впливає на сигнал. Розмір і форма зразка повинні відповідати вимогам, що дозволяють мінімізувати втрати сигналу й покращити резонансну взаємодію [143, 144].

Імпульсний ЕПР потребує спеціального налаштування спектрометра для генерування та детектування імпульсів мікрохвильового випромінювання. Нижче розглянемо основні параметри налаштування.

1. Для проведення вимірювань імпульсного ЕПР використовуються послідовності імпульсів, найпоширенішою з яких є двоімпульсний метод для створення спінового еха (так званий метод Хана) [145]. Перший мікрохвильовий імпульс приводить спіни в когерентний стан, а другий імпульс через певний час викликає їх рефокусування, що утворює спінове ехо, яке детектується. Час між імпульсами називається міжімпульсним інтервалом і є важливим параметром для аналізу спінової динаміки [143, 145]. У цьому методі НВЧ та імпульсна послідовність залишаються незмінними, а інтенсивність ЕСЕ реєструється як функція магнітного поля.

2. Як і в стаціонарному ЕПР, частота мікрохвильового випромінювання повинна бути узгоджена з резонансними умовами досліджуваного зразка. У випадку ехо-детектованого ЕПР частота мікрохвиль може становити близько 9-10 ГГц для Х-діапазону, але також можуть використовуватися інші частотні діапазони залежно від цілей досліджень [143, 146].

3. Тривалість мікрохвильових імпульсів зазвичай становить від кількох до десятків наносекунд, а їх потужність вибирається таким чином, щоб забезпечити максимальну ефективність збудження спінової системи. Занадто висока потужність може призвести до насичення сигналу, тоді як занадто низька — до

недостатньої збуджуваності спінової системи. Оптимальні значення тривалості й потужності підбираються експериментально для кожного типу зразка [133, 142, 146].

4. Для ехо-детектованого ЕПР також важливо контролювати й температурні умови, оскільки при низьких температурах (кілька Кельвінів) можна досягти значно більшої чутливості до спін-спінових взаємодій і релаксаційних процесів. Тож спектрометри, як правило, обладнані кріостатами.

5. Вимірювання імпульсного ЕПР дозволяє визначати часи спін-спінової та спін-граткової релаксації, що є важливими характеристиками динаміки електронних спінів. Ці параметри можуть бути отримані шляхом зміни міжімпульсного інтервалу або використання додаткових імпульсних послідовностей [146].

Після формування спінового еха сигнал реєструється детектором і аналізується за допомогою комп'ютеризованої системи збору даних. Спектр ехо-детектованого ЕПР зазвичай містить інформацію про електронні та спінові структури зразка, релаксаційні процеси та міжспінову взаємодію.

З отриманих спектрів визначаються такі важливі параметри, як g -фактор, ширина ліній резонансу, часи релаксації та інші магнітні характеристики. Ехо-детектований ЕПР (ЕД ЕПР) є потужним методом для дослідження взаємодії між спінами, зокрема у складних системах, таких як молекулярні магніти, біомолекули, вільні радикали, а також напівпровідники. Ехо-детектований ЕПР дозволяє вивчати тонку структуру спінових систем та їхні динамічні властивості, що робить цей метод надзвичайно важливим для дослідження вуглецевомістких матеріалів та інших складних систем [146, 147].

Вибір між стаціонарним та ехо-детектованим ЕПР залежить від задач дослідження. Для базового аналізу локальних структур використовують стаціонарний ЕПР. Для дослідження динамічних процесів, взаємодій та складних систем перевагу надають ехо-детектованому ЕПР. Незважаючи на вищу вартість обладнання та більші технічні вимоги, ЕД ЕПР має кілька важливих переваг над стаціонарним ЕПР, а саме:

- 1) модуляція магнітного поля відсутня, тому ЕД ЕПР чутливий і до дуже широких спектрів, має високу роздільну здатність у спектрах із перекриттям;
- 2) під час детектування сигналу НВЧ опромінення відсутнє, що спрощує спектральний аналіз;
- 3) вимірний ЕПР відгук пропорційний величині вектора намагнічування в момент збудження НВЧ. Рівень шуму знижений порівняно зі стаціонарним ЕПР, визначається лише обмеженнями самого спектрометра;
- 4) метод дозволяє аналізувати еволюцію спінових систем у часі, дає можливість визначення часів релаксації та кореляції.

Серед обмежень ЕД ЕПР можна виділити чутливість та обмеження, які накладають тривалість імпульсної послідовності та час між вимкненням потужності НВЧ та тим моментом, коли стає можливим виміряти сигнал відгуку.

На рис. 2.3 наведено порівняння стаціонарного та ЕД ЕПР.

2.3.4. Мікрохвильовий резонаторний метод

Відомо, що транспортні вимірювання, такі як вимірювання провідності зразка, часто вимагають встановлення контактів на зразок, і вплив контактного опору та ємності на вимірювання стає проблемним; тому безконтактні зонди є корисними, головним чином для зразків малого розміру [149]. Одним із відомих безконтактних методів вимірювання є метод резонаторних збурень [150], який успішно використовувався в багатьох дослідженнях [151 – 153]. Метод збурення резонатора позбавляє від необхідності контактувати із зразком і дозволяє йому працювати з низькими рівнями сигналу [154]. Таким чином, електротранспортні параметри напівпровідників можна дуже легко визначити за допомогою методу мікрохвильового збурення резонатора [155].

У роботі [156] запропоновано удосконалений метод вимірювання НВЧ електропровідності на основі вимірювань НВЧ-поглинання в резонаторі. У цьому методі провідність можна оцінити за зсувом резонансної частоти та зміною добротності резонатора після введення зразка. Перевагами цього підходу є: вища

точність і ширший діапазон застосування, що дозволяє досліджувати матеріали з більшою провідністю [157, 158]. Згідно з [156], вимірювання збурень у резонаторі може бути простою та швидкою технікою для визначення основних домішкових станів, відповідальних за провідність у напівпровідникових матеріалах, та їх енергії іонізації з точністю 10 – 15%, без необхідності чіткого розуміння механізмів розсіювання.

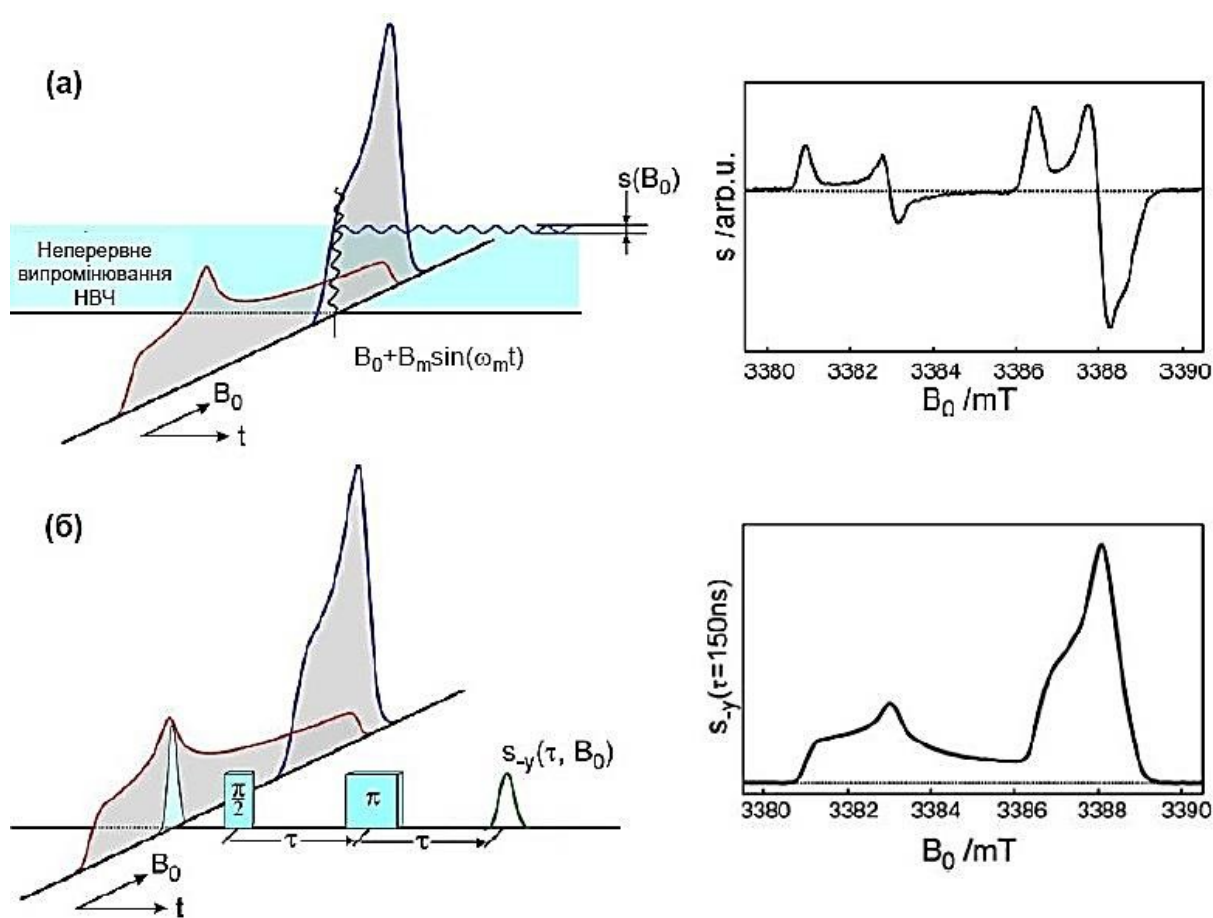


Рисунок 2.3 – Порівняння стаціонарного та ЕД ЕПР (джерело: [148]):
а, ліворуч – стаціонарний ЕПР, сигнал $s(B_0)$ пропорційний до першої похідної сигналу поглинання ЕПР,
а, праворуч – приклад двокомпонентного спектра стаціонарного ЕПР (ω_m – частота модуляції);
б, ліворуч – двоімпульсна послідовність Хана для детектування ЕД ЕПР,
б, праворуч – приклад першої похідної двокомпонентного спектра ЕД ЕПР.

Важливим параметром мікрохвильового резонатора є його добротність (Q -фактор), яка визначає, наскільки ефективно резонатор зберігає НВЧ енергію:

$$Q = \frac{\nu_{\text{рез}}}{\Delta\nu}, \quad (2.10)$$

де $\nu_{\text{рез}}$ – резонансна частота резонатора, $\Delta\nu$ – ширина на половині висоти резонансу.

Висока добротність означає, що резонатор здатен концентрувати мікрохвильову енергію в малому об'ємі та забезпечувати сильну взаємодію із зразком, підвищуючи чутливість вимірювання. Типовими значеннями добротності для резонаторів в ЕПР є $Q \approx 10^3 - 10^4$.

Резонаторний метод використовує той відомий факт, що після введення зразка резонансна частота порожнього резонатора та добротність змінюються внаслідок зміни загальної ємності та провідності резонатора без порушення індуктивності, оскільки відбуваються НВЧ втрати [156]. Резонаторний метод дозволяє оцінити провідність зразка за отриманими зсувом резонансної частоти та зміною добротності резонатора після введення досліджуваного зразка. Принцип метода та приклади ліній ненавантаженого та навантаженого резонаторів показано на рис. 2.4.

У даній роботі дані спектроскопії ЕПР у неперервному режимі та резонаторного метода отримувались у температурному діапазоні від 297 К до 5 К на спектрометрі Bruker ELEXSYS E580 у X-діапазоні частот, з використанням резонатора ER 4122 SHQE SuperX High-Q ($Q = 10000$) з TE_{011} модою.

Вимірюючи температурну залежність зсуву резонансної частоти ($\delta(T)$) та НВЧ втрат ($\Delta(T)$), можна оцінити температурну зміну провідності зразка, завантаженого в резонатор з TE_{011} модою, як [28, 149, 159, 160]:

$$\sigma(T) = 2\pi\nu_L\epsilon_0 \frac{\alpha}{N^2} \frac{\frac{\Delta(T)}{2}}{\left(\frac{\Delta(T)}{2}\right)^2 + \left(\frac{\alpha}{N} - \delta(T)\right)^2}, \quad (2.11)$$

де $\delta = (\nu_0 - \nu_L)/\nu_0$, ν_0 та ν_L – значення резонансної частоти ненавантаженого резонатора та резонатора із зразком відповідно,

$\Delta = Q_L^{-1} + Q_0^{-1}$, Q_0 і Q_L – значення добротності ненавантаженого та навантаженого зразком резонатора відповідно,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$ – діелектрична проникність вакууму,

α – коефіцієнт заповнення (для режиму TE_{011} $\alpha = 2V_S/V_C$, де V_S – об'єм зразка, V_C – об'єм порожнини резонатора),

$N = -\frac{\alpha \cdot \nu_L}{\delta}$ – фактор деполяризації.

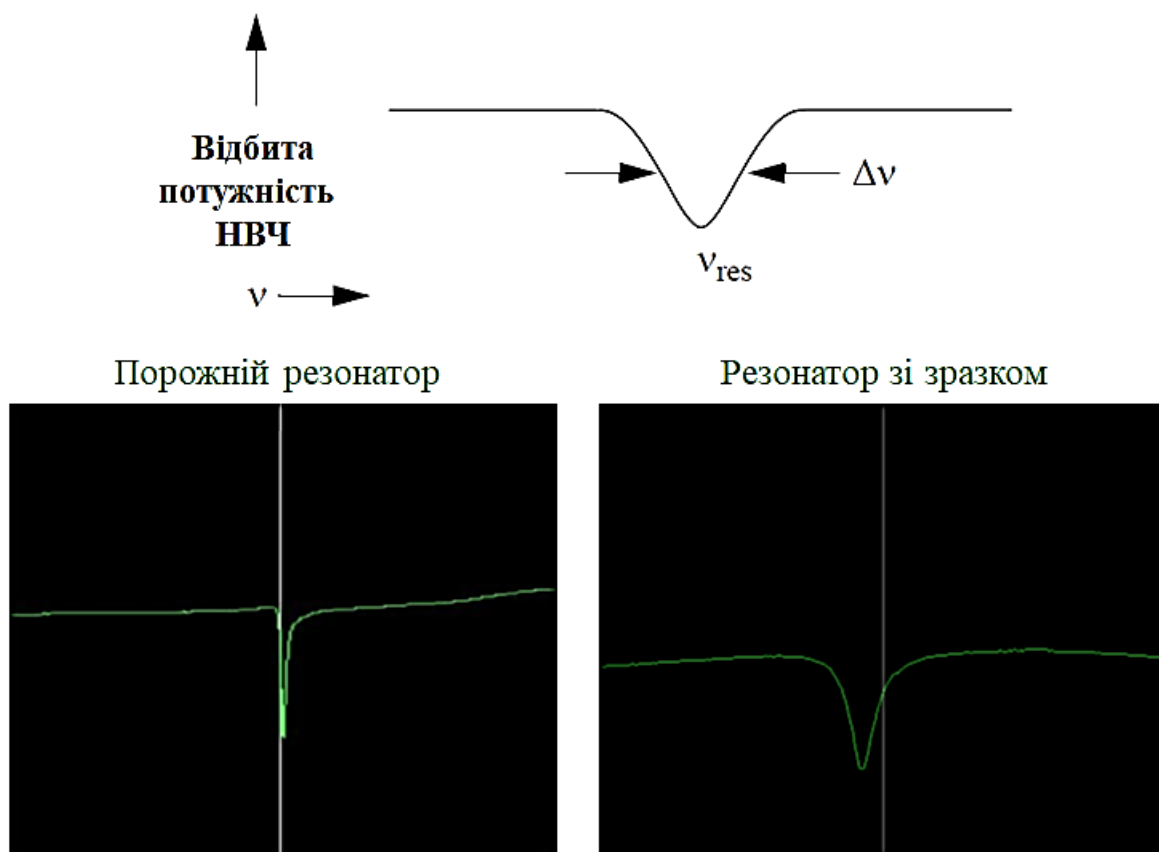


Рисунок 2.4 – Для резонатора зі зразком відбувається зсув резонансної частоти та розширення сигналу: вгорі – схематично, внизу – зображення, отримане для реального зразка

2.3.5. Електрично-детектований магнітний резонанс

Електрично-детектований магнітний резонанс (ЕДМР, англ. Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR)) є методом, що поєднує принципи ЕПР та вимірювання електричних властивостей матеріалів. Основою методу є зміна провідності, люмінесценції, фотопровідності, ємності або інших електричних параметрів матеріалу під впливом резонансної взаємодії електронних спінів із зовнішнім магнітним полем [142].

Метод ЕДМР базується на явищі, коли електронні спіни у парамагнітних центрах, під дією зовнішнього магнітного поля, поглинають мікрохвильову енергію на резонансній частоті. Ця взаємодія змінює локальний стан спінової системи, що, у свою чергу, впливає на електронні процеси у матеріалі. Наприклад, у напівпровідниках це може призводити до зміни рекомбінації носіїв заряду або модифікації концентрації електронів у пастках, що відображається на електричних характеристиках [161].

Метод ЕДМР походить від ЕПР, але його схема виявлення відрізняється: спін-залежні процеси контролюються через зміну струму або напруги пристрою під впливом мікрохвильового збудження [162, 163, 164]. На рис. 2.5 показано відмінності між механізмами виявлення ЕПР та ЕДМР.

В ЕПР переходи між рівнями спінової енергії електронів вимірюються як мікрохвильове поглинання, коли виконується умова резонансу (2.5). В ЕДМР ці переходи спостерігаються як зміна електропровідності зразка. Причинами такої зміни є спін-залежні процеси, такі як рекомбінація, тунелювання або стрибок [162, 163].

Метод ЕДМР використовується для дослідження:

- Напівпровідників, зокрема дефектів у кристалічній решітці, наприклад, у кремнії чи оксидах металів [161].
- Органічних сонячних елементів для аналізу процесів генерації та перенесення заряду.

- Матеріалів з високим рівнем провідності, де класичний ЕПР має обмежену чутливість через значне уширення ліній.

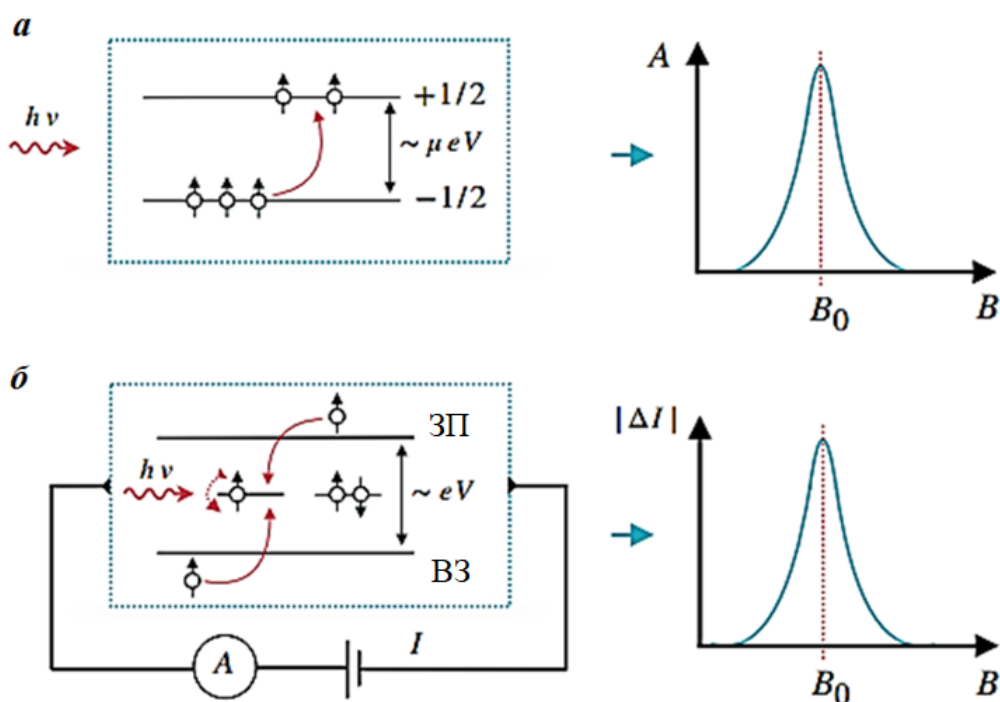


Рисунок 2.5 – Відмінність між основними принципами детектування ЕПР та ЕДМР, на рис. «ЗП» – зона провідності, «ВЗ» – валентна зона.

a – ЕПР: перехід між енергетичними рівнями в зразку внаслідок умови резонансу (2.5) спостерігається як мікрохвильове поглинання зразка;

б – ЕДМР: мікрохвильове опромінення перевертає спін неспареного електрона в центрі дефекту (центрі рекомбінації), відбувається спін-залежний процес. У результаті за умови резонансу (2.5) спостерігається зміна струму зразка
(джерело: [164])

Метод особливо корисний для аналізу напівпровідників, органічних молекул і матеріалів із низькою концентрацією спінових центрів. ЕДМР дозволяє виявити магнітні дипольні переходи парамагнітних дефектів за зміною провідності зразка. Через важливість точкових дефектів і домішок у напівпровідникових пристроях виявлення електричної провідності є кращим за виявлення мікрохвильового поглинання [29, 161, 165].

Порівняно з ЕПР можна виділити деякі переваги методу ЕДМР:

1. Вища чутливість: концентрація дефектів у сучасних пристроях є недостатньою для звичайного ЕПР і ЕДМР здатний виявляти навіть невеликі концентрації дефектів або парамагнітних центрів завдяки електричному підсиленню сигналу. ЕДМР дозволяє детектувати до $10^8 - 10^6$ парамагнітних центрів, тоді як ЕПР потребує 10^{11} [164, 165]. Оскільки причинами зміни електричних параметрів матеріалу під впливом резонансної взаємодії спінів із магнітним полем є спін-залежні процеси, такі як рекомбінація, тунелювання або стрибок, тобто транспортні механізми, які базуються на правилах відбору спінів. то ЕДМР, на відміну від ЕПР, є чутливим до цих процесів, їх можна досліджувати за допомогою ЕДМР.

2. Можливість локалізувати: метод дозволяє отримувати інформацію про взаємодії спінів у межах виділених локальних областей матеріалу [166, 167].

3. Інтеграція з іншими методами: ЕДМР можна поєднувати з методами електричної спектроскопії, що дає змогу отримувати комплексну інформацію про структуру й властивості матеріалів [168].

ЕДМР має значний потенціал для вивчення вуглецемістких матеріалів, таких як графен, аморфні вуглецеві плівки чи органічні молекулярні системи, оскільки ці матеріали часто демонструють складну електронну структуру та низький рівень спінових сигналів у класичних ЕПР-експериментах.

2.4. Основні параметри спектра ЕПР

2.4.1. Форма лінії ЕПР

Хоча згідно з основним рівнянням резонансу поглинання відбувається тільки при рівності енергії падаючого кванта різниці енергій між рівнями неспарених електронів, спектр ЕПР є безперервним в околі точки резонансу. Функція, що описує сигнал ЕПР, називається функцією форми лінії. Форма лінії відображає розподіл енергії між станами, що взаємодіють із зовнішнім магнітним

полем. Вона описується функціями Лоренца, Гаусса та Дайсона. Кожна з них має специфічну природу та застосовується в залежності від умов експерименту.

Форма Лоренца описує лінії, ширина яких визначається однорідними механізмами уширення, такими як взаємодія спінів зі статичним магнітним полем. Вона використовується, коли внесок неоднорідного уширення (наприклад, викликаного дефектами в кристалічній структурі) мінімальний. Найчастіше, функцією Лоренца описуються вузькі криві поглинання в ізотропних середовищах, таких як розведені розчини, рідини, коли можна знехтувати взаємодією між парамагнітними частинками. Функція має вигляд (на основі [169, с. 45]):

$$F_L(B) = F_{L0} \left(1 + \frac{(B-B_0)^2}{\Delta B_{\frac{1}{2}}^2} \right)^{-1}, \quad (2.12)$$

де F_{L0} – функція кривої поглинання у точці резонансу, B_0 – значення поля у точці резонансу, $\Delta B_{\frac{1}{2}}$ – ширина сигналу на половині висоти. Аналогічні позначення використовуються для кривої поглинання, що описується функцією Гаусса (на основі [169, с.45]):

$$F_G(B) = F_{G0} \exp \left(-\frac{\ln 2 (B-B_0)^2}{\Delta B_{\frac{1}{2}}^2} \right). \quad (2.13)$$

Гауссова функція відображає розподіл, що виникає через неоднорідне уширення, наприклад, внаслідок структурних дефектів у твердих тілах або варіації локального магнітного поля. Ця форма часто зустрічається у матеріалах із сильною анізотропією. Тобто функція Гаусса є огибаючою спектра ЕПР, якщо між парамагнітними частинками існує взаємодія. Враховувати форму лінії особливо важливо при визначенні площі під кривою поглинання. Як видно з наведених вище формул у Лоренцевій лінії більш повільне спадання й відповідно

ширші крила, що може давати значну похибку при інтегруванні спектра. Гауссовий профіль часто виникає в порошкоподібних зразках або у випадках, коли неоднорідності значно перевищують однорідні механізми уширення [169].

Перші похідні функцій Лоренца та Гауса відповідно мають вигляд (на основі [169, с.46]), збережено ті ж позначення, що в рівняннях (2.12), (2.13):

$$F_L'(B) = -F_{L0} \frac{2\Delta B_{1/2}^2 (B-B_0)}{\left[\Delta B_{1/2}^2 + (B-B_0)^2\right]^2}, \quad (2.14)$$

$$F_G'(B) = -F_{G0} \frac{2\ln 2 (B-B_0)}{\Delta B_{1/2}^2} \exp\left(-\frac{\ln 2 (B-B_0)^2}{\Delta B_{1/2}^2}\right). \quad (2.15)$$

Форма Дайсона зустрічається значно рідше, ніж Лоренцева та Гаусова криві. Вона характерна для систем, у яких електронний спіні взаємодіє з провідними електронами, наприклад, у металах чи напівпровідниках. Вона враховує асиметрію профілю через магнітну індукцію, створену циркуляцією електронів, тому зазвичай спостерігається, коли НВЧ випромінювання взаємодіє з рухомими носіями заряду всередині скін-шару. Функція Дайсона задається у вигляді (використано ті ж позначення, що в (2.12 – 2.15) [170]:

$$F_D(B) = \frac{\Delta B_{1/2}^2}{\Delta B_{1/2}^2 + (B-B_0)^2} + \frac{\alpha (B-B_0)}{\Delta B_{1/2}^2 + (B-B_0)^2}, \quad (2.16)$$

тут $\alpha = \tan \varphi$ – параметр асиметрії – відношення дисперсії до поглинання (φ – фазовий зсув мікрохвильового магнітного поля в зразку плівки, що є результатом скін-ефекту в металевих зразках).

Також варто зазначити, що в процесах, коли одночасно враховуються ефекти як доплерівського (гаусівського) розширення, так і природного (лоренцівського) розширення спектральних ліній, крива поглинання ЕПР описується так званою лінією Фойгта. Ця лінія є згортою ліній Лоренца та Гауса

і її неможливо виразити аналітичною формулою. Вона може бути апроксимована лінійною комбінацією лоренціан і гауссів, так званої псевдо-функції Фойгта. Часто використовується для аналізу ЕПР сигналів у системах, що мають широкий розподіл локальних магнітних полів, наприклад, в металоорганічних комплексах або спінових скляних системах [133, 141, 143, 171].

2.4.2. Ширина лінії ЕПР

Ширина лінії є ключовим параметром, що дозволяє аналізувати спінову динаміку, тип дефектів у матеріалах і природу локальних взаємодій, зокрема у вуглецевістких структурах [129, 131, 133, 169, 172].

Ширина лінії ЕПР визначається процесами релаксації спінової системи. Вона пов'язана із тривалістю часу, протягом якого спінова система зберігає когерентність, а також із взаємодіями магнітного моменту електрона з магнітними моментами навколишніх ядер (ґратки) (спін-ґраткова взаємодія) та електронів (спін-спінова взаємодія). Ці взаємодії викликають втрати енергії та дефазування – за їх відсутності енергія, поглинена електронами, призводила б до зниження різниці заселеності рівнів та припинення поглинання [129, 172].

Позаяк, існують процеси, що називаються процесами релаксації, у ході яких поглинена електромагнітна енергія кванта передається ґратці або оточуючим електронам, що зумовлює повернення електрона на нижчий енергетичний рівень, тому в експерименті зміни різниці заселеності рівнів не спостерігається. Такі процеси підтримують постійну різницю заселеності енергетичних рівнів. Той час, який електрон проводить на вищому енергетичному рівні, називається часом релаксації. Відповідно, можна виділити час спін-ґраткової (τ_1) і спін-спінової (τ_2) релаксації [129].

Однією з причин уширення смуг поглинання в сигналах ЕПР є хвильові властивості елементарних частинок, які можна описати принципом співвідношення невизначеності Гейзенберга – чим точніше заданий час

спостереження (чим менше Δt), тим більша невизначеність величини енергії частинки (ΔE) (на основі [169, с. 210]):

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (2.17)$$

Якщо прийняти, що Δt – це час релаксації, який позначимо τ , а ΔE визначається за формулою (2.3) ($\Delta E = g\mu_B \Delta B$), то отримаємо, що

$$\Delta B \geq \frac{h}{2\pi g\mu_B} \cdot \frac{1}{\tau}. \quad (2.18)$$

Спостережуваний час релаксації вважають сумою часу спін-решіткової та спін-спінової релаксації [129, 131, 169, с. 212]:

$$\Delta B \geq \frac{h}{2\pi g\mu_B} \cdot \frac{1}{\tau} = \frac{h}{2\pi g\mu_B} \cdot \frac{2\tau_1 + \tau_2}{2\tau_1\tau_2}. \quad (2.19)$$

Вільні радикали в розчинах мають $\tau_2 \gg \tau_1$, отже ширина лінії залежатиме переважно від часу спін-спінової релаксації τ_2 , який характеризує процес дефазування між спінами, зумовлений спін-спіновими взаємодіями та флуктуаціями локального магнітного поля [169]. Як видно з (2.17), зменшення τ_2 призводить до збільшення ширини лінії, що є характерним для систем із сильними міжспіновими взаємодіями чи значним магнітним безладом [169, 172].

«Природне» уширення сигналу ЕПР, що залежить від часу спін-решіткової та спін-спінової релаксації – не єдиний механізм, що впливає на ширину лінії сигналу. Загалом, уширення можна розділити на неоднорідні та однорідні [169]. До факторів неоднорідного уширення відносяться неоднорідне магнітне поле, анізотропія g -фактору та нерозділена тонка структура [169]. До факторів однорідного – диполь-дипольна взаємодія, спіновий обмін електронів та ядер [169]. Коротко розглянемо деякі з факторів однорідних та неоднорідних уширень.

В основі диполь-дипольної взаємодії лежить взаємодія магнітного моменту неспареного електрона з локальним магнітним полем, створюваним сусідніми електронами та ядрами. Напруженість магнітного поля в точці, де знаходиться неспарений електрон, залежить від взаємної орієнтації магнітних моментів неспареного електрона та іншого електрона або ядра та відстані між цими центрами [169]. Зміна енергії неспареного електрона визначається рівнянням (2.1), розпишемо його детальніше:

$$\Delta E = h\Delta\nu = g\mu_B\Delta B = g\mu_B\frac{\mu}{R^3}(3\cos^2\theta - 1), \quad (2.20)$$

де μ – магнітний момент електрона, θ – кут між взаємодіючими магнітними моментами, R – відстань між ними.

Внесок анізотропії g -фактора в уширення лінії ЕПР пов'язаний з тим, що орбітальний рух електрона створює магнітне поле, з яким взаємодіє спіновий магнітний момент. Це створює зсув величини зовнішнього поля, за якої спостерігається резонанс, тобто зсув положення максимуму сигналу ЕПР. У свою чергу, це проявляється у відхиленні g -фактора вільного електрона від значення 2,0023. З іншого боку, вплив орбітального магнітного поля на електрон залежить від орієнтації молекули по відношенню до зовнішнього магнітного поля, що призводить до уширення сигналу ЕПР при проведенні вимірювань у системі, що складається з безлічі хаотично орієнтованих молекул [169].

Уширення сигналу ЕПР може бути пов'язане також із взаємним перетворенням двох парамагнітних частинок. Так, якщо кожна з частинок має свій спектр ЕПР, то збільшення швидкості взаємного перетворення одна в одну призводитиме до розширення ліній, так як при цьому зменшується час життя радикала в кожному стані. Така зміна ширини сигналу називається динамічним уширенням сигналу [133, 173].

Спіновий обмін є ще однією причиною уширення сигналу ЕПР. Механізм розширення сигналу при спіновому обміні полягає в зміні напрямку спінового

магнітного моменту електрона на протилежне при зіткненні з іншим неспареним електроном або іншим парамагнетиком. Оскільки при такому зіткненні зменшується час життя електрона в даному стані, то знову сигнал ЕПР уширюється. Найбільш частим випадком уширення лінії ЕПР механізму спінового обміну є розширення сигналу в присутність кисню або парамагнітних іонів металів [174].

2.4.3. Інтегральна інтенсивність лінії ЕПР

Інтегральна інтенсивність лінії ЕПР є важливим параметром, що відображає кількість парамагнітних центрів у досліджуваному зразку. Інтенсивність лінії ЕПР визначає відносну кількість неспарених електронів, що взаємодіють із зовнішнім магнітним полем, і прямо пропорційна концентрації цих електронів.

Інтегральна інтенсивність $I_{\text{ІНТ}}$ найбільш точно визначається через інтегрування площі під кривою сигналу поглинання залежності амплітуди сигналу $A(B)$ від магнітного поля B [169]:

$$I_{\text{ІНТ}} = \int A(B)dB. \quad (2.21)$$

Очевидно, що для того, щоб встановити інтенсивність по кривій першої похідної поглинання, потрібно провести два таких інтегрування послідовно. Якщо задача полягає в тому, щоб встановити відносні інтенсивності двох ліній спектра з однаковими формами та ширинами, то можна скористатися тим фактом, що амплітуда між максимумами першої похідної кривої поглинання пропорційна інтенсивності. Загалом, навіть якщо ширини ліній різняться, то наближено можна визначити відносну інтенсивність лінії, користуючись виразом [169, с. 44]:

$$I_{\text{ІНТ}} \sim F'_{\text{max}}(\Delta B_{\text{max}})^2, \quad (2.22)$$

де F'_{max} – половина амплітуди між точками максимуму, ΔB_{max} – ширина лінії між цими ж точками (див. рис. 2.6).

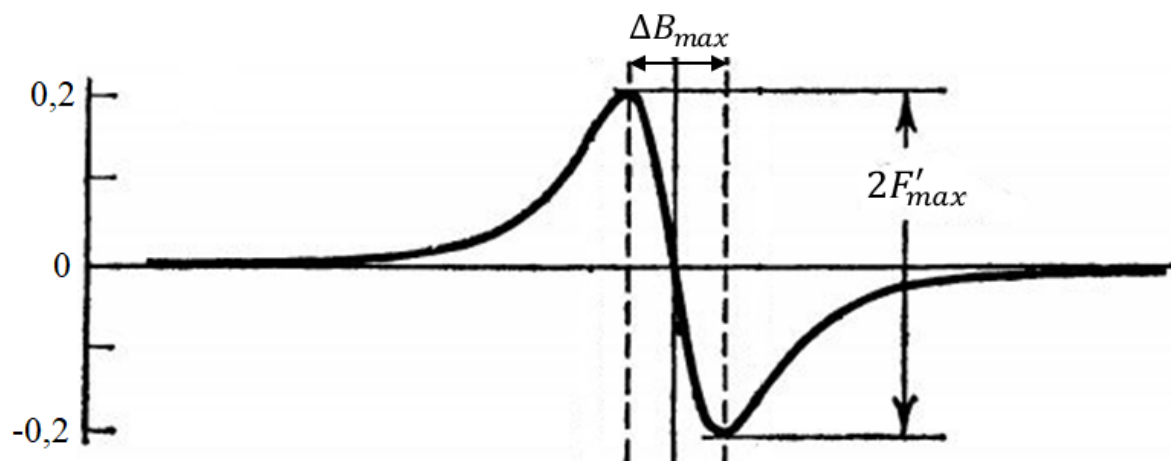


Рисунок 2.6 – крива першої похідної поглинання Лоренцевої форми лінії поглинання, показано амплітуду між максимумами $2F'_{max}$ та ширину лінії ΔB між ними (джерело: [169, с. 42])

Оскільки інтегральна інтенсивність лінії ЕПР пропорційна кількості парамагнітних частинок, які беруть участь у резонансі, то нею можна скористатися для визначення спінової концентрації парамагнітних центрів у досліджуваній речовині. Для вимірювання спектрів ЕПР на спектрометрах фірми BRUKER застосовують наступний вираз [4]:

$$N_S = \frac{I_{\text{int}} V}{P_{1/2} B_m Q c S(S+1) n_B \cdot f(B_1, B_m)}, \quad (2.23)$$

де V – об'єм досліджуваного зразка,

$P_{1/2}$ – значення потужності НВЧ випромінювання,

B_m – значення амплітуди модуляції,

Q – добротність резонатора,

c – калібрувальний фактор резонатора,

n_B – множник Больцмана,

$f(B_1, B_m)$ – дані калібровки резонатора.

Інтенсивність також прямо пропорційно залежить від магнітної сприйнятливості зразка, температури та магнітних властивостей середовища. У наближенні високої температури інтенсивність лінії ЕПР, як і магнітна сприйнятливість, прямо пропорційна температурі за законом Кюри [133, с. 193]:

$$I_{\text{інт}} \sim \frac{N}{T}, \quad (2.24)$$

де N – концентрація парамагнітних центрів, T – абсолютна температура.

Отже, вимірювання інтегральної інтенсивності дає змогу не лише визначити концентрацію неспарених електронів у зразку, а й отримати інформацію про магнітні взаємодії в системі.

2.5. Симуляція спектрів ЕПР в Easyspin

У даній роботі симуляцію спектрів ЕПР було проведено з використанням програмного модуля Easyspin середовища MatLab [171, 175]. Даний програмний модуль спеціально розроблений для симуляції та аналізу спектрів ЕПР парамагнітних центрів як у кристалічних, так і в порошкових зразках. Він дозволяє отримувати інформацію про структуру, динаміку та магнітні властивості парамагнітних центрів у матеріалах. Цей модуль забезпечує високу гнучкість у роботі з різними типами парамагнітних центрів і дозволяє ефективно використовувати сучасні методи спектроскопії ЕПР у наукових дослідженнях.

До основних можливостей Easyspin відносяться:

1. Симуляція спектрів ЕПР для різних типів парамагнітних центрів (вільні радикали, перехідні метали, дефекти в кристалах тощо). Важливо, що можна моделювати спектри як для стаціонарного, так і для імпульсних режимів.

Програма підтримує різні діапазони частот (X-, Q-, W-діапазони тощо) та різні магнітні поля.

2. Розрахунок спінових Гамільтоніанів – EasySpin дозволяє задавати параметри спінового Гамільтоніана, такі як g -фактор, гіперфінна взаємодія, нульове розщеплення поля, обертальні моделі, та інші параметри, що описують магнітні властивості системи.

3. Аналіз спектрів. Програма дозволяє не лише симулювати спектри, але й підганяти теоретичні моделі під експериментальні дані шляхом використання методів оптимізації, таких як пошук мінімуму різниці між симульованим та експериментальним спектрами.

Висновки до розділу 2

1. Наведено загальний опис методу ЕПР. Можна підкреслити, що електронний парамагнітний резонанс є потужним неруйнівним методом для дослідження магнітних і електронних властивостей матеріалів, особливо вуглецевомістких, таких як DLC-плівки.

2. Коротко розглянуто вплив домішок (легування кремнієм, аргонном, нікелем та хромом) на структуру та магнітні властивості DLC-плівок, а також їхній вплив на співвідношення sp^2/sp^3 -зв'язків та оглянуто дослідження цього впливу за допомогою методу ЕПР. Наразі немає літературних даних щодо ЕПР дослідження DLC плівок, легованих Ge.

3. Розглянуто фізичні основи методу ЕПР (ефект Зеемана як фундаментальний принцип) – розщеплення енергетичних рівнів електронів у магнітному полі зумовлює резонансне поглинання мікрохвильового випромінювання.

4. Розглянуто поняття спінового Гамільтоніана та наведено його загальний вид. Описано його складові, зокрема зееманівське розщеплення, розщеплення електронних станів кристалічним полем, гіпертонну взаємодію, квадрупольні ефекти та зееманівське розщеплення ядерних рівнів.

5. Висвітлено експериментальні основи спектроскопії ЕПР. Детально описано основні компоненти сучасного спектрометра, включаючи кріостат, та його роль у дослідженнях.

6. Розглянуто методи стаціонарного та ехо-детектованого (імпульсного) ЕПР. Наведено переваги ехо-детектованого методу. Також розглянуто мікрохвильовий резонаторний метод, який дозволяє отримувати спектри з високою роздільною здатністю, дає можливість детально досліджувати структуру та динаміку спінових систем та взаємодії між спінами. Метод застосовується як в стаціонарному, так і в імпульсному ЕПР.

7. Висвітлено основні експериментальні параметри спектра ЕПР: форму лінії поглинання, її ширину та інтегральну інтенсивність. Розглянуто їх

фізичну природу та які параметри парамагнітних систем може бути визначено за аналізом експериментальних параметрів спектра.

8. Зазначено, що симуляцію спектрів ЕПР було проведено з використанням програмного модуля Easyspin середовища MatLab та розглянуто його основні можливості щодо моделювання спектрів.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ 4H-SiC ІЗ РІЗНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ ДОНОРІВ АЗОТУ

3.1 Вступ

Кожен політип SiC має унікальні властивості, які можна адаптувати для конкретних застосувань. Гексагональний 4H політип SiC є кращим ніж політипи 3C і 6H з точки зору застосування в пристроях високої потужності, високої напруги та високої частоти через його виняткові електричні, теплові та структурні властивості, такі як більш високі значення напруги пробою, теплопровідності, рухливість електронів, якість кристала та ширша заборонена зона [62 – 64], висока механічна міцність та стійкість до корозії, винятковий хімічний опір, низький коефіцієнт з теплового розширення, та високий опір до радіації [176], що дає широкі можливості їх використання в екстремальних умовах.

Азот є поширеним донором для всіх політипів SiC й домінує в електричних властивостях SiC n-типу, який використовується як підкладка для виготовлення потужних електронних пристроїв [177].

Донори азоту (N) мають мілкий енергетичний рівень залягання в забороненій зоні SiC, і вони є основною донорною домішкою в SiC, яка може давати додатковий електрон у зону провідності, сприяючи його провідності n-типу. Наприклад, за допомогою даних вимірювання провідності та ефекту Холла в епітаксійних шарах 4H-SiC з некомпенсованою концентрацією донорів N $N_d - N_a$ від $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ було отримано значення енергії активації 40 – 65 меВ для донорів N на гексагональних («h»), N_h , і 105 – 125 меВ для донорів N на кубічних («k»), N_k , позиціях [64, 178]. Низька енергія іонізації донорів N означає, що їх можна легко іонізувати за низьких температур, утворюючи вільні електрони в SiC. Концентрація донорів N значно впливає на електронні та оптичні властивості SiC. Контроль концентрації донорів N дає змогу виготовити матеріал

SiC з кращими характеристиками для конкретних застосувань у таких пристроях, як високотемпературна та потужна електроніка, фотоелектрична та оптоелектроніка [6 – 17].

Азот можна легко ввести в SiC під час росту за допомогою контрольованого потоку газу N_2 , але порівняно з іншими напівпровідниками, такими як кремній або алмаз, у SiC складається складніша ситуація. Особливо в гексагональних політипах, таких як 4H-SiC, можливість для домішки азоту займати різні нееквівалентні місця вуглецевої підгратки призводить до різних енергій іонізації для азоту на гексагональній, N_h , та квазікубічній, N_k , вуглецевій позиції [177].

Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) як у стаціонарному режимі, так і в імпульсному режимі є потужним, ефективним і неруйнівним методом дослідження магнітних й електричних особливостей донорів азоту в SiC.

Згідно з роботами [177, 179, 180] спектри стаціонарного та імпульсного ЕПР, виміряні за $T = 4,2 - 40$ К для пластин 4H-SiC з $N_d - N_a < 10^{18} \text{ см}^{-3}$, характеризуються трьома триплетами внаслідок надтонкого зв'язку з ядрами ^{14}N ($I = 1$, ізотопна поширеність 100%): триплет лінії, що відповідає N_k , триплет лінії, що відповідає N_h , та триплет N_x , що виникає завдяки спіновій обмінній взаємодії між N_h і N_k (див. рис. 3.1 та 3.2, б). Як випливає з рис. 3.2, за $T > 50$ К, триплети N_h і N_x зникають у спектрі ЕПР 4H-SiC і з'являється широка лінія, але детальне дослідження температурної залежності та параметрів спінового Гамільтоніана для цього парамагнітного центра попередніми дослідниками не було проведено.

У підкладках 4H-SiC з $N_d - N_a$ від 10^{18} до 10^{19} см^{-3} спектри стаціонарного ЕПР за $T = 4,2$ К лише триплетні лінії N_k залишаються незмінними (див. рис. 3.2, а). Лінія N_h повністю відсутня. Натомість з'являється широка інтенсивна лінія N_x , точно в положенні ліній N_x у зразках з $N_d - N_a \approx 10^{17}$ [177]. Появу цієї інтенсивної одиночної лінії інтерпретували, зробивши висновок, що положення рівня Фермі є фіксованим на донорному (+/0) енергетичному рівні агрегатів двох (або більше) N_k донорних центрів між рівнями енергії ізольованих N_k донорів. Однак ніяких температурних досліджень цього парамагнітного центру не проводилося. У

підкладках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, за $T = 7 - 140 \text{ K}$ була виявлена асиметрична дайсонівська лінія ЕПР внаслідок обмінної взаємодії між локалізованими електронами та електронами провідності [181].

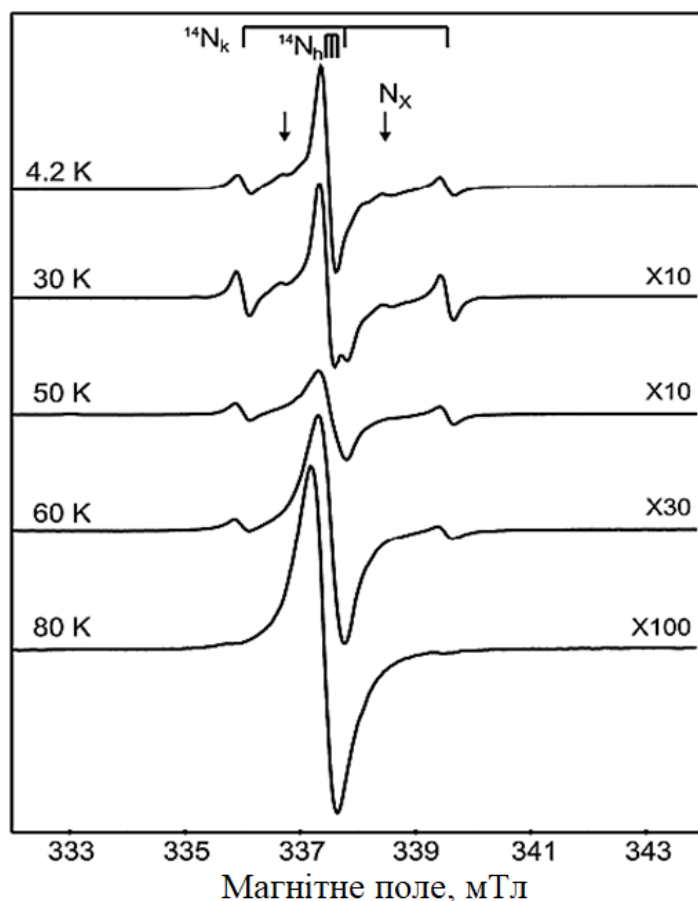


Рис. 3.1 – Спектри ЕПР 4H-SiC, легованого N, для $\vec{B}||\vec{c}$, виміряні при $\nu_{EPR} = 9,5 \text{ ГГц}$ для зразка вирощеного модифікованим методом Лелі ($N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Сигнал є найсильнішим за $T = 4,2 \text{ K}$ (джерело: [177])

Таким чином, природа одиночних ліній ЕПР, що виникають у монокристалах 4H-SiC з різними концентраціями донорів N, не була визначена відповідно до електричних і магнітних властивостей цього матеріалу. У цьому розділі дисертаційної роботи досліджуються електронні та магнітні властивості S-лінії, яка з'явилася через обмінно-зв'язані локалізовані та нелокалізовані електрони в монокристалах 4H-SiC з різними концентраціями донорів N у широкому діапазоні температур, використовуючи безконтактний мікрохвильовий

резонаторний метод та спектроскопію ЕПР в стаціонарному та імпульсному режимах.

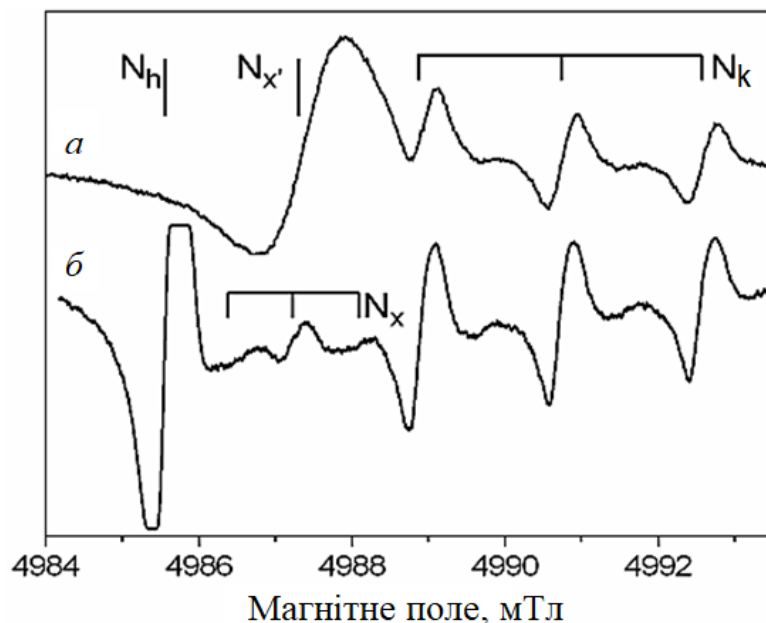


Рис. 3.2 – Спектри ЕПР 4Н-SiC для $\vec{B}||\vec{c}$ виміряні при $\nu_{EPR} = 140$ ГГц і $T=4,2$ К. *a* – типовий спектр, виміряний для 4Н-SiC, вирощеного при $T=2200^\circ$ С ССМ і модифікованим методом Лелі ($N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$), *б* – типовий спектр, виміряний для 4Н-SiC, вирощеного при $T < 2000^\circ$ С ССМ і PVT ($N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (джерело: [177])

3.2 Матеріали та методи

Монокристалічні зразки 4Н-SiC з концентрацією некомпенсованих донорів азоту $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ було вирощено сублімаційним сендвіч-методом [182]. Монокристалічні зразки 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ було вирощено за допомогою модифікованого метода Лелі [183].

Дослідження методом ЕПР у стаціонарному режимі зразків 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, мікрохвильовим резонаторним методом у зразках 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та ехо-детектованим ЕПР у 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ були проведені на спектрометрі Bruker ELEXSYS E580 X-діапазону довжин хвиль ($\nu_0 \sim 9,4$ ГГц). Дослідження методом стаціонарного ЕПР та мікрохвильовим

резонаторним методом проводилися в діапазоні температур від 4,2 К до 300 К із застосуванням циліндричного резонатора Bruker ER 4122 SHQE SuperX High-Q з модою TE_{011} з використанням потокового гелієвого кріостату ER 4112HV у широкому температурному інтервалі. Використовувалися наступні експериментальні параметри: рівень НВЧ потужності був встановлений на 0,4743 мВт, частота модуляції була 100 кГц, амплітуда модуляції була встановлена на 0,5 – 1,0 мТл (залежно від ширини лінії ЕПР), час перетворення – 70 мс, спектральна роздільна здатність – 2048 точок. Зразки 4Н-SiC поміщали на стрижень з плавленого кварцу діаметром 4 мм. У якості еталонного зразку використовували вільний радикал 1,1-дифеніл-2-пікрилгідрозил ($g = 2,0036$). Значення коефіцієнта добротності (Q -фактора) для ненавантаженого та навантаженого резонатора було виміряно, коли рівень НВЧ потужності був встановлений на 0,07518 мВт (33 дБ).

Вимірювання зразків 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ методом стаціонарного ЕПР у Х-діапазоні хвиль ($\nu_0 \sim 9,6 \text{ ГГц}$) проводили на спектрометрі Bruker EMX EPR, обладнаному кріостатом ESR 900 He від Oxford Instruments. Спектри стаціонарного ЕПР вимірювались із застосуванням подвійного прямокутного резонатора ER 4105DR з TE_{104} модою, використовуючи еталонний зразок ультрамарину як стандарт інтенсивності. Експериментальні параметри були наступними: рівень НВЧ потужності = 0,1517 мВт, спектральна роздільна здатність = 2048 точок, частота модуляції = 100 кГц, амплітуда модуляції = 0,2 мТ, стала часу = 40,96 мс, а час перетворення = 120 мс. Для вимірювання мікрохвильовим резонаторним методом використовувався резонатор із надвисокою добротністю. Значення Q -фактору були виміряні, коли рівень НВЧ потужності був встановлений на 0,6325 мВт (25 дБ).

Температурна залежність спектрів ЕД ЕПР вивчалась з використанням резонатора EN 4118X-MD5, обладнаного кріостатом ER 4118CF. Спектри ЕД ЕПР були отримані з використанням двоімпульсної послідовності ехо Хана: $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo}$ з тривалостями імпульсів: $\pi/2 = 100 \text{ нс}$, $\tau = 1200 \text{ нс}$, $\pi = 200 \text{ нс}$.

Параметри спектрів ЕПР парамагнітних центрів у монокристалічному 4Н-SiC аналізували з використанням спінового Гамільтоніана (2.9).

Для кубічної системи з віссю симетрії n -го порядку ($n \geq 3$) при $\vec{B} \parallel [001]$ симетрія g -тензора осьова і $g_1 = g_{\parallel}$, а $g_2 = g_3 = g_{\perp}$, а відповідний тензор надтонкої взаємодії у цьому випадку записується як: $A_{\parallel} = a_1 + 2b_1$ і $A_{\perp} = a_1 - b_1$ (a_1 – константа ізотропної надтонкої взаємодії l -го атома, b_1 – константа анізотропної надтонкої взаємодії l -го атома).

Для парамагнітного центру з $S = 1/2$ та $I = 0$, в рівнянні (2.9) слід враховувати лише \hat{H}_z та \hat{H}_{zy} і в такому випадку буде виявлена одиночна лінія в спектрі ЕПР. Для парамагнітного центру з $S = 1/2$ та $I = 1$ в рівнянні (2.9) слід враховувати доданки \hat{H}_z , \hat{H}_{zy} , \hat{H}_{ey} та \hat{H}_{kvey} і в спектрі ЕПР спостерігається триплет ($2I + 1 = 3$ лінії). Для парамагнітного центру, що має $S = 1$ та $I = 1$, враховуються всі члени спінового Гамільтоніана в рівнянні (2.9) й спостерігаються два триплети в спектрі ЕПР.

Перша похідна асиметричної форми лінії Дайсона, що характеризується компонентами дисперсії та поглинання, була підігнана до експериментальних спектрів за допомогою програмного пакета Matlab R2017a (MathWorks®, США) за наступним виразом, припускаючи, що скін-шар утворено на плоскій пластині товщиною $2d$ [184, 185]:

$$\frac{dI}{dB} = A \frac{2x}{(1+x^2)^2} + D \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2}, \quad (3.1)$$

$$A = \frac{\sinh p + \sin p}{2p(\cosh p + \cos p)} + \frac{1 + \cosh \cos p}{(\cosh p + \cos p)^2}, \quad D = \frac{\sinh p - \sin p}{2p(\cosh p + \cos p)} + \frac{\sinh p \sin p}{(\cosh p + \cos p)^2}, \quad (3.2)$$

де $x = \frac{2(B-B_0)}{\sqrt{3}\Delta B_{pp}^L}$, ΔB_{pp}^L – ширина лоренцівської лінії від піку до піку, $p = 2d/\delta$,

$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \nu_L \sigma_{AC}}}$ – товщина скін-шару, ν_L – значення резонансної частоти для

завантаженого зразком резонатора, μ_0 – вакуумна магнітна проникність, σ_{AC} – власна провідність змінного струму. Коефіцієнти A і D пов’язані зі співвідношенням асиметрії ліній Дайсона A/B як $A/B = 1 + 1,5 \cdot D/A$, що є пропорційною до провідності змінного струму [186 – 188]. Випадок, коли $D/A = 0$ і $A/B = 1$ відповідає симетричній формі лінії Лоренца.

Для моделювання спектрів ЕПР від локалізованих донорів N, було використано функцію «pepper» з інструментів Easyspin 5.2.28 [175] з використанням спінового Гамільтоніана з рівняння (2.9). Температурні зміни сприйнятливості до спіну та підгонку ширини лінії ЕПР до теорії було проведено в OriginPro 8 (OriginLab, США).

3.3 Експериментальні результати

3.3.1 Температурна залежність провідності монокристалів 4H-SiC із різною концентрацією донорів азоту

Для отримання енергії активації донорів N у досліджуваних зразках використано мікрохвильовий резонаторний метод за $T = 4,2 - 300$ К. Резонатор заповнювали досліджуваним зразком меншого об’єму, ніж резонатор, і реєстрували зміну добротності резонатора та значень частоти мікрохвиль. У результаті з температурної залежності мікрохвильових втрат, $\Delta = Q_L^{-1} + Q_0^{-1}$ (Q_L та Q_0 – добротність навантаженого та ненавантаженого резонаторів відповідно) та зсуву частоти $\delta = (\nu_0 - \nu_L)/\nu_0$ (ν_0 та ν_L – значення резонансної частоти ненавантаженого резонатора та резонатора із зразком відповідно) в досліджуваних зразках 4H-SiC з різною концентрацією донорів азоту було оцінено температурну залежність провідності (σ) як (2.11).

Графік залежності натурального логарифма σ в координатах $1000/T$, отриманий з рівняння (2.11) для монокристалічних зразків 4H-SiC з різними концентраціями донорів N, представлено на рис. 3.3.

У загальному випадку провідність у напівпровідниках n-типу можна виразити сумою трьох вкладів: густини термоактивованих носіїв у зоні провідності з енергією активації ε_1 , процесів стрибків найближчих сусідів електронів від нейтральних донорів до нейтральних донорів ($2D^0 \rightarrow D^- + D^+$) з енергією активації ε_2 , і від нейтральних донорів до позитивно заряджених донорів з енергією активації ε_3 [189 – 192]:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left\{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right\} + \sigma_2 \exp\left\{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right\} + \sigma_3 \exp\left\{-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right\}, \quad (3.3)$$

де k_B – стала Больцмана.

З рис. 3.3 випливає, що в монокристалічних зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ за $T = 297 - 170 \text{ К}$ та в зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за $T = 297 - 250 \text{ К}$ провідність зростає за рахунок розсіювання електронів провідності на іонізованих донорах N.

Процес переходу електрона з енергетичних рівнів донорів N в зону провідності відбувається за $T = 297 - 90 \text{ К}$ для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, за $T = 250 - 130 \text{ К}$ для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ й від 170 К до 90 К для 4H-SiC, що має $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Стрибковий процес електронів між донорами N виникає за $T < 130 \text{ К}$ у монокристалічних зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ й за $T < 90 \text{ К}$ в монокристалах 4H-SiC з $(N_d - N_a) \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, тоді як у 4H-SiC з $(N_d - N_a) \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ цей процес відсутній. Крім того, стрибковий процес із змінною довжиною стрибка за дуже низьких температур можна очікувати в 4H-SiC з $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На основі співставлення доданків у рівнянні (3.3) з експериментальними даними, представленими на рис. 3.3, було отримано: $\varepsilon_1 = 40 \text{ меВ}$ для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і $\varepsilon_1 = 120 \text{ меВ}$ для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Значення ε_3 було оцінено як 5 меВ у 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. З цього значення ε_3 , знаючи радіус Бора для 4H-SiC $a_B = 1,2 \text{ нм}$ [193], можна визначити густину станів

на рівні енергії Фермі, згідно роботи [29], для монокристалічного 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ як $N(E_F) \approx \left(\varepsilon_3 \cdot a_B^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \right)^{-1} = 2,8 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$.

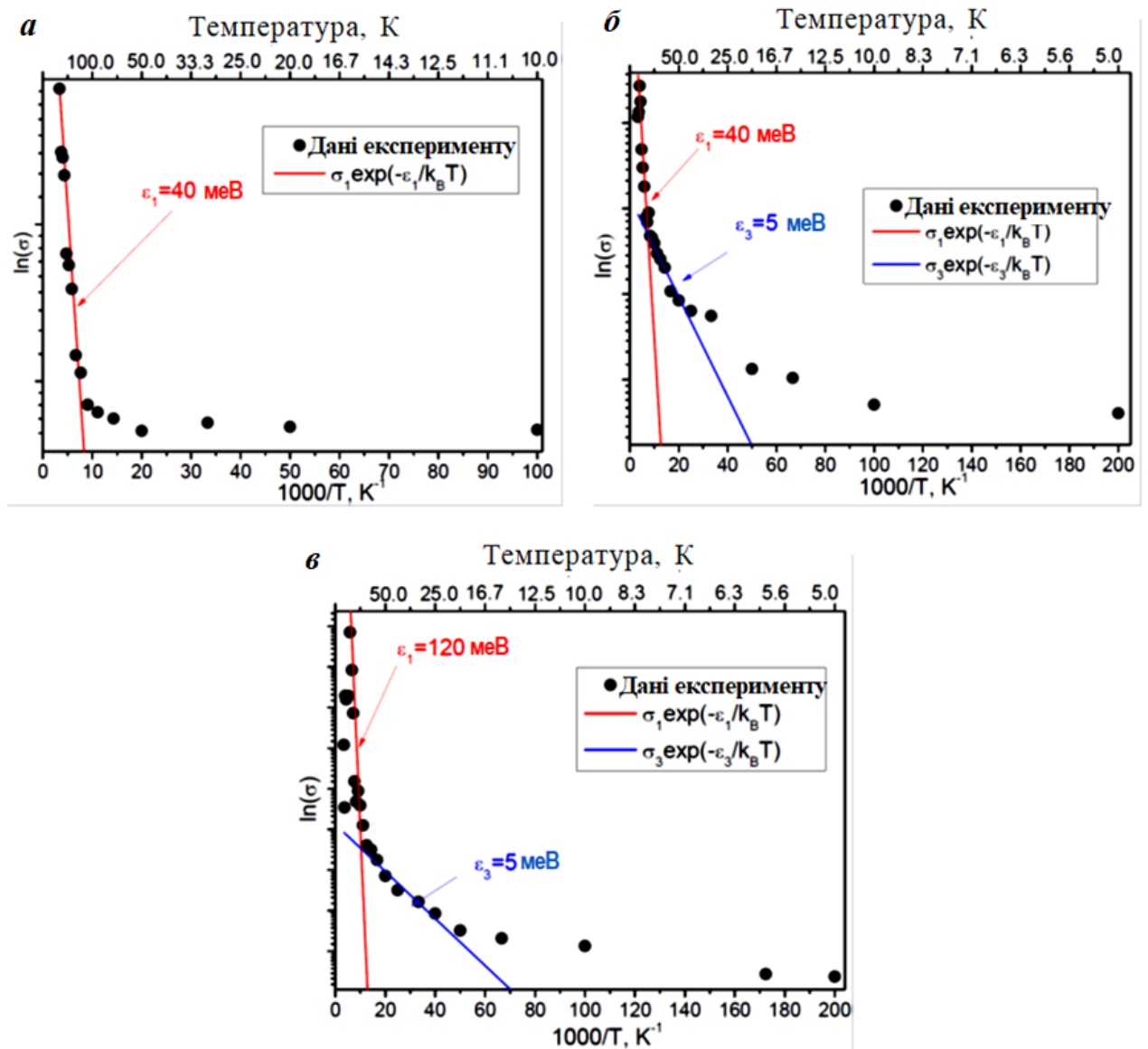


Рис. 3.3 – Залежність натурального логарифма σ від $1000/T$, отримана з рівняння (2.11) (чорні точки) для монокристалічного 4H-SiC з концентраціями:
 $a - N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $б - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $в - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Червоні та сині суцільні лінії показують узгодження експериментальних даних з рівнянням (3.3)

Температурний діапазон електронних процесів і відповідні енергії активації, отримані для монокристалічного 4H-SiC з різними концентраціями донорів N представлені в таблиці 3.1.

Табл. 3.1 – Температурний діапазон електронних процесів і відповідні енергії активації, отримані для монокристалічного 4H-SiC з різними концентраціями донорів N з використанням методу вимірювання мікрохвильових збурень

$N_d - N_a$, см^{-3}	Температурний інтервал електронних процесів				
	Розсіювання ЕП іонізованими донорами N	Перехід від енергетичних рівнів донорів N до зони провідності з ε_1	Стрибки електронів між донорами N з ε_3	ε_1 , меВ	ε_3 , меВ
$5 \cdot 10^{19}$	$T = 297 - 170 \text{ K}$	$T = 170 - 90 \text{ K}$	$T < 90 \text{ K}$	120	5
$5 \cdot 10^{18}$	$T = 297 - 250 \text{ K}$	$T = 250 - 130 \text{ K}$	$T < 130 \text{ K}$	40	5
10^{17}	–	$T = 297 - 90 \text{ K}$	–	40	–

3.3.2 Температурна залежність спектрів стаціонарного та імпульсного ЕПР від монокристалів 4H-SiC із різною концентрацією донорів азоту

Рис. 3.4 ілюструє низькотемпературні спектри ЕПР, виміряні за $T = 10 \text{ K}$ у монокристалічному 4H-SiC, що має різні концентрації донорів N за $\vec{B} \parallel \vec{c}$.

Було виявлено, що спектри ЕПР в монокристалах 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ складаються з трьох триплетів внаслідок надтонкої взаємодії неспареного електрона з ядрами ^{14}N ($I = 1$): триплет ліній, обумовлений N_k ($S = 1/2$, $g_{\parallel} = 2,0043(3)$, $g_{\perp} = 2.0013(3)$, $A_{\parallel} = 50,95 \text{ МГц}$, $A_{\perp} = 51 \text{ МГц}$) [51], другий триплет ліній завдяки N_h ($S = 1/2$, $g_{\parallel} = 2,0063(3)$, $g_{\perp} = 2.0005(3)$, $A_{\parallel} = 2.9 \text{ МГц}$, $A_{\perp} = 2.7 \text{ МГц}$), і третій триплет від N_x ($S = 1$, $g_{\parallel} = 2,0053(3)$, $g_{\perp} = 2.0010(3)$, $A_{\parallel} = A_{\perp} = 25.6 \text{ МГц}$, $D = 1,7\text{-}14 \text{ МГц}$), спричинений спіновою взаємодією між N_h і N_k [177, 179, 180].

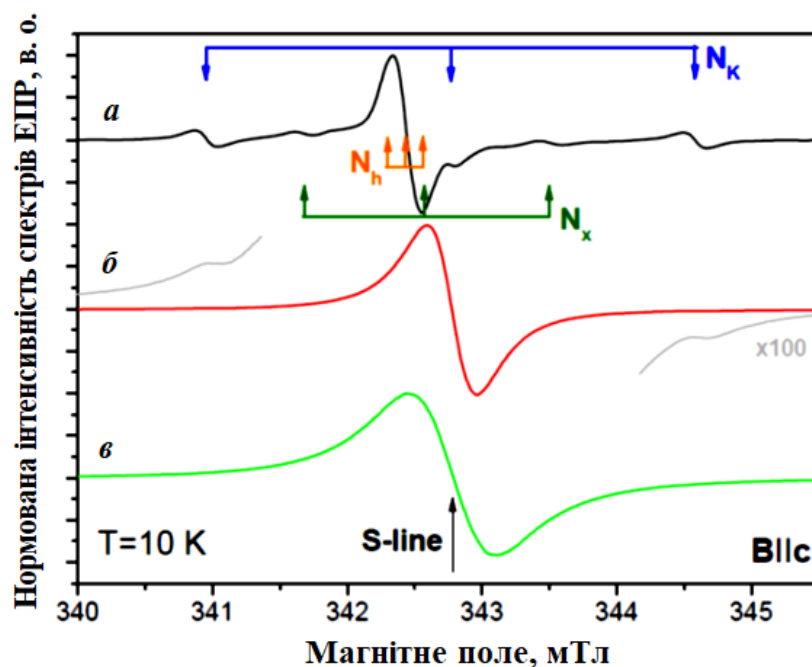


Рис. 3.4 – Спектри ЕПР, виміряні у монокристалічному 4H-SiC з концентраціями: $a - N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $б - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $в - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

$T = 10 \text{ K}$, $\vec{B} \parallel \vec{c}$. Значення магнітного поля були скориговані на значення мікрохвильової частоти $\nu_0 \sim 9,616784 \text{ ГГц}$. Інтенсивність спектрів ЕПР нормована на її максимальне значення

Для монокристалічного 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3.4, б) за $T = 10 \text{ K}$ виявлено широку, інтенсивну лінію ЕПР, що характеризується $S = 1/2$, $g_{\parallel} = 2,0045(3)$, $g_{\perp} = 2.0010(3)$ (на рисунку 3.4 позначена як S-лінія), яка не має надтонкої структури, разом із триплетом N_k дуже низької інтенсивності. У зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3.4, в) за $T = 10 \text{ K}$ спостерігалась аналогічна широка інтенсивна S-лінія, що має параметри $S = 1/2$, $g_{\parallel} = 2,0046(3)$, $g_{\perp} = 2,0010(3)$.

У таблиці 3.2 наведено параметри спінового Гамільтоніана для донорів N ($I = 1$) у монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів N.

Таблиця 3.2 – Параметри спінового Гамільтоніана для донорів N ($I = 1$) у монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів N

$N_d - N_a$, см ⁻³	T, К	Центр	S	g_{\perp}	g_{\parallel}	A_{\perp} , МГц	A_{\parallel} , МГц	D , МГц	Поси- лання
10^{17}	≤ 40	N_h	$\frac{1}{2}$	2,0005(3)	2,0063(3)	2,7	2,9	–	Дана робота, [177, 179, 180]
	≤ 40	N_x	1	2,0010(3)	2,0053(3)	25,6	25,6	$1,7 - 14$	Дана робота, [177, 179, 180]
	≤ 60	N_k	$\frac{1}{2}$	2,0013(3)	2,0043(3)	51	50,95	–	Дана робота, [194]
$5 \cdot 10^{18}$	≤ 40	N_k	$\frac{1}{2}$	2,0013(3)	2,0043(3)	51	50,95	–	Дана робота, [194]

На рис. 3.5 показано температурну залежність спектрів ЕПР, виміряну в монокристалічних зразках 4H-SiC з різними концентраціями донорів N, в широкому температурному інтервалі.

У зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17}$ см⁻³ за $T > 90$ К спектри ЕПР не спостерігалися. Як видно з рис. 3.4 (а), за $T \leq 90$ К у цих зразках виявлено одиночну лінію ЕПР асиметричної форми, позначену як S-лінія. За $T \leq 60$ К поряд з одиночною S-лінією з'являється триплет N_k . При зниженні температури до 40 К S-лінія зникає, а в спектрах ЕПР з'являються триплети від N_h і N_x .

У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, спектри ЕПР не були виявлені за $T > 190$ К, тоді як одиночну асиметричну S-лінію було виявлено за $T < 190$ К, а слабкі за інтенсивністю лінії триплету N_k з'явилися у спектрі ЕПР за $T < 20$ К (рис. 3.5, б).

У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ не було виявлено спектрів ЕПР за $T > 150$ К, тоді як одиночна асиметрична S-лінія спостерігалася за $T \leq 150$ К (рис. 3.5, в).

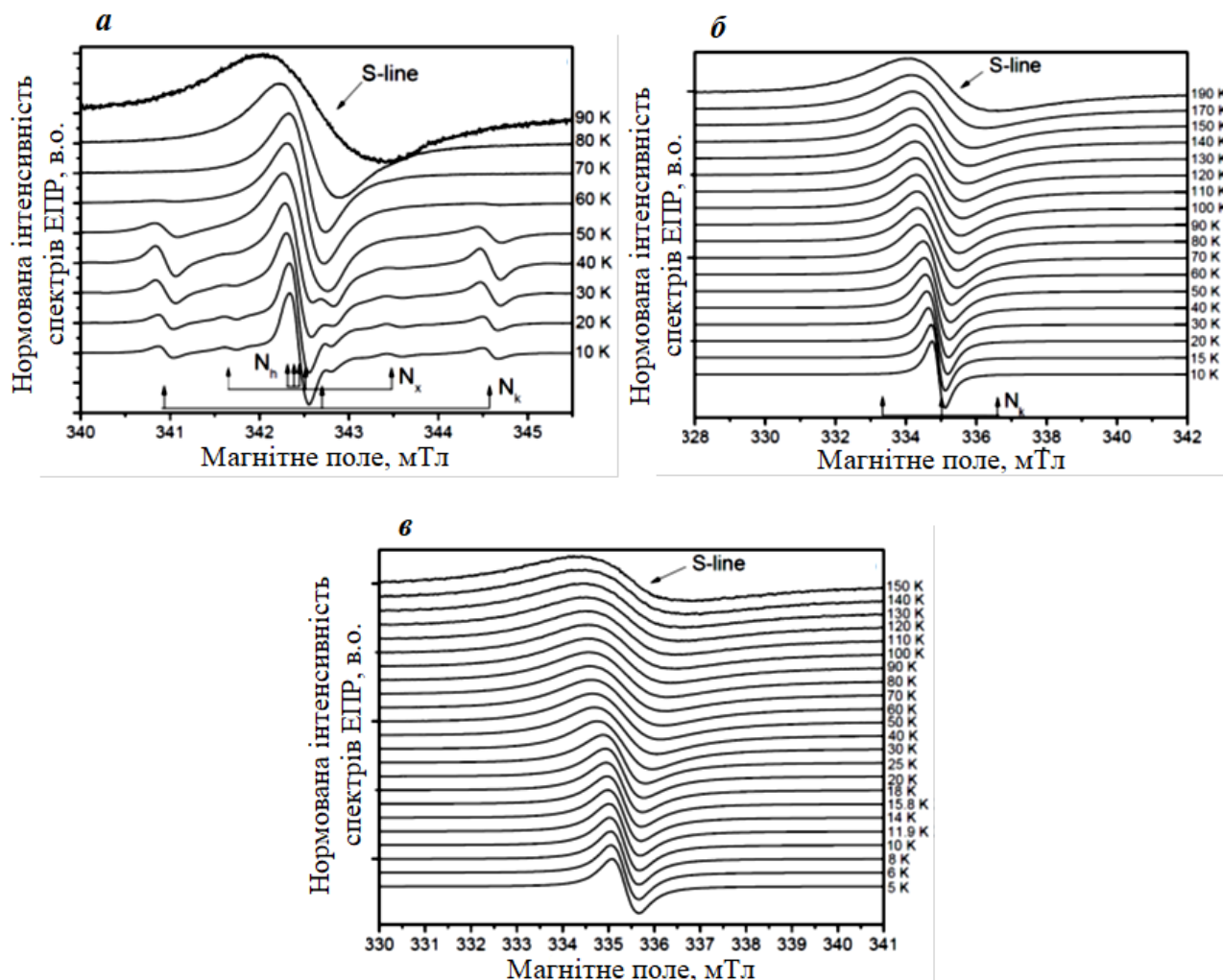


Рис. 3.5 – Температурна залежність спектрів ЕПР в монокристалічних зразках 4H-SiC з концентраціями: $a - N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $b - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $c - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. $\vec{B} \parallel \vec{c}$, $T = 10 \text{ K}$. Інтенсивність кожного спектру ЕПР нормована на максимальне її значення

Температурну залежність спектрів ЕД ЕПР у монокристалічних зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ у інтервалі від 6 K до 50 K показано на рис. 3.6. За $T < 25 \text{ K}$ у спектрах ЕД ЕПР спостерігаються триплети N_k , N_h і N_x , тоді як за $T > 25 \text{ K}$ у спектрах спостерігається лише триplet N_k . Одиночна S-лінія у інтервалі $T = 40 - 50 \text{ K}$ у спектрах ЕД ЕПР спостережена не була (на відміну від спектрів стаціонарного ЕПР). Таким чином, можна зробити висновок, що парамагнітний центр, який викликає появу одиночної S-лінії в спектрі ЕПР, має короткі часи релаксації і, отже, не може бути виявлений у спектрах ЕД ЕПР.

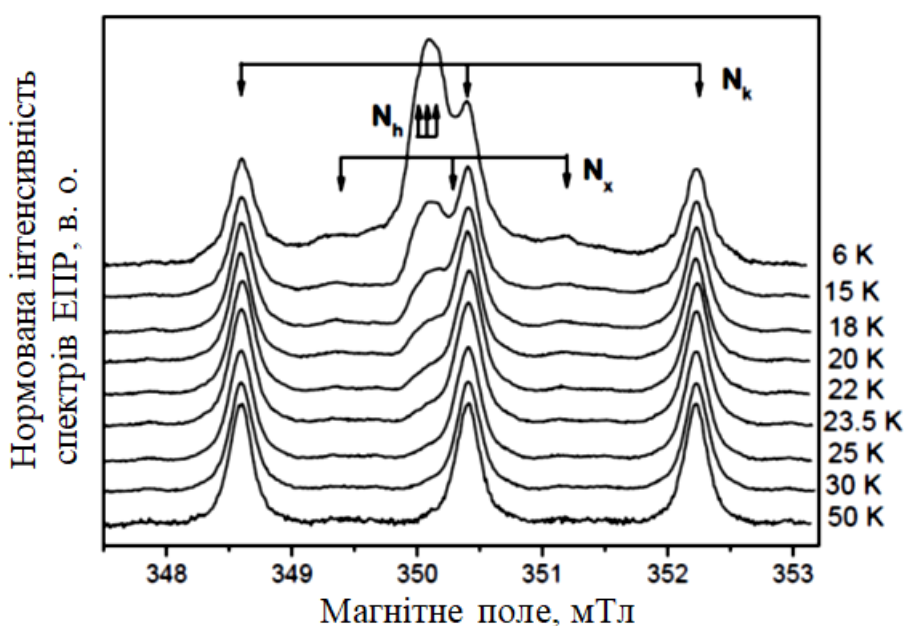


Рис. 3.6 – Температурна залежність спектрів ЕД ЕПР, виміряна у монокристалічних зразках 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ за $\vec{B} \parallel \vec{c}$

Температурна залежність подвійного інтеграла від інтенсивності S-лінії (пропорційного спіновій сприйнятливості, χ_{EPR}) була отримана за $T = 5 - 150 \text{ K}$ у монокристалічних зразках 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 3.7).

Перед подвійним інтегруванням інтенсивність спектрів ЕПР у кожній температурній точці була скоригована відповідно до зміни добротності резонатора внаслідок теплових втрат. Після цього значення χ_{EPR} були нормовані на мінімальне значення. Температурна залежність отриманих значень $1/\chi_{\text{EPR}}$ виявила лінійну поведінку за низьких температур, пов'язану з локалізованими електронами (закон Кюри-Вейса), тоді як за вищих температур виявлено значну кривизну через внесок температурно-незалежного внеску Паулі χ_0 до χ_{EPR} , що виникає внаслідок появи нелокалізованих електронів провідності.

Згідно з [195], теоретичний опис експериментальних даних, представлених на рис. 3.7, було виконано з використанням наступних виразів:

$$\chi_{EPR}(T) = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0, \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{\chi_{EPR}(T)} = \frac{T-\theta}{\chi_0(T-\theta)+C}, \quad (3.5)$$

де C – стала Кюрі, θ – температура Кюрі-Вейса.

З узгодження рівняння (3.4) і рівняння (3.5) з експериментальними даними, наведеними на рис. 3.7 для монокристалічного 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, було отримано $\theta = 2,4 \text{ К}$, що свідчить про те, що у спіновій системі присутній слабкий феромагнітний зв'язок. Водночас для монокристалічного 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, узгодження з рівняннями (3.4) та (3.5) дало значення $\theta = -19,8 \text{ К}$, що вказує на сильну антиферомагнітну взаємодію в спіновій системі.

Асиметрія форми спектру S-лінії ЕПР монокристалів 4H-SiC виникає через те, що товщина скін-шару така сама або менша, ніж розмір зразка, що спричинено збільшенням провідності та, як наслідок, часу дифузії носіїв через скін-шар, що є значно коротшим за час спінової релаксації. Отже, в спектрах ЕПР з'являється асиметрична форма лінії Дайсона [196, 197]. На рис. 3.8 показано приклад узгодження рівняння (3.1) з експериментальними спектрами ЕПР, виміряними в монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів азоту з використанням різних значень коефіцієнта асиметрії. Рівняння (3.1) було узгоджено з експериментальними спектрами ЕПР, виміряними в монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів азоту в широкому інтервалі температур за двох різних орієнтацій магнітного поля. Аналіз отриманих даних дозволив припустити, що для S-лінії існує температурна залежність ширини лінії ЕПР, коефіцієнта асиметрії та положення резонансного магнітного поля.

На рис. 3.9 представлено температурну зміну коефіцієнта асиметрії форми лінії Дайсона для S-лінії в монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів азоту. Співвідношення A/B для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ змінюється від 1,25 при 90 К до 1,0 (форма лінії Лоренца) при $T = 60 \text{ К}$. Для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx$

$5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, співвідношення A/B поступово зменшується від 1,87 до 1,0 з температурою від 190 К до 5 К. Температурні зміни співвідношення A/B для 4Н-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ збільшується від 1,68 до 1,84, коли температура знижується від 150 К до 120 К, а потім спадає, досягаючи значення 1,04, коли температура знижується до 5 К.

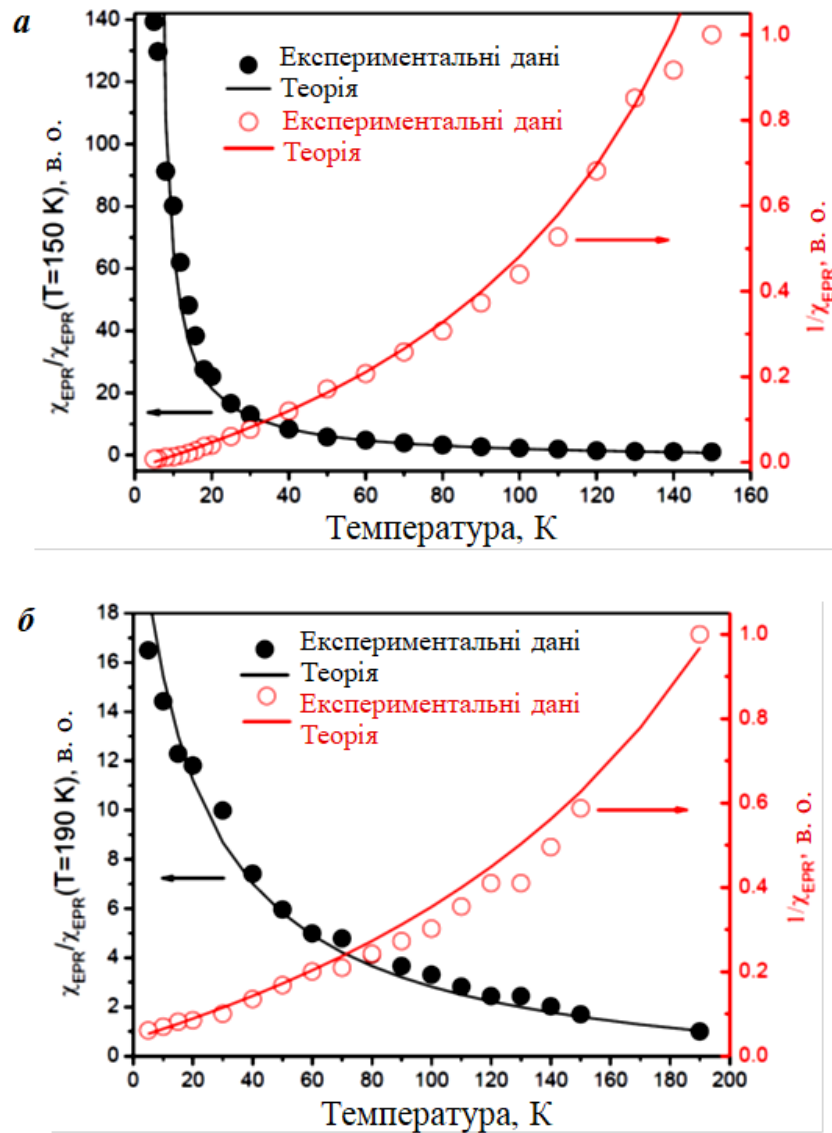


Рис. 3.7 – Температурна залежність експериментальних значень χ_{EPR} (зафарбовані чорні кружечки) та $1/\chi_{EPR}$ (незафарбовані червоні кружечки) й відповідні узгодження з рівнянням (3.4) (суцільні чорні лінії) й рівнянням (3.5) (суцільні червоні лінії) для S-лінії в монокристалах 4Н-SiC з концентраціями

$$a - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad b - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}, \quad \vec{B} \perp \vec{c}$$

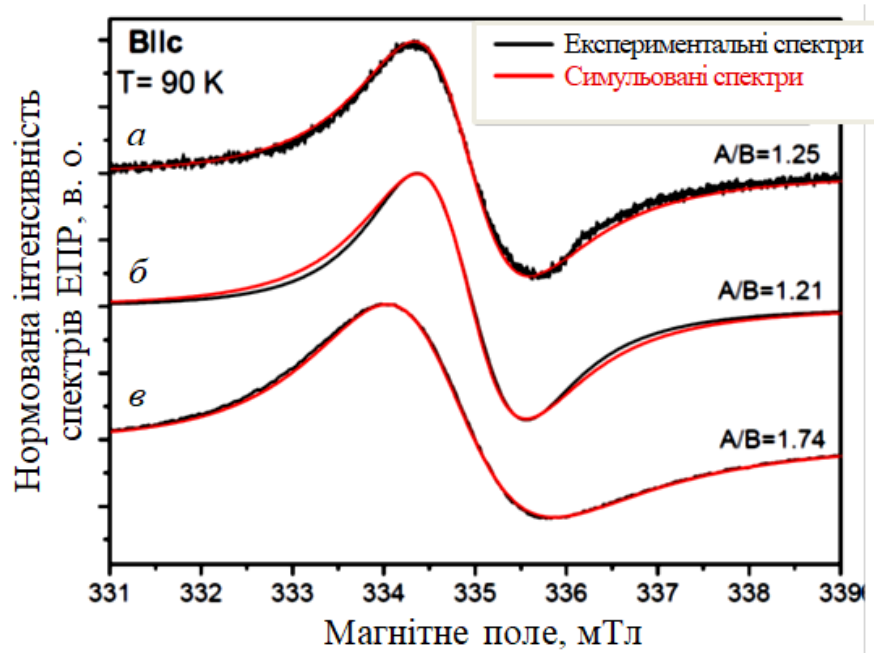


Рис. 3.8 – Експериментальні спектри ЕПР – S-лінія (суцільні чорні лінії) та узгодження з формою лінії Дайсона, рівняння (3.1) (суцільні червоні лінії), для монокристалічного 4H-SiC: $a - (N_d - N_a) \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $б - (N_d - N_a) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$,

$$в - N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. T = 90 \text{ K}, \vec{B} \parallel \vec{c}$$

Залежність положення резонансного магнітного поля (B_0) від температури була отримана з узгодження рівняння (3.1) з експериментальними спектрами ЕПР у монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів N. На основі отриманих значень B_0 було оцінено температурну залежність g_{\parallel} і g_{\perp} для S-лінії за допомогою виразу: $g = \frac{h\nu_0}{\mu_B B_0}$ (рис. 3.10).

У зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ зі зниженням температури g_{\parallel} зміщується від 2,0053(3) до 2,0061(3), тоді як g_{\perp} демонструє лише невеликий зсув від 2,0010(3) до 2,0008(3). У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ виявлено зсув значення g_{\parallel} від 2,0052(3) до 2,0045(3), а значення g_{\perp} змінюється в межах похибки від 2,0011(3) до 2,0010(3) зі зниженням температури від 190 K до 5 K. А в зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ зниження температури від 150 K до 5 K призводить до зменшення g_{\parallel} значення від 2,0057(3) до 2,0044(3) і значення g_{\perp} від 2,0019(3) до 2,0011(3).

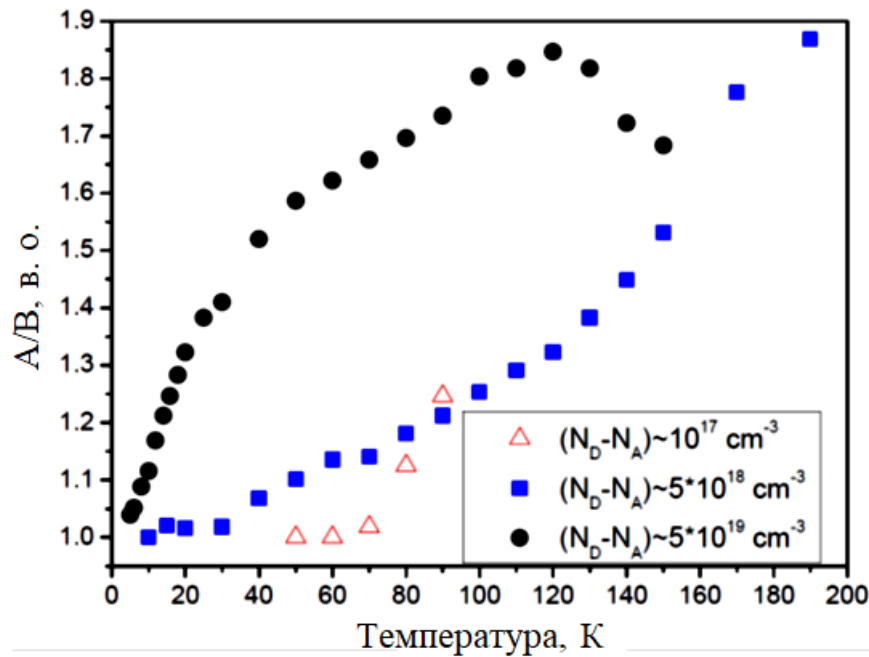


Рис. 3.9 – Температурна залежність коефіцієнта асиметрії форми лінії Дайсона для S-лінії, отриманого шляхом узгодження рівняння (3.2) з експериментальними спектрами, виміряними у монокристалічному 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (незафарбовані червоні трикутники), $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (зафарбовані сині квадрати), $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (зафарбовані чорні кружечки) за $T = 90 \text{ K}$, $\vec{B} \parallel \vec{c}$

На рис. 3.11 представлено температурну залежність ширини лінії ЕПР (ΔB_{pp}^L) для S-лінії, отримана з моделювання експериментальних спектрів ЕПР, записаних у монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів N при $\vec{B} \perp \vec{c}$ за рівнянням (3.1).

Для опису експериментальних даних на рис. 3.11 можна використати наступний вираз, подібний до виразу, використаного для високолегованого 6H-SiC у [198]:

$$\Delta B_{pp}(T) = \Delta B_0 + b \cdot T + c \frac{\Delta}{\exp\left(\frac{\Delta}{T}\right) - 1}, \quad (3.6)$$

де ΔB_0 – залишкова ширина лінії ЕПР в точці $T = 0$ К, коефіцієнт b характеризується тепловими флуктуаціями обмінного зв'язку магнітних моментів локалізованих електронів з нелокалізованими за низьких температур (релаксація Коррінгі), третій член пов'язаний з релаксацією локалізованих електронів за вищих температур через збуджені рівні з енергією Δ , пов'язаною з основним станом, його поява викликана обмінним зв'язком локалізованих електронів з нелокалізованими (процес Орбаха), і коефіцієнт c визначає силу орбітально-ґраткової взаємодії.

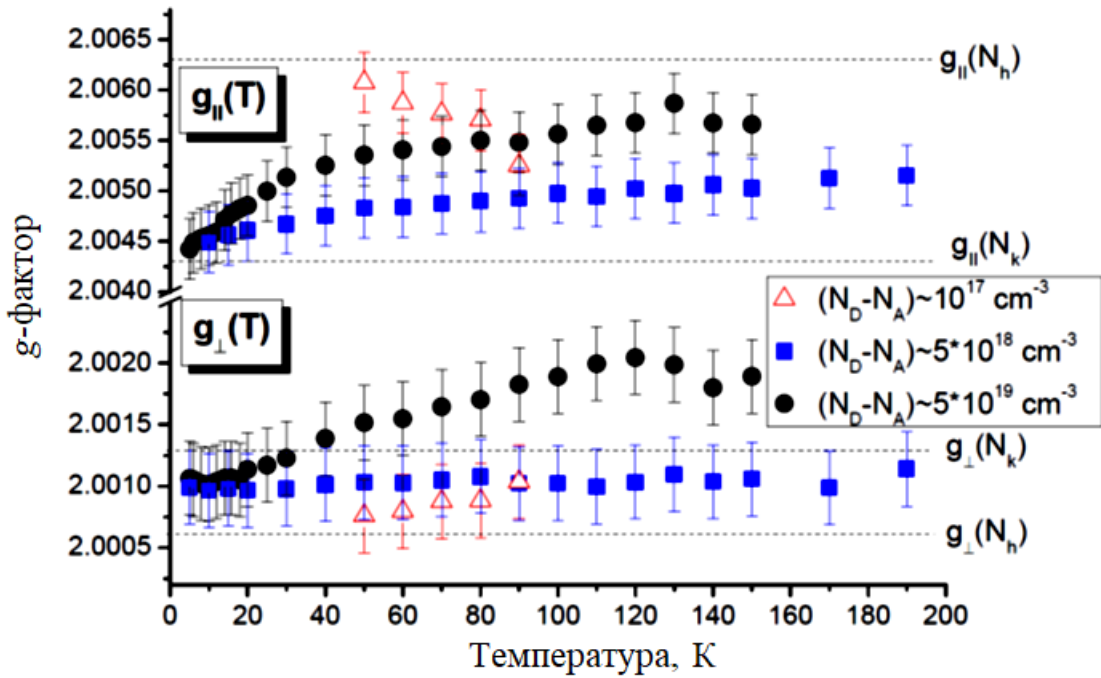


Рис. 3.10 – Температурна залежність g_{\parallel} і g_{\perp} для S-лінії, отриманої з узгодження рівняння (3.2) з експериментальними спектрами ЕПР у монокристалічному 4H-SiC. Незафарбовані червоні трикутники – $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, зафарбовані сині квадрати – $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, суцільні чорні кружечки – $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Пунктирні лінії показують положення g_{\parallel} і g_{\perp} для центрів N_k і N_h

У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, лише перший і третій члени були враховані для підгонки експериментальних даних для $\Delta \approx 57 \text{ meV}$. У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

усі три члени рівняння (3.6) були використані для апроксимації експериментальних даних для $\Delta \approx 68$ меВ.

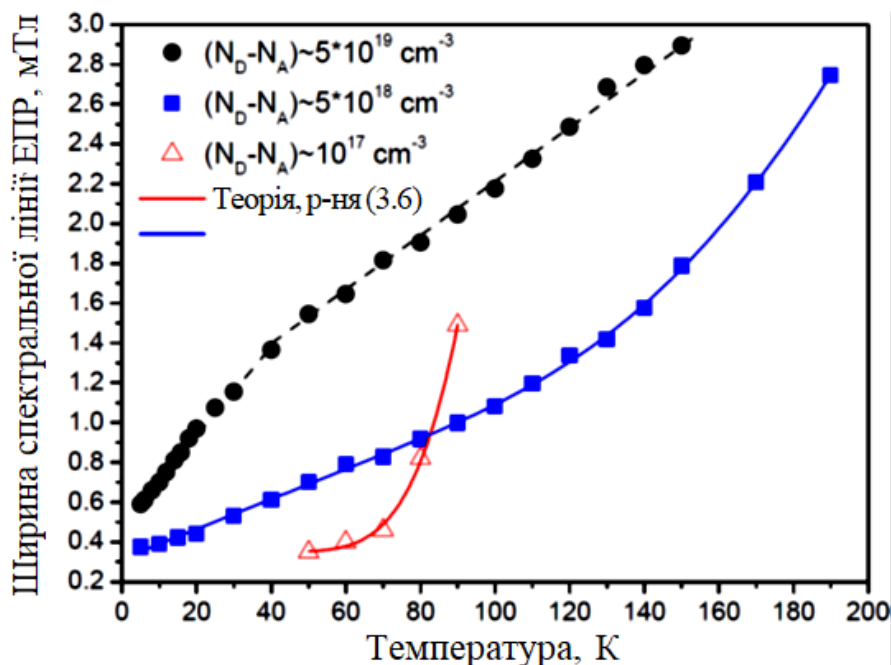


Рис. 3.11 – Температурна залежність ширини лінії ЕПР (ΔB_{pp}^L) для S-лінії, отримані з моделювання спектрів ЕПР за допомогою рівняння (3.1) у монокристалічному 4H-SiC. Незафарбовані червоні трикутники – $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, зафарбовані сині квадрати – $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, зафарбовані чорні кружечки – $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Червоні та сині суцільні лінії показують результат узгодження експериментальних даних з рівнянням (3.6). Чорна пунктирна лінія для напрямлення погляду. $\vec{B} \perp \vec{c}$

У 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, ширина S-лінії ЕПР лінійно збільшується з температурою з невеликою зміною нахилу за ~ 40 К, пов'язаною з другим членом у рівнянні (3.6). Цей факт узгоджується з випадком, коли спін-граткова релаксація нелокалізованих електронних спінів у металах регулюється модуляцією спін-орбітальної взаємодії через коливання ґратки [199].

3.4 Аналіз отриманих результатів

Температурна поведінка спінової взаємодії між локалізованими та нелокалізованими електронами в монокристалах 4H-SiC з некомпенсованою концентрацією донорів азоту від $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ була досліджена методами ЕПР та мікрохвильових збурень резонатора при $T = 4,2 - 300 \text{ К}$.

Базуючись на дослідженні температурної зміни провідності, енергії активації ε_1 , ε_2 і ε_3 були оцінені шляхом апроксимації температурної залежності провідності до членів з рівняння (3.3). Для 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отримане значення $\varepsilon_1 = 40 \text{ меВ}$ повністю узгоджується з нещодавно зареєстрованим у роботі [191] значенням 40 меВ для N_h у пластинах 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а для зразків 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ отримане ε_1 значення 120 меВ добре узгоджується з рівнем енергії донорів N_k у 105 – 125 меВ, отриманим у роботах [64, 178].

Різниця між отриманими значеннями ε_1 у досліджуваних зразках та зв'язок між концентрацією донора N у зразках та енергією активації, потребує окремого пояснення.

Очікувалось, що в SiC, легованому азотом, енергія активації, необхідна для збудження електрона від рівня донора азоту до зони провідності, зменшуватиметься зі збільшенням концентрації донорів азоту, забезпечуючи більше доступних донорів для віддачі електронів у зону провідності, що полегшує збудження електронів з донорного рівня. Однак зв'язок між концентрацією донорів N та енергією активації може стати більш складним на металевій стороні переходу напівпровідник-метал. У 4H-SiC металева сторона переходу напівпровідник-метал, як впливає з критерію Мотта ($a_B N_{crit}^3 \approx 0.25$) [200], має характеризуватись вищою концентрацією донорів N, ніж критична концентрація носіїв $N_{crit} \sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. За таких високих концентрацій легування азотом у SiC ефект самопасації через утворення агрегатів азоту [201] або комплексів азот-вуглець [202] може виявитися відповідальним за низьку ефективність імплантації високих доз азоту та нижчу

провідність. Тому в монокристалічному 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, ефект самопасації, утворення N-агрегатів або N-вуглецевих комплексів може бути причиною збільшення значення ε_1 і, як наслідок, зниження провідності.

Як правило, енергія активації, необхідна для переходу електрона від зайнятих до незайнятих позицій донорами, повинна зменшуватися зі збільшенням концентрації донорів у напівпровіднику n-типу. Однак у нашому випадку значення енергії ε_3 становило 5 меВ у всіх досліджених зразках. У монокристалах 4H-SiC з $N > N_{\text{crit}}$ слід провести вимірювання Холла за низьких температур, щоб пояснити це явище більш детально.

Як впливає з рис. 3.3 (a), спектр ЕПР у монокристалічному 4H-SiC з $(N_d - N_a) \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ складається з трьох триплетів: N_k , N_h і N_x відповідно до даних, наведених у роботах [177, 179, 180]. У зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за $T = 10 \text{ K}$, спостерігалась широка інтенсивна S-лінія з параметрами спінового Гамільтоніана, близькими до тих, про які було відомо раніше, інтенсивну одиночну лінію в підкладках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за $T = 4,2 \text{ K}$ [177]: $g_{\parallel} = 2,0054(1)$, $g_{\perp} = 2,0011(3)$. Розбіжність значень, отриманих у даній роботі та роботі [177] може бути пов'язана з нижчою концентрацією N у зразках, виміряних у роботі [177].

Аналіз температурної залежності спектрів ЕПР S-лінії в монокристалічних зразках 4H-SiC з різними концентраціями N дозволив встановити, що S-лінія має залежну від температури інтегральну інтенсивність, ширину лінії, асиметрію лінії та положення резонансного магнітного поля.

Температурна залежність коефіцієнта асиметрії S-лінії в монокристалічному 4H-SiC з різними концентраціями донорів азоту, узгоджується з температурною залежністю провідності, як виведено з вимірювань за допомогою методу мікрохвильових збурень порожнини резонатора. За високих температур, де провідність висока, спостерігалася форма лінії Дайсона. З іншого боку, за низьких температурах форма лінії Лоренца домінує в спектрі ЕПР від S-лінії через низьку провідність у зразках. Той факт, що температурна залежність коефіцієнта асиметрії форми лінії для S-лінії в монокристалічному 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

трохи зростає при зниженні температури від 150 К до 120 К, а потім спадає з температурою, можна пояснити процесом переходу електронів з енергетичних рівнів донорів N в зону провідності, що відбувається за $T = 170 - 90$ К.

Температурна залежність спінової сприйнятливості була описана двома внесками: внеском Кюри-Вейса за низьких значень T через локалізовані електрони та внеском Паулі, за більш високих температур через існування нелокалізованих електронів.

Наявність зв'язку локалізованих і нелокалізованих електронів впливає з температурної залежності положення резонансного магнітного поля (і, таким чином, g -фактора). З високотемпературної частини температурної залежності g -фактора, де в спектрах ЕПР домінують нелокалізовані центри, можна припустити, що вільні електрони в монокристалах 4H-SiC характеризуються $g_{\parallel} = 2,0053(3)$ $g_{\perp} = 2,0011(3)$ для $N_d - N_a \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і $g_{\parallel} = 2,0057(3)$ і $g_{\perp} = 2,0019(3)$ для $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. У той же час, для локалізованих електронів (переважаючих за низьких температур) у монокристаличному 4H-SiC з $(N_D - N_A) \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $g_{\parallel} = 2,0061(3)$ і $g_{\perp} = 2,0008(3)$, тобто близькі до значень g -факторів донорів N_h у 4H-SiC [177, 179, 180], тоді як у 4H-SiC з $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, локалізовані електрони характеризуються $g_{\parallel} = 2,0044(3)$ і $g_{\perp} = 2,0011(3)$, які близькі до значень g -факторів N_k донорів у 4H-SiC [194]. Отже, можна зробити висновок, що донори N_h відіграють роль локалізованих центрів у 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, тоді як у 4H-SiC з $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, локалізовані центри пов'язані з N_k донорами.

Відповідне g_{\parallel} і значення g_{\perp} для локалізованих і нелокалізованих електронів, отримані в цій роботі та за літературними даними, наведені в таблиці 3.3. Крім того, у таблиці 3.3 наведено середнє значення g -фактора: $g_{\text{ср}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ для нелокалізованих електронів, яке виявилось в монокристаличному 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ близьким до g -фактора вільного електрона, тоді як для $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ воно має дещо більше значення.

Короткий час спінової релаксації для S-лінії, отриманий з температурної залежності спектрів ЕД ЕПР, також підтверджує обмінну природу цього парамагнітного центру.

Температурна залежність S-лінії ширини лінії ЕПР у монокристалічних зразках 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ характеризується процесом Орбаха, тоді як для зразків з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, вона описується релаксацією Коррінга та Орбаха, а для зразків з $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (на металевій стороні переходу метал-напівпровідник) залежність лінійна з невеликим нахилом, що відповідає лише процесу релаксації Коррінга.

Відомо, що для донорів N у 4H-SiC значення долин-орбітального розщеплення (ΔE_{v-o}) між основним $1S(A_1)$ і збудженим $1S(E)$ енергетичними рівнями становить $\Delta E_{v-o} = 45,5 \text{ меВ}$ для N_k [203, 204] і $\Delta E_{v-o} = 7,0 - 7,6 \text{ меВ}$ для N_h в 4H-SiC [204 – 209]. Таким чином, значення Δ (57 – 65 меВ), отримані з апроксимації рівняння (3.8) температурної залежності ширини S-лінії можуть відповідати ΔE_{v-o} для N_k донорів у монокристалічному 4H-SiC з $N_d - N_a \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 3.3. Параметри спінового Гамільтоніана локалізованих і нелокалізованих електронів монокристалічного 4H-SiC з різними концентраціями донорів N, отримані з температурної залежності g-фактора для S-лінії, представленої на рис. 3.10.

$N_d - N_a$, см^{-3}	Локалізовані електрони (низькі температури)		Нелокалізовані електрони (високі температури)			Посилання
	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{\parallel}	$g_{\text{ср}}$	
10^{17}	2,0008(3)	2,0061(3)	2,0010(3)	2,0053(3)	2,0024(3)	Ця робота
10^{18}	2,0011(3)	2,0054(1)	—	—	—	[177]
$5 \cdot 10^{18}$	2,0010(3)	2,0045(3)	2,0011(3)	2,0052(3)	2,0025(3)	Ця робота
10^{19}	2,0003(3)	2,0045(3)	—	—	—	[181]
$5 \cdot 10^{19}$	2,0011(3)	2,0044(3)	2,0019(3)	2,0057(3)	2,0032(3)	Ця робота

Висновки до розділу 3

1. Досліджено магнітні та електричні властивості монокристалів 4H-SiC з концентраціями донорів N від $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, вирощених сублімаційним сендвіч методом й модифікованим методом Лелі. Дослідження проведено методом ЕПР в X-діапазоні та методом мікрохвильових резонаторних збурень у широкому діапазоні температур.

2. Виявлено, що температурна залежність мікрохвильової провідності характеризується розсіюванням електронів провідності на іонізованих донорах N в 4H-SiC при високих температурах для $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та термоактивацією густини носіїв у зоні провідності з енергією активації ε_1 рівною 40 меВ для монокристалічного 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і 120 меВ для зразків 4H-SiC $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та процесами стрибків найближчих сусідів електронів від нейтральних донорів N до порожніх позитивно заряджених донорів N з енергією активації ε_3 5 меВ для $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

3. У спектрах ЕПР монокристалів 4H-SiC при високих температурах виявлено одиночну S-лінію ($S = 1/2$) дайсонівської форми. Зроблено висновок, що цей парамагнітний центр є наслідком обмінного зв'язку між локалізованими та нелокалізованими електронами. Роль локалізованих центрів у монокристалічному 4H-SiC з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ відіграють донори N_h , тоді як у монокристалах 4H-SiC з $\geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ локалізовані центри пов'язані з N_k .

4. На основі аналізу зміни ширини лінії S-лінії ЕПР у 4H-SiC з $N_d - N_a \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, було отримано значення 57 – 65 меВ для розщеплення між основним $1S(A_1)$ і збудженим $1S(E)$ рівнями енергії, що відповідає значенню долин-орбітального розщеплення донорів N_k в 4H-SiC.

РОЗДІЛ 4

ЕПР ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗВОДНЕВИХ АЛМАЗОПОДІБНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК, ЛЕГОВАНИХ ГЕРМАНІЄМ

4.1 Вступ

Алмазоподібні вуглецеві плівки — це аморфні вуглецеві плівки зі значною кількістю зв'язків sp^3 [210]. DLC-плівки є широкозонними напівпровідниками з високою механічною міцністю, хімічною стійкістю та оптичною прозорістю. Фізичні властивості DLC плівок визначаються вмістом водню та відносним співвідношенням гібридизованих sp^3 вуглецевих зв'язків і тетраедричних або тригональних sp^2 зв'язків [211]. Покриття поверхні виробу DLC-плівками широко використовуються в оптичних вікнах, магнітних накопичувачах, тонкоплівкових датчиках, оптичних покриттях з антивідблиском, автомобільних деталях, біомедичних покриттях, мікроелектромеханічних пристроях тощо [210, 212]. Крім того, DLC-плівки можуть бути успішно застосовані в техніках кольорового градієнтного покриття, для енергозбереження, в оптичних фільтрах і біоніці [213]. Нещодавно у роботі [214] було зазначено, що завдяки своїй ізотропній структурі DLC-плівки є перспективними для використання в процесі гомогенізації літій-іонів після того, як ті пройдуть через поліпропіленовий сепаратор у літій-металевих анодах. Останні дослідження структурної еволюції лазерно-відпалених DLC плівок, нанесених на підкладки з цементованого карбіду у відновлений оксид графену, показує їх важливість у розробці наноматеріалів на основі цементованого карбіду/відновленого оксиду графену як недорогого та високоефективного електрокаталізатора реакції виділення водню [215].

Такі унікальні властивості DLC плівок, як висока твердість, висока зносостійкість, висока стійкість до корозії та хімічна інертність, низький коефіцієнт тертя, дуже низька шорсткість поверхні та відмінна прозорість для інфрачервоного світла, роблять їх привабливими в якості біосумісних матеріалів. Таким чином, DLC покриття застосовуються в ортопедії, для серцево-судинних

імплантів, контактних лінз, катетерів, зубних протезів тощо. Біосумісність DLC плівок визначається взаємодією біологічних клітин із DLC поверхнею й може бути досліджена шляхом характеристики цитотоксичності, адсорбції білків, або шляхом мікрофазної адгезії плівок.

Відомо, що структура і властивості DLC плівок змінюються в широкому діапазоні в залежності від співвідношення вуглецевих зв'язків sp^3/sp^2 та легування різними елементами [33, 34].

Одним із головних недоліків тонких DLC плівок для практичного застосування є їх слабка адгезія до підкладок через високі внутрішні напруги, які можна подолати введенням металів у DLC-плівку [70]. Таким чином, легування DLC плівок антимікробними металами, що призводить до підвищення адгезії та біосумісності, є дуже перспективним для їх застосування як біосумісних матеріалів.

DLC-плівки, леговані такими антимікробними металами, як платина [75], срібло [76, 77], титан [78], ніобій [79], молібден [80], алюміній [81], і мідь [82], були широко досліджені й було виявлено, що включення металевих наночастинок у верхній шар DLC плівок є вигідним для покращення загальних характеристик DLC плівок.

Допування DLC плівок германієм (Ge) також виявило потенційні антибактеріальні ефекти [90]. У [88] автори проаналізували цитотоксичність DLC: Ge плівок із вмістом Ge від 0 ат. % до 12 ат. % , вирощених дволазерним спільним осадженням з Ge та графіту. DLC-плівки без германію й DLC: 1%Ge плівки виявили низьку цитотоксичність (або майже відсутність цитотоксичності), тоді як DLC: Ge плівки з 2,5-5 ат. % Ge виявляють помірну токсичність, а DLC: Ge плівки з 9 – 12 ат. % Ge були високотоксичними.

Нещодавнє дослідження DLC плівок, легованих Ge, за допомогою методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), розсіянням іонів низької енергії та спектроскопії комбінаційного розсіювання, показало, що легування Ge індукує перетворення sp^3 вуглецевих зв'язків на гібридизований стан sp^2 зв'язків [96]. Крім того, у DLC: Ge плівках зв'язки Ge-C домінують над зв'язками Ge-Ge

та Ge-O. Було зроблено висновок, що цитотоксичність у плівках DLC з низьким вмістом Ge може бути екранована закриваючою C-плівкою, сформованою на верхній поверхні зразка, коли рівень легування Ge є низьким. А також для екранування можна використати суміш оксиду Ge та C в поверхні, коли вміст Ge є вищим.

Леговані DLC-плівки широко досліджуються методом ЕПР. Наприклад, у [216] автори вивчали вплив легування кремнієм на DLC-плівки методом ЕПР за кімнатної температури. Було виявлено, що низький вміст Si в плівках DLC: Si призводить до збільшення співвідношення вуглецевих зв'язків sp^3/sp^2 при зменшенні розміру графітоподібних острівців.

ЕПР дослідження впливу аргону (Ar) на властивості DLC-плівки було проведено за кімнатної температури у [217]. Було показано, що високий вміст Ar призводить до звуження спостережуваної лінії ЕПР внаслідок ефекту рухового звуження. Цей ефект виникає внаслідок збільшення делокалізації електронів через зростання розміру кластера C з sp^2 зв'язком.

У [218] автори за допомогою ЕПР досліджували вплив легування нікелем (Ni) на властивості DLC плівок за кімнатної температури. Було виявлено, що збільшення вмісту Ni призводить до зменшення значення g -фактора за рахунок збільшення вмісту C sp^2 зв'язків у матриці DLC-плівки. Спостережуване звуження лінії ЕПР зі збільшенням вмісту Ni було пояснене збільшенням обмінної взаємодії внаслідок збільшення вмісту C sp^2 зв'язків.

Детальне ЕПР дослідження DLC: Cr плівок, нанесених на підкладки SiO_2 , у широкому діапазоні температур виконано у роботі [219]. Спостерігалось два сигнали ЕПР: один від дефекту, пов'язаного з sp^2 -гібридизованим вуглецем, інший – від дефекту на межі розділу. Висловлено припущення, що спінова щільність пов'язаного з вуглецем дефекту знижується зі збільшенням вмісту Cr за рахунок появи зв'язків C-Cr.

Проте, наразі немає літературних даних щодо ЕПР дослідження DLC плівок, легованих Ge. Тому цей розділ присвячено дослідженню DLC плівок із різним вмістом Ge методом ЕПР. Вивчення магнітних властивостей у широкому

діапазоні температур дозволило розрізнити внесок локалізованих електронів (ЛЕ) та нелокалізованих електронів (НЕ) в обмінну взаємодію та кореляцію між співвідношенням sp^3 / sp^2 й ступенем легування Ge.

4.2 Зразки та обладнання

Безводневі DLC-плівки, доповані германієм (DLC:Ge), були нанесені на кварцеві підкладки (SiO_2) за допомогою подвійного імпульсного лазерного осадження (ІЛО) з використанням двох ексимерних лазерів KrF (один лазер був сфокусований на графітову мішень високої чистоти, інший лазер був сфокусований на германієву мішень). Детальна процедура напилу плівок описана у [178]. Товщина отриманих плівок становила близько 160 нм. Досліджувані плівки раніше були охарактеризовані за допомогою двокутової фотоелектронної спектроскопії, спектроскопії розсіювання іонів низької енергії, спектроскопії раманівського розсіювання, скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської спектроскопії, залежної від довжини хвилі та методу пропускання у видимій (VIS – visible) та ближній інфрачервоній (NIR – near-infrared) областях спектра іншими авторами в роботах [96, 178].

Спектри ЕПР у стаціонарному режимі вимірювалися на спектрометрі Bruker ELEXSYS E580 в X-діапазоні частот ($\nu \sim 9,4$ ГГц). Було використано резонатор ER 4122 SHQE SuperX High-Q з проточним гелієвим кріостатом ER 4112HV, що дає можливість проводити вимірювання у широкому температурному інтервалі.

Умови експерименту встановлювалися наступними: рівень мікрохвильової потужності = 0,04743 мВт, частота модуляції = 100 кГц, амплітуда модуляції = 0,1 мТл, час перетворення = 80 мс, роздільність спектрів встановлювалася від 1024 до 4096 точок (залежно від ширини лінії ЕПР). Досліджувані плівки розміщувалися на стрижні з плавленого кварцу діаметром 4 мм. У якості еталонного зразку було використано вільний радикал 1,1-дифеніл-2-пікрилгідрозил ($g = 2,0036$). Спектри ЕПР моделювали за допомогою інструменту Easypin 5.2.28. MatLab [175].

4.3 Аналіз отриманих результатів

Усі досліджені DLC:Ge плівки виявили одиночний ізотропний сигнал ЕПР із формою лінії Лоренца від парамагнітного центру з $S = \frac{1}{2}$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ge інтенсивність сигналу ЕПР стрімко спадає, тому детальному аналізу параметрів лінії ЕПР у плівках DLC із вмістом Ge > 5 ат. % заважали базова лінія спектрометра та рівень шуму. Відповідно до цього, були розглянуті властивості DLC плівок лише із вмістом Ge у 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. %.

На рис. 4.1 наведено температурну залежність спектрів ЕПР, виміряних у широкому діапазоні температур для DLC плівок з 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. % вмісту Ge. З рис. 4.1 видно, що такі параметри спектру ЕПР, як положення резонансного поля (B_{res}), інтенсивність лінії та ширина лінії (ΔB_{pp}), залежать від температури.

На рис. 4.2 показано температурну залежність спінової сприйнятливості (χ_{ESR}), котра пропорційна інтегральній інтенсивності спектрів ЕПР, отримана для DLC плівок з різним вмістом Ge. Як видно із вставки на рис. 4.2, існує відхилення від закону Кюрі-Вейса за $T = 75 - 100$ К. Суцільні червоні лінії на рис. 4.2 показують температурну залежність спінової сприйнятливості, описану як суму незалежного від температури внеску Паулі (χ_P) і залежного від температури внеску Кюрі-Вейса (χ_{CW}):

$$\chi_{\text{ESR}}(T) = \chi_P + \chi_{\text{CW}} = \chi_P + \frac{C}{T - \theta} \quad (4.1)$$

де C – стала Кюрі, θ – температура Кюрі-Вейса.

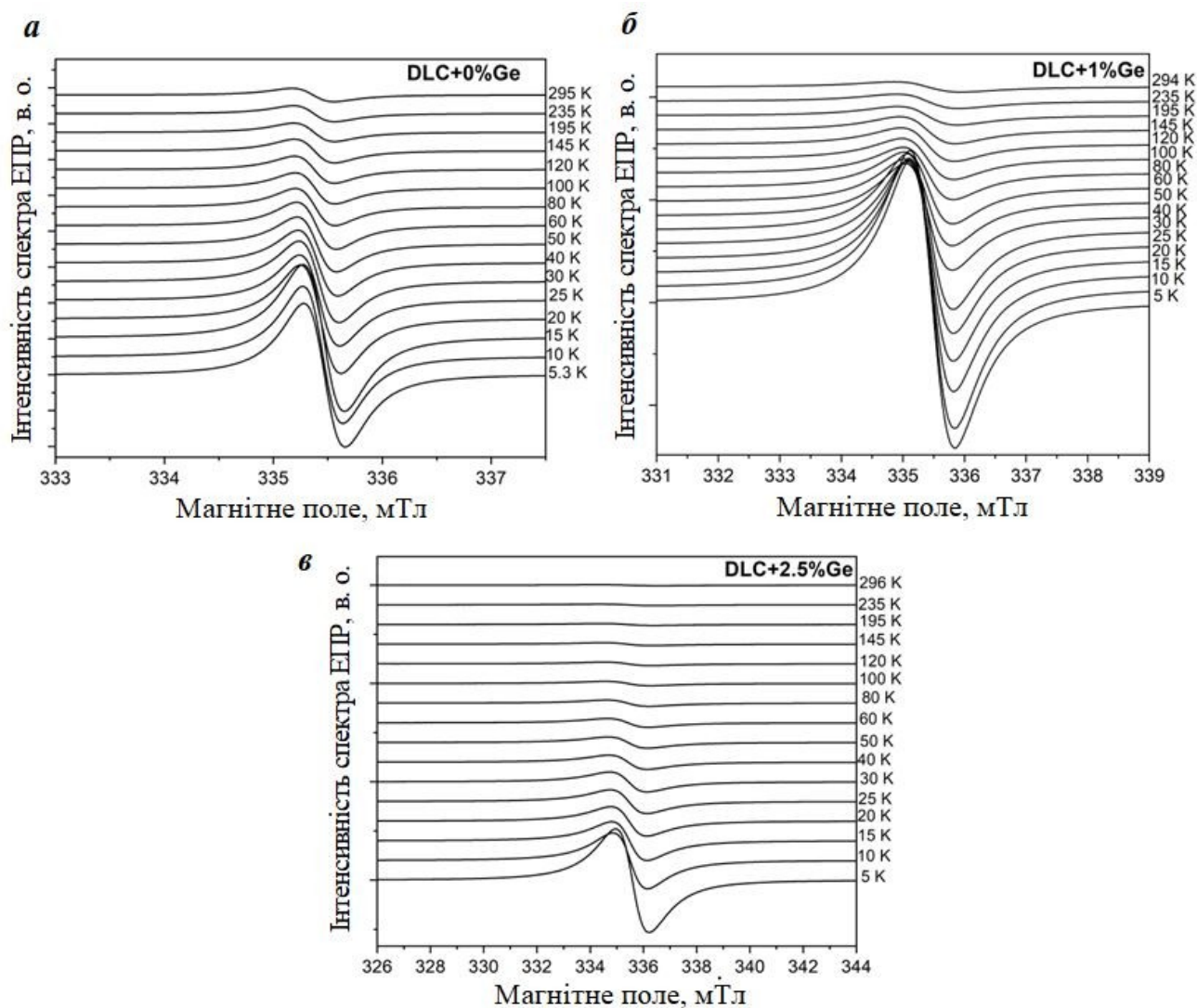


Рис. 4.1 – Температурна залежність спектрів ЕПР, виміряних у DLC-плівках з: *a* – 0 ат. %, *б* – 1 ат. % і *в* – 2,5 ат. % Ge, нанесеними на підкладки SiO₂

Зіставляючи рівняння (4.1) з експериментальними даними, представленими на рис. 4.2, було отримано значення θ для DLC плівок з різним вмістом Ge (див. табл. 4.1). Отриманий від’ємний знак значень θ означає, що низькотемпературне вирівнювання спінів у DLC:Ge плівках є антиферомагнітним. Спостережуване зменшення абсолютних значень від’ємних величин θ можна пояснити зменшенням антиферомагнітних взаємодій локальних магнітних моментів зі збільшенням вмісту Ge у DLC:Ge плівках.

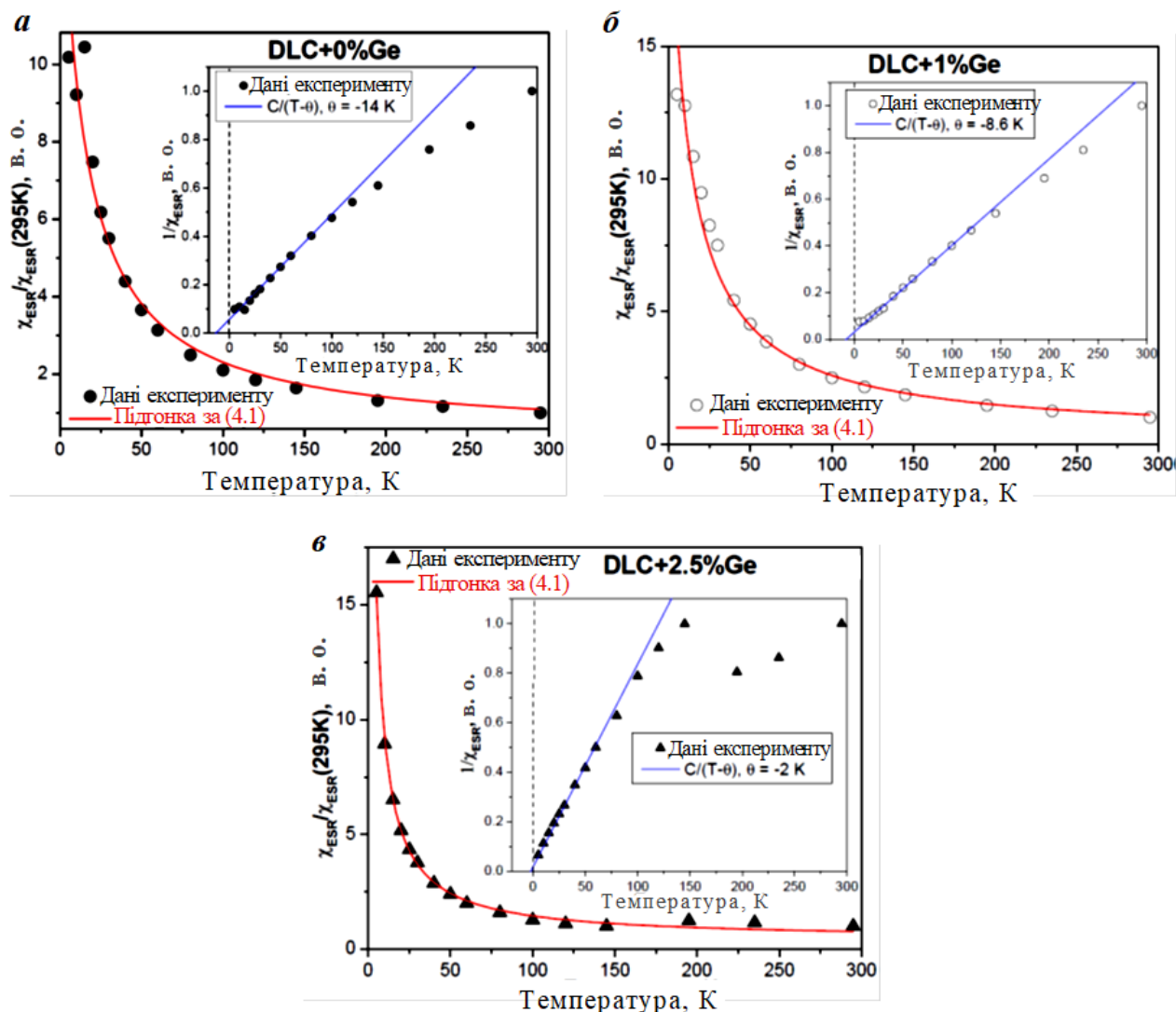


Рис. 4.2 – Температурна залежність спінової сприйнятливості, оцінена для однієї лінії ЕПР у DLC-плівках з: *a* – 0 ат. %, *б* – 1 ат. % і *в* – 2,5 ат. % вмісту Ge.

Температурна залежність зворотної спінової сприйнятливості показана на вставках. Крапки – експериментальні дані, суцільні сині лінії – закон Кюри-Вейса, червоні лінії – результати підгонки за рівнянням (4.1)

Оскільки виміряти масу досліджуваних DLC:Ge плівок було не можливо, кількісний аналіз значень χ_p і C був ускладнений. Замість вимірювання мас було оцінено співвідношення χ_{CW}/χ_p за 295 K (див. табл. 4.1). З отриманих значень співвідношення χ_{CW}/χ_p можна зробити висновок, що внесок локалізованих

електронів (ЛЕ) є значним для DLC плівок з 0 ат. % і 1 ат. % Ge, тоді як для DLC плівок з 2,5 ат. % Ge, основний внесок вносять нелокалізовані електрони (НЕ).

Таблиця 4.1 – Значення θ , $\chi_{\text{CW}}/\chi_{\text{P}}$, g_{NE} , g_{LE} та a отримані для DLC:Ge плівок з різним вмістом Ge. Співвідношення sp^3/sp^2 взяті з роботи [96]

Вміст Ge [ат. %]	sp^3/sp^2 [y. o.]	θ [K]	$\chi_{\text{CW}}/\chi_{\text{P}}$ (295 K) [y. o.]	g_{NE}	g_{LE}	a [mT/K]
0	2.05	-14,0	1,89	2,0027(3)	2,0006(3)	-
1	0,83	-8,6	3.41	2,0025(3)	2,0012(3)	$12 \cdot 10^{-4}$
2.5	0,78	-2,0	0,83	2,0025(3)	1,9988(3)	$34 \cdot 10^{-4}$

На рис. 4.3 представлена температурна залежність положення резонансного магнітного поля, отримана в результаті моделювання спектрів ЕПР із лінією форми Лоренца для DLC плівок з різним вмістом Ge.

Як випливає з рис. 4.3, величини резонансного магнітного поля зростають зі зниженням температури, що слід пояснити взаємодією НЕ та ЛЕ у спіновій системі, що призводить до обмінного зв'язку між ними. Цей зв'язок можна виразити моделлю сильної обмінно-зв'язаної системи НЕ та ЛЕ у режимі «вузького місця» [219]:

$$B_{\text{res}}(T) = \frac{B_{\text{res,LS}} \chi_{\text{LS}}^* + B_{\text{res,NS}} \chi_{\text{NS}}^*}{\chi_{\text{LS}}^* + \chi_{\text{NS}}^*}, \quad (4.2)$$

де $B_{\text{res,LE}}$ і $B_{\text{res,NE}}$ - положення резонансного магнітного поля для ЛЕ і НЕ відповідно; $\chi_{\text{LE}}^* = \chi_{\text{CW}}(1 + \alpha \chi_{\text{P}})$, $\chi_{\text{NE}}^* = \chi_{\text{CW}}(1 + \alpha \chi_{\text{P}})$, α – стала обмінної взаємодії.

Для випадку, коли $\alpha \chi_{\text{LE}}$, $\alpha \chi_{\text{NE}} \ll 1$, рівняння (4.2) можна переписати так [220]:

$$B_{res}(T) = B_{res,NE} + \frac{(B_{res,LE} - B_{res,NE}) \cdot \left(\frac{C^*}{T - \theta} \right)}{\left(1 + \frac{C^*}{T - \theta} \right)}, \quad (4.3)$$

де $\chi_{LS}^*/\chi_{NS}^* = \chi_{CW}/\chi_P^* = C^*/(T - \theta)$ і $C^* = C/\chi_P$ є незалежним від температури значенням.

Підгонка експериментальних даних, представлених на рис. 4.3, за рівнянням (3), враховуючи отримані вище значення θ , дозволила отримати значення резонансного магнітного поля, а отже, g -фактори ($g_{LE(NE)} = 714,48 \cdot \nu / B_{res, LE(NE)}$) для ЛЕ (g_{LE}) і для НЕ (g_{NE}) для DLC плівок із 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. % Ge, які представлені в табл. 4.1.

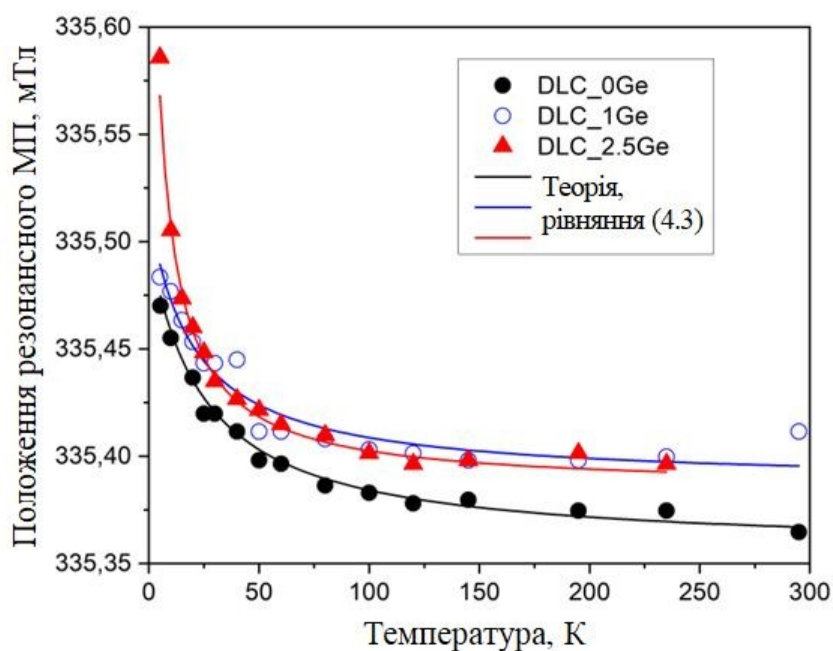


Рис. 4.3 – Температурна залежність положення резонансного магнітного поля одиночної лінії ЕПР у DLC-плівках з 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. % вмісту Ge.

Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – результати апроксимації рівнянням (4.3)

Значення $g_{NE} = 2,0027(3)$ у нелегованих DLC-плівках слід віднести до електронів на sp^3 орбіталі [221], що підтверджується тим фактом, що ширина лінії ЕПР за кімнатної температури становить $\sim 0,38$ мТл (< 1 мТл), що, як правило, спостерігається для вуглецю в sp^3 -гібридизованому стані [222 – 225]. Зсув значення g_{LE} до $2,0025(3)$ у DLC-плівках, легованих Ge, може бути пов'язаний зі зміною співвідношення sp^3/sp^2 від 2,05 у нелегованих до $\sim 0,8$ у легованих Ge плівках. Такий же зсув спостерігався авторами у [226] в UNCD/*a*-C:H плівках із співвідношенням $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ близько 64%.

Розрахункові значення g_{LE} , наведені в таблиці 4.1, близькі до тих, які автори у [227] спостерігали в мікро- та наноструктурованому магнітному вугледі, що складається із суміші вуглецевих зв'язків sp^2 та sp з основним внеском від sp C ($g = 2,0009(6) - 1,9996(6)$). Таким чином, ми можемо віднести LE до sp^2 або sp C-зв'язаних центрів.

Слід зазначити, що лінія ЕПР за кімнатної температури розширюється зі збільшенням вмісту Ge в DLC:Ge плівках. Можна припустити, що цей ефект може бути викликаний різною спіновою динамікою, яка прискорює релаксацію спінової системи при підвищенні температури [39], і швидкість релаксації збільшується із вмістом Ge. Це також може бути пов'язано з більшою спіновою делокалізацією через сильніший зв'язок нанокластерів sp^2 [39]. Крім того, спостережуване зменшення інтенсивності лінії ЕПР зі збільшенням вмісту Ge у DLC:Ge плівках може бути викликано релаксацією «скручених» зв'язків sp^2 [228].

На рис. 4.4 показана температурна залежність ширини лінії спектрів ЕПР, отримана в результаті моделювання спектрів із Лоренцевою формою лінії для DLC плівок з різним вмістом Ge. У нелегованій DLC плівці форма лінії ЕПР майже не залежить від температури, тоді як у DLC-плівках, легованих Ge, вона лінійно збільшується.

Подібна лінійна температурна залежність для ширини лінії ЕПР була спостережена в наноструктурованому графіті [229] і була пояснена релаксацією Коррінгі, яку можна описати як:

$$\Delta B_{pp} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} [JN(E_F)]^2 T = aT, \quad (4.4)$$

де a – стала Коррінґи, J – константа обмінного зв'язку між ЛЕ та НЕ, $N(E_F)$ – щільність станів ЛЕ на рівні енергії Фермі E_F .

Зіставляючи рівняння (4.4) з експериментальними даними, показаними на рис. 4.4, отримано значення сталої a для DLC плівок, легованих Ge, представлених у табл. 4.1. Виявлено, що значення a зростають разом із вмістом Ge в DLC:Ge плівках. Враховуючи, що внесок ЛЕ стає більшим із збільшенням вмісту Ge, можна припустити, що ефект збільшення значень сталої a може бути пов'язаний із більшою щільністю станів ЛЕ на рівні енергії Фермі, спричиненою легуванням Ge.

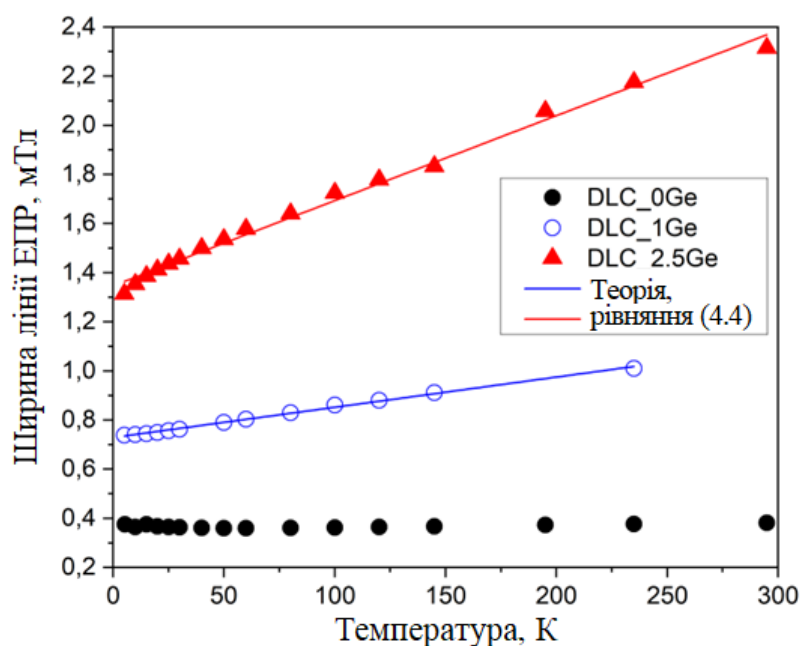


Рис. 4.4 – Температурна залежність ширини одиночної лінії ЕПР у DLC-плівках з 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. % вмісту Ge. Точками позначено експериментальні дані, суцільні лінії – результати підгонки за рівнянням (4.4)

Висновки до розділу 4

1. Виміряно спектри ЕПР у стаціонарному режимі безводневих тонких DLC-плівок товщиною 160 нм, легованих Ge, на підкладці SiO₂. Такі плівки вперше досліджені методом ЕПР в широкому діапазоні температур від 5 К до 295 К в діапазоні частот Х-діапазону. У досліджуваних зразках спостерігалася єдина лінія форми Лоренца за рахунок обмінної взаємодії локалізованих і нелокалізованих електронів.

2. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ge інтенсивність сигналу ЕПР стрімко спадає, тому були розглянуті властивості DLC-плівок із вмістом Ge у 0 ат. %, 1 ат. % і 2,5 ат. %.

3. Було виявлено, що температурна залежність спінової сприйнятливості відхиляється від закону Кюрі-Вейса при $T > 75-100$ К через внесок Паулі, спричинений електронами провідності. Отримані негативні значення температури Кюрі-Вейса означають, що низькотемпературне спінове впорядкування в DLC:Ge плівках є антиферомагнітним. Завдяки спостережуваному зменшенню абсолютних значень температури Кюрі-Вейса було розглянуто зменшення антиферомагнітних взаємодій локальних магнітних моментів зі збільшенням вмісту Ge в плівках.

4. З отриманого співвідношення Паулі-подібного внеску та залежного від температури внеску Кюрі-Вейса значень спінової сприйнятливості, виявлено, що внесок локалізованих електронів є значним для DLC плівок з 0 ат. % і 1 ат. % Ge, тоді як для DLC плівок з 2,5 ат. % вмісту Ge основний внесок вносять нелокалізовані електрони.

5. З температурної залежності значень резонансного магнітного поля були отримані значення g -фактора для локалізованих та нелокалізованих електронів. Зроблено висновок, що локалізовані електрони пов'язані з sp^2 або sp вуглецевими центрами, а нелокалізовані відповідають електронам на sp^3 орбіталі.

6. Виявлено кореляцію між співвідношенням sp^3/sp^2 і зсувом g_{NE} в бік нижчих значень при допуванні Ge. Ширина лінії спектру ЕПР майже не залежала

від температури для нелегованої DLC-плівки, а в DLC-плівках, легованих Ge, вона зменшувалася лінійно. Таким чином, наведено релаксаційну модель Коррінгі для температурної залежності ширини лінії ЕПР. Збільшення значень константи Коррінгі може бути пов'язане з більшою щільністю станів локалізованих електронів на рівні енергії Фермі, спричиненою Ge-легуванням DLC плівок.

РОЗДІЛ 5

ПРИРОДА ЕЛЕКТРИЧНО-ДЕТЕКТОВАНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ В МОНОКРИСТАЛАХ 6H-SiC З ВИСОКИМ ВМІСТОМ АЗОТУ

5.1. Вступ

У даному розділі розглядається 6H політип, який серед інших політипів SiC виділяється стабільністю, широкою забороненою зоною, високою теплопровідністю, механічною міцністю та оптичними властивостями, що зумовлює його широке застосування в багатьох галузях [230 – 234].

Основною неконтрольованою домішкою n-типу в усіх політипах SiC є азот (N). Напівпровідникові пластини (підкладинки) 6H-SiC із високим ступенем легування азотом необхідні для виготовлення потужних (діодів Шотткі, MOSFET), високочастотних пристроїв і підсилювачів радіочастот. Крім того, нещодавно в роботі [235] було повідомлено, що неоднорідність питомого опору у вирощених кристалах SiC значно зменшується, коли кристал SiC сильно легований N, що дозволяє отримати гомогенно леговані азотом кристали SiC з однорідними питомими електричними опорами.

Відповідно до [236], однією з основних проблем використання N-вакансійних центрів у SiC у квантових розрахунках і сенсорних системах є контроль вмісту парамагнітних донорів N і спінових зв'язків, що призводить до втрати когерентних властивостей таких центрів. Оскільки донори N в SiC мають невеликі рівні забороненої зони, їхні хвильові функції сильно делокалізовані, а неспарені донорні електрони можуть бути делокалізовані на атомах C і Si. Крім того, політип і місце донорної домішки в ґратці SiC впливають на співвідношення ступеня делокалізації. Таким чином, вивчення зв'язку між магнітними та електричними властивостями донорів азоту в матеріалі з низьким питомим опором, такому як 6H-SiC, є дуже важливим як для виготовлення електронних, так і для квантових пристроїв.

Для досліджень магнітних та електричних властивостей сильно легованих азотом монокристалів 6H-SiC у даній роботі використовувалися методи ЕПР та ЕДМР. Хоча дані ЕДМР для SiC були широко вивчені в МОП-транзисторах на основі 4H-SiC [237 – 239], транзисторах [240 – 242], вакансіях Si, дефектах розділу [243, 244], ненасичених зв'язках C [245, 246], індукованих випромінюванням дефектах, які виникають у 4H-SiC/SiO₂, проте поки залишаються відсутніми дані ЕДМР про спінові дефекти в об'ємних кристалах SiC [247].

Нещодавно в роботі [28] було повідомлено про перше спостереження сигналу ЕДМР в монокристалах 15R-SiC з некомпенсованою концентрацією донора N приблизно $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при низьких температурах. Виникнення сигналу ЕДМР було пов'язано з донорами азоту, пов'язаними з обмінною взаємодією, і пояснено процесом спин-стрибків і механізмом підвищення температури, викликаним ЕПР.

У [29] висвітлюється ЕДМР дослідження кристалічного 4H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Використання X-діапазону ($\sim 9 \text{ ГГц}$) дозволило авторам зробити висновок, що механізм індукованого ЕПР підвищення температури призводить до появи низькотемпературного сигналу ЕДМР.

У той же час попередні температурно-залежні ЕПР-дослідження в X-діапазоні кристалів 6H-SiC з некомпенсованими N-донорами, концентрація яких перевищує 10^{19} см^{-3} , виявили принаймні два сигнали, які перекриваються, при низьких температурах: один сигнал був пов'язаний з обмінним зв'язком локалізованих і нелокалізованих електронів, а інший – умовно віднесений до обмінного зв'язку між локалізованими донорами N, які стають у гексагональні (h) та кубічні (k) позиції [30].

Оскільки параметри спінового Гамільтоніана для спостережуваного сигналу ЕДМР у [29] не були представлені, зв'язок із спостережуваними спектрами ЕПР та ЕДМР не був встановлений, і, як наслідок, природа сигналу ЕДМР,

відповідального за електричні властивості монокристалів 6H-SiC з високим вмістом азоту, залишається невідомою.

У цій роботі, використовуючи багаточастотну ЕПР та ЕДМР спектроскопію, зроблено спробу з'ясувати природу спін-пов'язаних явищ і вплив азотного легування на електричні та магнітні властивості монокристалів 6H-SiC.

5.2. Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження були монокристали 6H-SiC n-типу з некомпенсованою концентрацією донорів N ($N_d - N_a$) $\approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ розміром $4,5 \text{ мм} \times 2 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мм}$ та ($N_d - N_a$) $\approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ розміром $6 \text{ мм} \times 2,1 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мм}$ (концентрацію визначено ефектом Холла при кімнатній температурі). Дані монокристали були вирощені модифікованим методом Лелі [183] з використанням полікристалічного SiC як вихідного матеріалу зі швидкістю росту 1,2 мм/год на поверхні [0001] Si при 2200 – 2400 °C й тиску Ar 30 – 50 мбар.

На рис. 5.1 зображено кристалічну структуру 6H-SiC, що має дві нееквівалентні квазікубічні позиції («k1» і «k2») й одну гексагональну («h»). Донори N заміщують ці нееквівалентні позиції з глибокими рівнями енергії в забороненій зоні 6H-SiC: 81 меВ для заміни позиції «h» (N_h), 137,6 меВ для заміни «k1» (N_{k1}) і 142,4 меВ для заміни позиції «k2» (N_{k2}) [248].

Спектри стаціонарного ЕПР у X-діапазоні ($\nu \sim 9,4 \text{ ГГц}$) в монокристалах 6H-SiC було виміряно за допомогою спектрометра Bruker ELEXSYS E580, оснащеного циліндричною порожниною Bruker ER 4122 SHQE SuperX High-Q TE₀₁₁ та гелієвим кріостатом ER 4112HV з можливістю зміни температури. Були використані наступні параметри: рівень мікрохвильової (МВт) потужності – 0,4743 мВт, частота модуляції – 100 кГц, амплітуда модуляції – 0,1 мТл, час конверсії – 70 мс, спектральна роздільна здатність – 2048 точок. Зразки закріплювались на стрижні з плавленого кварцу діаметром 4 мм. Як еталонний зразок використовувався вільний радикал 1,1-дифеніл-2-пікрилгідрозил ($g = 2,0036$).

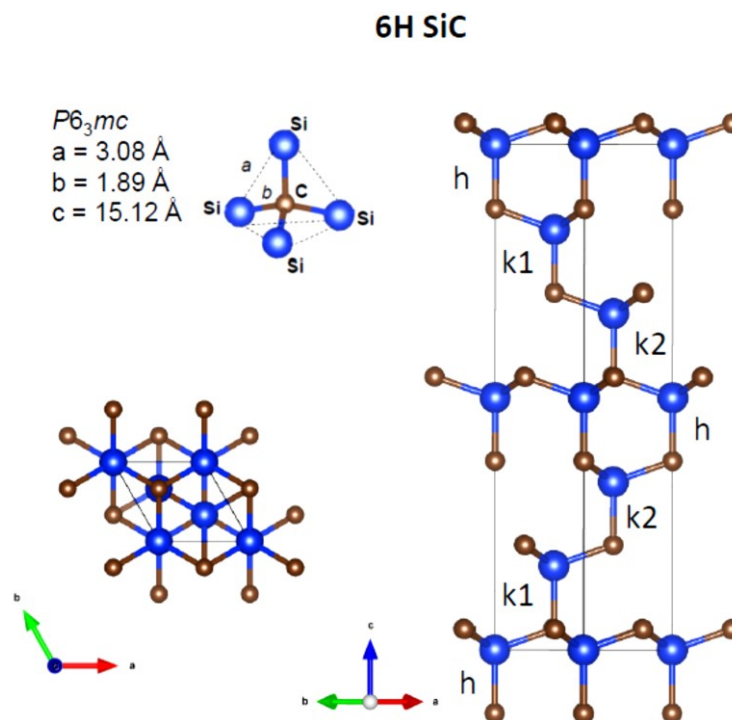


Рисунок 5.1 – Кристалічна структура 6H-SiC, намальована з використанням даних з [249] у програмі VESTA 3.5.2 [250]. $\vec{c} \parallel [0001]$

Сpektри високочастотного ЕПР (від 100 ГГц до 395,12 ГГц) та ЕДМР (100 ГГц) було виміряно на спектрометрі THz FraScan Spectrometer (CEITEC BUT, Брно, Чеська Республіка) [251, 252] і двох різних джерел НВЧ (та набір пасивних помножувачів частоти ($\times 3$) для 395,12 ГГц) з використанням надпровідного безкріогенного магніту, Cryogenic Ltd, Великобританія.

Високочастотні спектри ЕПР вимірювались із наступними параметрами: швидкість розгортки магнітного поля – 0,1 – 0,18 мТл/с; стала часу – 30 мс; частота модуляції – 2,8 – 4,3 кГц; амплітуда модуляції – 0,24 – 0,4 мТл; рівень потужності НВЧ – $\sim 1 - 2$ мВт.

Високочастотні спектри ЕДМР були записані з використанням схеми детектування з [253] з такими параметрами: швидкість розгортки магнітного поля – 0,1 мТл/с; стала часу – 30 мс; амплітуда модуляції магнітного поля – 0,24 – 0,5 мТл; частота модуляції магнітного поля – 734 Гц; напруга зміщення – +4,88 В; рівень потужності НВЧ – ~ 125 мВт. Для вимірювань ЕДМР зразок було приведено в контакт з фарбою на основі Ag на скляній підкладці з контактними

прокладками з Au. Як еталонний зразок для високочастотного ЕПР було використано Cr^{3+} в MgO з $g = 1,9797$.

Для моделювання спектрів ЕПР було використано функцію «rerreg» інструментів Easyspin 5.2.36 [175], використовуючи спіновий гамільтоніан (виражений в одиницях кутової частоти):

$$\hat{H} = \frac{\mu_B \vec{B} \hat{g} \vec{S}}{\hbar} - \frac{g_N \mu_{NB}}{\hbar} \vec{B} \vec{I} + \sum_i \vec{S} \hat{A}_i \vec{I}_i + \vec{I} \hat{P} \vec{I} \quad (5.1)$$

де μ_B – магнетон Бора;

$\vec{B} = (0, 0, B_z)$ – зовнішнє прикладене магнітне поле, B_0 – положення резонансного магнітного поля;

\hat{g} – g-тензор електрона;

\vec{S} – оператор спіну електрона;

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – зведена стала Планка;

g_N – ядерний g-фактор;

μ_n – ядерний магнетон;

\vec{I}_i – оператор ядерного спіну i -го ядра;

\hat{A}_i – тензор надтонкої взаємодії i -го ядра;

\hat{Q} – тензор ядерної квадрупольної взаємодії.

У випадку осьової симетрії g-тензора $g_1 = g_{\parallel}$, $g_2 = g_3 = g_{\perp}$ та $A_{\parallel} = a_l + 2b_l$, $A_{\perp} = a_l - b_l$ (a_l – константа надтонкої ізотропної взаємодії l -го атома, b_l – константа надтонкої анізотропної взаємодії l -го атома).

Для парамагнітного центру, що має $S = 1/2$ і $I = 0$, слід враховувати перший і другий доданки рівняння (5.1) і в такому випадку спостерігається лише одна лінія в спектрі ЕПР. Для парамагнітного центру, що має $S = 1/2$ і $I = 1$, слід розглядати усі члени рівняння (5.1), і тоді в спектрі ЕПР виявляється триплет ($2I + 1 = 3$ лінії).

5.3. Експериментальні результати

5.3.1. Аналіз даних, отриманих методом ЕПР у широкому температурному інтервалі

На рис. 5.2 представлено типовий спектр ЕПР, виміряний у Х-діапазоні ($\nu \sim 9,4$ ГГц), записаний у монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 5$ К. У центральній частині спектру ЕПР наявні два сигнали, що перекриваються, позначені на рисунку як S-лінія та S1-лінія з $S = 1/2$ та $I = 0$. Про виявлення цих ліній для монокристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a)$ у діапазоні від $1 \cdot 10^{19}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ раніше повідомлялося в роботі [30]. Температурна поведінка S-лінії відповідає тим, що отримані для сигналу спінового резонансу електронів провідності (ЕП) в [30]. Крім того, у спектрі видно триплет малої інтенсивності (з набагато нижчою спіною концентрацією, ніж центральні сигнали), що виникає від донорів N_{k2} ($S = 1/2, I = 1$). Про подібний триплет повідомлялося в роботі [254]. Донори N_h та N_{k1} (із меншими рівнями енергії в забороненій зоні, ніж N_{k2}) у цих зразках іонізовані, отже, спектри ЕПР з цих центрів не спостерігалися.

У зразках монокристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, лише сигнали S-лінії та S1-лінії спостерігалися в спектрах ЕПР при $T = 5$ К, сигналів від N_{k2} донорів не було. Згідно з джерелом [253], для вирішення питання сигналів, що перекриваються, був використаний багаточастотний ЕПР. На рис. 5.3 показано експериментальні та змодельовані спектри ЕПР в монокристалах 6H-SiC з $(N_D - N_A) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на різних частотах НВЧ у двох орієнтаціях магнітного поля.

За допомогою застосування високих частот НВЧ, стало можливим розрізнити параметри спінового Гамільтоніана для S-лінії та S1-лінії. При такій високій концентрації N вільні електрони, які іонізуються від донорів N на позиціях «h» і «k1» у 6H-SiC, можуть екранувати локалізовані електрони N_{k2} і, таким чином, призводити до іонізації глибших донорів N_{k2} [255].

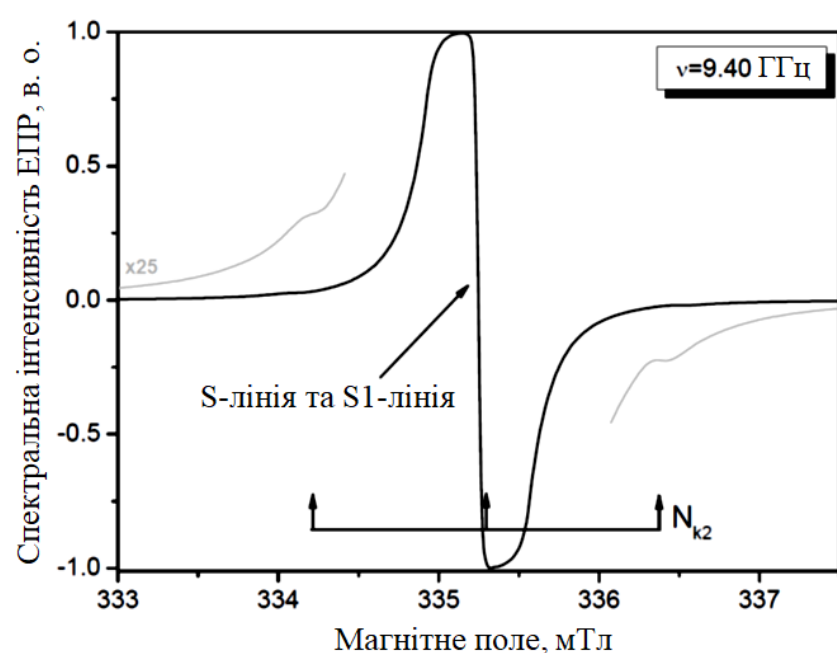


Рисунок 5.2 – Спектр ЕПР в Х-діапазоні, виміряний в монокристалах 6Н-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 5 \text{ К}$ і $\vec{B} \parallel \vec{c}$

Таблиця 5.1 підсумовує параметри спінового гамільтоніана спостережуваних парамагнітних центрів. Видно, що константи надтонкого зв'язку для центру N_{k2} дещо нижчі, ніж константи, знайдені раніше в монокристалах 6Н-SiC з $(N_d - N_a) \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [254]. Цей ефект можна пояснити можливим відхиленням від стехіометрії Si/C в монокристалах 6Н-SiC з високим вмістом азоту.

Враховуючи отримані значення g -фактора для S-лінії, цей парамагнітний центр слід віднести до обмінного зв'язку ЕП та N_{k2} . Різницю в параметрах спінового Гамільтоніана для S-лінії при $T = 5 \text{ К}$ у цій роботі з отриманих для сигналу від ЕП в Х-діапазоні в роботі [30] можна пояснити тим, що багаточастотний ЕПР дозволив більш точно встановити параметри спінового гамільтоніана.

Лінія S1 спостерігається при $T < 25 \text{ К}$ [20] і має $g_{\perp} = 2,0030(2)$, що збігається зі значенням g_{\perp} для N_{k2} , а $g_{\parallel} = 2.0040(2)$, що відповідає значенню g_{\parallel} для N_{k1} . Отже, можна зробити висновок, що S1-лінія має бути пов'язана з обмінним спіновим зв'язком локалізованих донорів N_{k1} і N_{k2} у сильнолегованому азотом 6Н-SiC.

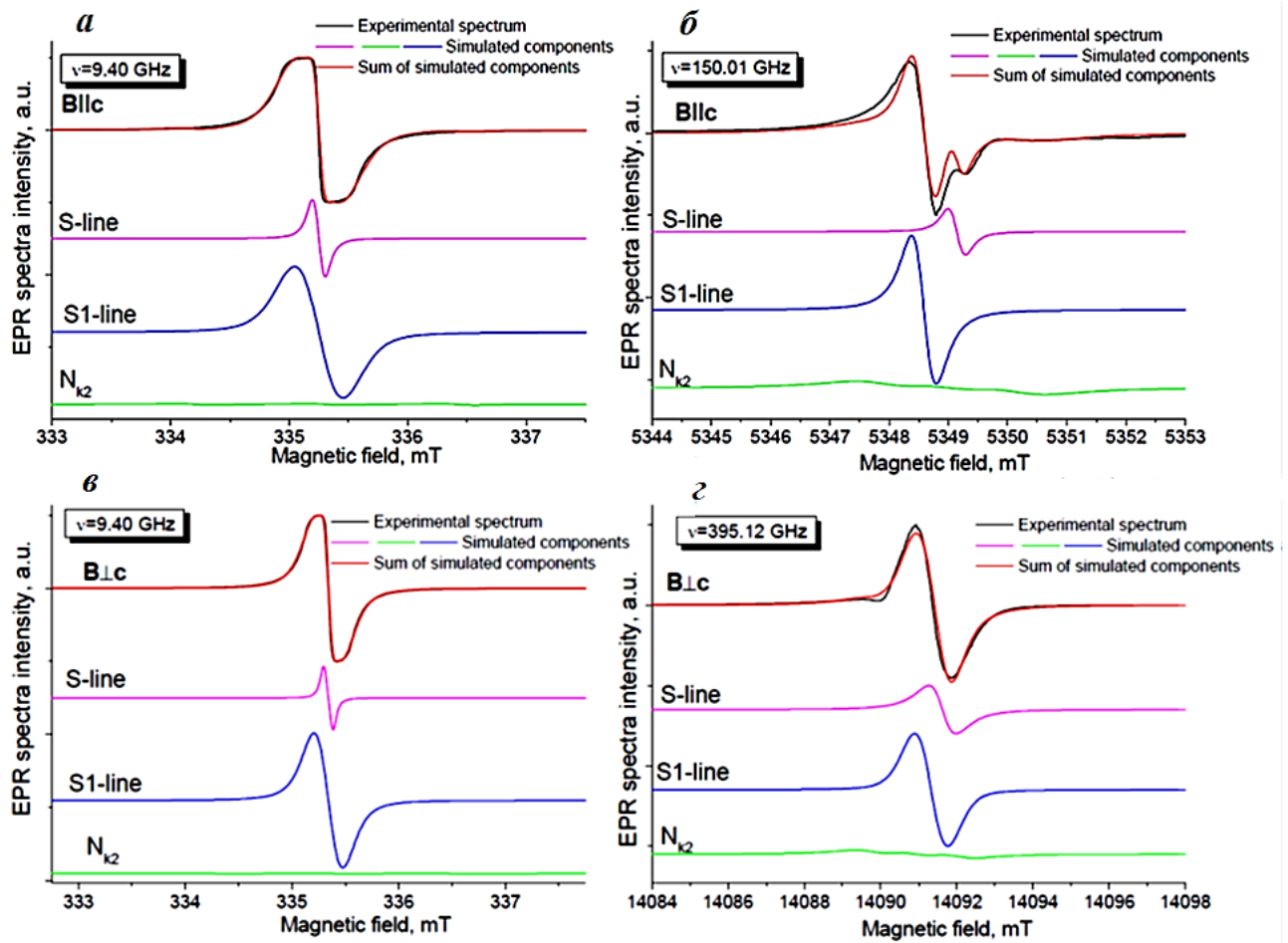


Рисунок 5.3 – Спектри ЕПР, записані в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на частоті: $a - \nu = 9,40 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \parallel \vec{c}$, $б - \nu = 150,01 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \parallel \vec{c}$, $в - \nu = 9,40 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$, $г - \nu = 395,12 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$. $T = 5 \text{ K}$. Чорні суцільні лінії представляють експериментальні спектри. Рожеві, сині та зелені суцільні лінії є змодельованими спектральними компонентами за допомогою рівняння (5.1), а червоні суцільні лінії показують суму змодельованих спектральних компонентів

Зроблені вище висновки підтверджуються також тим, що температурний інтервал появи S-лінії ($T < 150 \text{ K}$) відповідає температурному інтервалу переходів електронів із домішкових рівнів у зону провідності в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 1 \cdot 10^{19} - 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [160] (при $T > 150 \text{ K}$ добротність резонатора занадто низька, щоб налаштувати автоматичне регулювання частоти (АРЧ) і записати спектр ЕПР для S-лінії). У той же час температурний діапазон появи S1-лінії ($T < 25 \text{ K}$)

збігається з діапазоном процесу стрибків електронів через домішкові атоми N у D^0 -смугах, які відбуваються в 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 1 \cdot 10^{19} - 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [160].

Таблиця 5.1 – Параметри спінового гамільтоніана для парамагнітних центрів у монокристалах 6H-SiC з високим вмістом азоту при $T = 5 \text{ К}$ разом з літературними даними

Парамагнітний центр	$(N_d - N_a), \text{ см}^{-3}$	Діапазон температур	g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{\perp}, \text{ мТл}$	$A_{\parallel}, \text{ мТл}$	Посилання
N_{k2}	$8 \cdot 10^{18}$	$T < 25 \text{ К}$	2,0030(2)	2,0037(2)	1.11	1.11	Ця робота
N_{k2}	$1 \cdot 10^{17}$	$T < 80 \text{ К}$	2,0030(3)	2,0037(3)	1.19	1.19	[254]
N_{k1}	$1 \cdot 10^{17}$	$T < 80 \text{ К}$	2,0026(3)	2,0040(3)	1.2	1.2	[254]
S-лінія	$8 \cdot 10^{18}$	$T < 150 \text{ К}$	2,0029(2)	2,0038(2)	-	-	Ця робота
сигнал від ЕП	$1 \cdot 10^{19} \div 4 \cdot 10^{19}$	$T < 150 \text{ К}$	2,0034(3)	2,0047(3)	-	-	[30]
S1-лінія	$8 \cdot 10^{18}$	$T < 25 \text{ К}$	2,0030(2)	2,0040(2)	-	-	Ця робота
S1-лінія	$5 \cdot 10^{18} \div 4 \cdot 10^{19}$	$T < 25 \text{ К}$	2,0031(3)	2,0045(3)	-	-	[30, 256]

5.3.2. Аналіз даних, отриманих методом ЕДМР

У високочастотних спектрах ЕДМР монокристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T < 10 \text{ К}$ спостерігалась одиночна лінія. Температурна поведінка (рис. 5.4), залежність від потужності (рис. 5.5) та залежність від струму (рис. 5.6) цього сигналу ЕДМР відповідають тим, що були раніше зареєстровані для 15R-SiC з $(N_d - N_a) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у роботі [28], 4H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ у роботі [29].

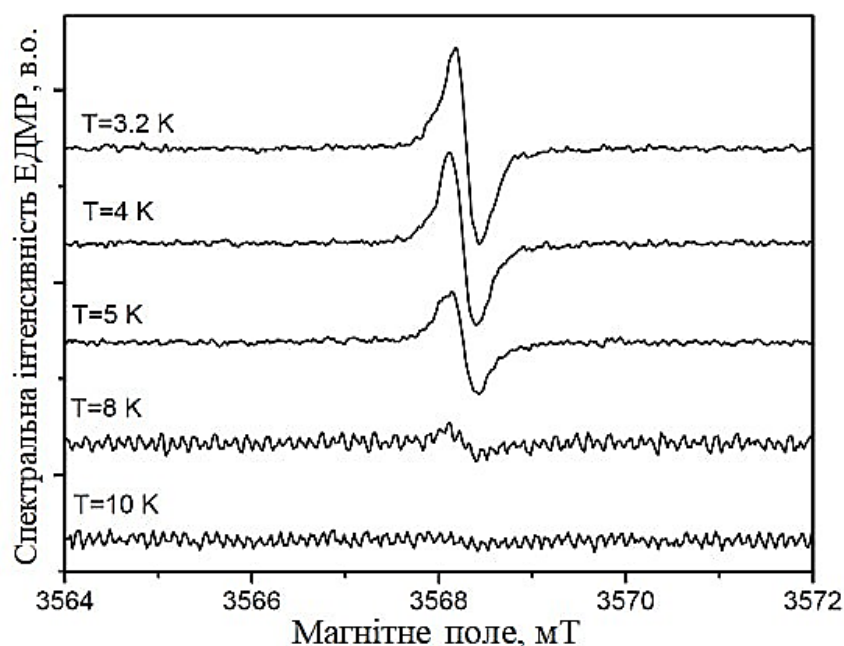


Рисунок 5.4 – Температурна поведінка сигналу ЕДМР, виміряного в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $\nu = 100,03 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$

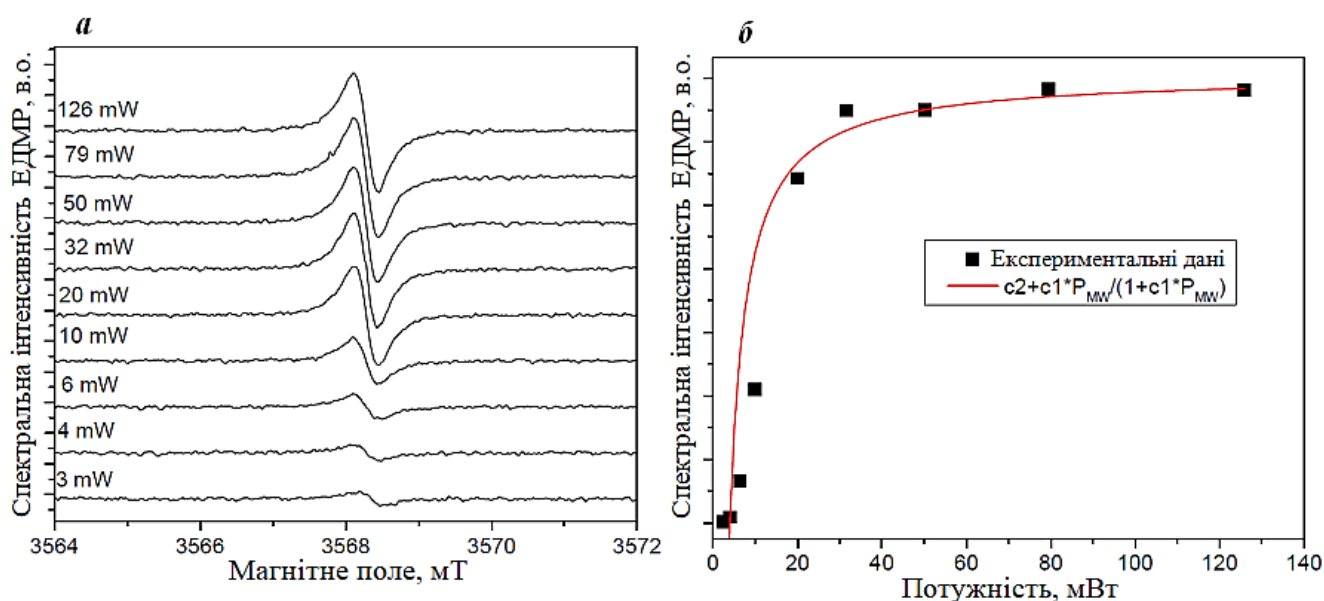


Рисунок 5.5 – Залежність від потужності сигналу ЕДМР, виміряна в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $\nu = 100,03 \text{ ГГц}$, $T = 5 \text{ К}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$. Точки – експериментальні дані, суцільна червона лінія – підгонка згідно рівняння:

$$I_{EDMR} = c_2 + \frac{c_1 P_{MW}}{(1 + c_1 P_{MW})}, \text{ де } P_{MW} - \text{рівень мікрохвильової потужності, } c_1, c_2 - \text{параметри підгонки}$$

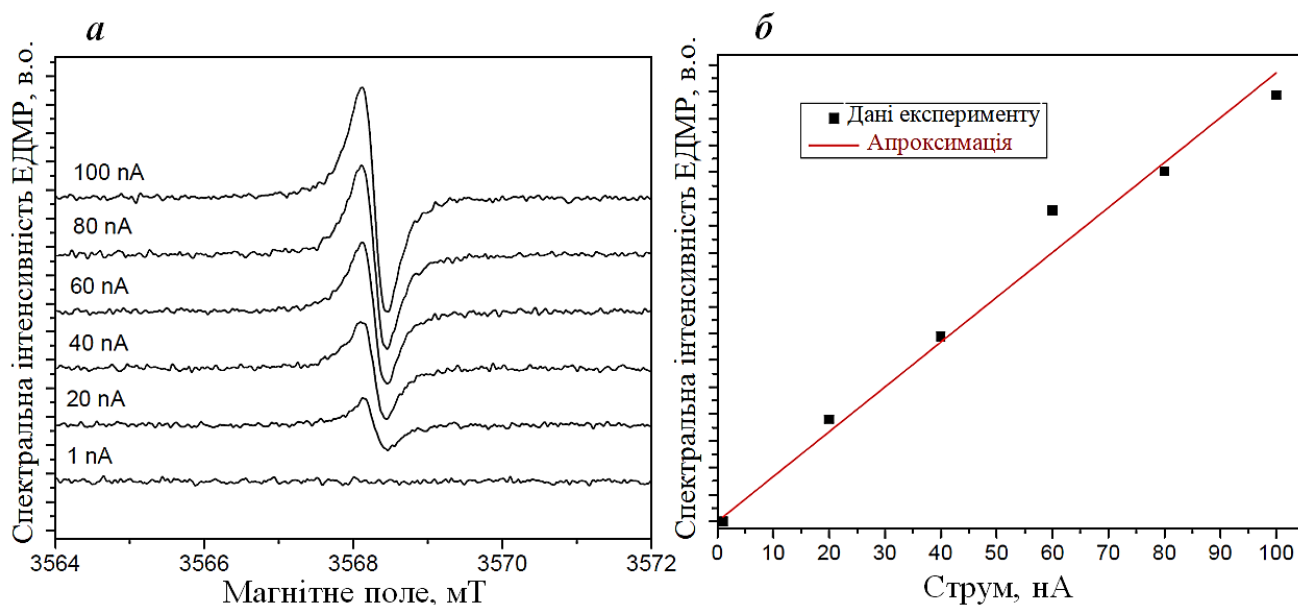


Рисунок 5.6 – Залежність від струму сигналу ЕДМР, виміряного в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ від 100 нА (4,745 В) до 1 нА (0,15 В). $\nu = 100,03 \text{ ГГц}$, $T = 5 \text{ К}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$. Точки – експериментальні дані, суцільна червона лінія – апроксимація лінійною функцією

На рис. 5.7 показано порівняння високочастотних спектрів ЕПР та ЕДМР, записаних при $T = 5 \text{ К}$ в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на частоті $\nu = 100,03 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$. Можна побачити, що положення резонансного поля однієї лінії ЕДМР відповідає S1-лінії, виявленій у спектрі ЕПР. Цей факт узгоджується з раніше опублікованими результатами для монокристалів 15R-SiC з $(N_d - N_a) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, де лінія ЕДМР також була пов'язана з обмінною взаємодією між ідентичними донорами N_{kl} [28].

Крім того, згідно з джерелом [29], стрибова провідність є домінуючим процесом переносу заряду при низьких температурах у кристалах SiC з $(N_d - N_a)$ з 10^{18} до 10^{19} см^{-3} . У 6H-SiC, що має $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, рівень Фермі лежить поблизу енергетичного рівня N у вузлах квазікубічної решітки, і, таким чином, стрибок має відбуватися лише між донорами квазікубічних вузлів.

На відміну від роботи [29], де як інтенсивна лінія ЕДМР, так і лінія донорів N спостерігалися в спектрі ЕДМР для 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, у даній

роботі спостерігається лише одна лінія ЕДМР у зразках, що можна пояснити вищим вмістом донорів N у досліджуваних зразках.

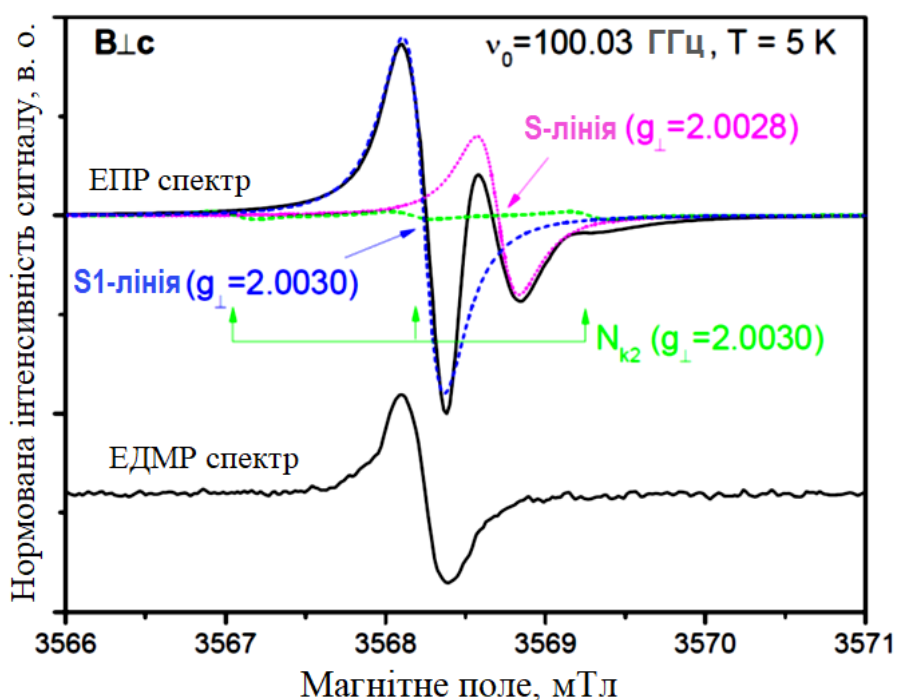


Рисунок 5.7 – Спектри ЕПР та ЕДМР, записані в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на частоті $\nu = 100,03 \text{ ГГц}$, $\vec{B} \perp \vec{c}$ за температури $T = 5 \text{ К}$. Чорні суцільні лінії представляють експериментальні спектри. Рожеві, сині та зелені суцільні лінії є змодельованими спектральними компонентами за допомогою рівняння (5.1). Спектральну інтенсивність нормовано до максимального значення

Таким чином, можна зробити висновок, що спостерігається той самий сигнал ЕДМР, який був раніше виявлений у 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [29], де його появу було пояснено, базуючись на наступному мікроскопічному процесі (проілюстровано на рис. 5.8): під час резонансу спінова система поглинає енергію мікрохвильового випромінювання, що призводить до змін у розподілі спінових станів. Через спин-граткові взаємодії ця енергія передається гратці, викликаючи локальне підвищення температури. У режимі стрибкоподібної провідності із змінною дальністю стрибків (англ. variable-range hopping – VRH)

електропровідність матеріалу залежить від температури, тому такий нагрів полегшує додаткові стрибки носіїв заряду. Таким чином, механізм ЕДМР у досліджуваних зразках пов'язаний із зміною ймовірності електронних переходів, спричиненою як нагрівом, так і резонансними спін-залежними процесами.

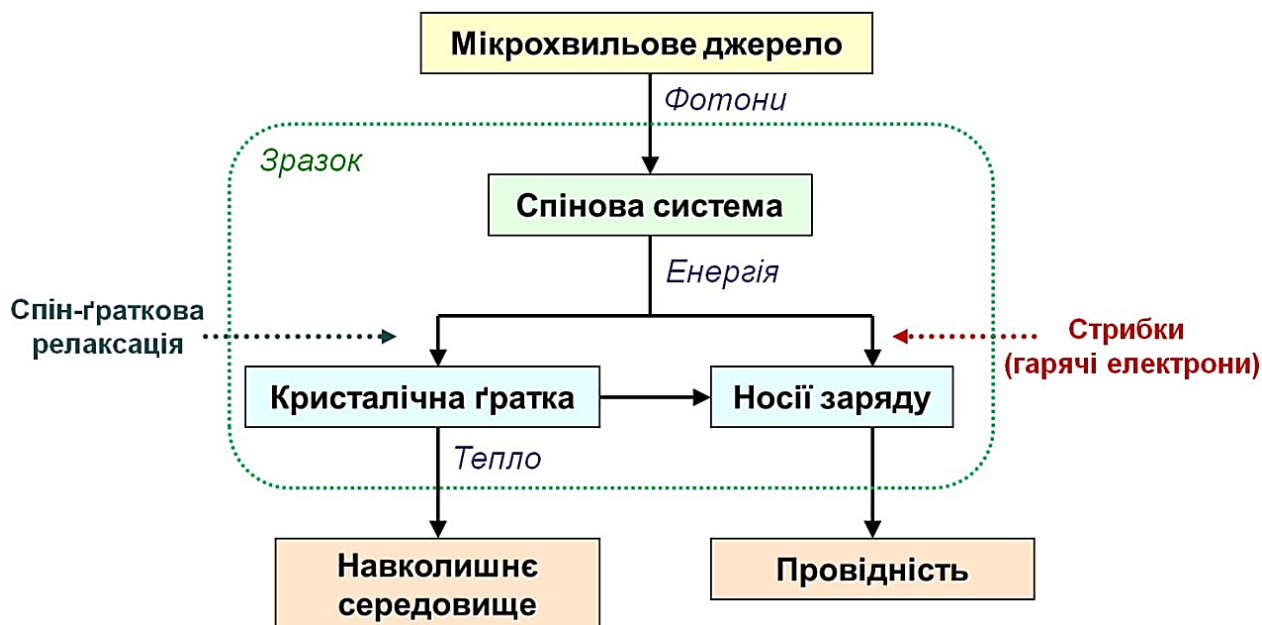


Рисунок 5.8 – Механізм, відповідальний за появу сигналу S-лінії у спектрі ЕДМР в режимі VRH в 15R SiC, що має $(N_d - N_a) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (адаптовано з джерела [29])

У [29] було запропоновано, що механізм ЕДМР змінюється залежно від концентрації донорів азоту в SiC. Для сигналів ЕДМР, спричинених спін-залежним донорно-акцепторним механізмом рекомбінації, $(N_d - N_a)$ має лежати в межах від $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Сигнал ЕДМР, викликаний стрибковою провідністю внаслідок підвищення температури, викликаного ЕПР, виникає, коли $(N_d - N_a)$ лежить у межах від $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Зразки з $(N_d - N_a) \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ не повинні виявляти сигнали ЕДМР, оскільки ця концентрація є занадто великою для спін-залежного механізму рекомбінації (швидкість рекомбінації занадто висока порівняно зі швидкістю ЕПР) і є занадто низькою для стрибкової провідності (середня відстань між N донорами є занадто великою) [29]. Для

концентрацій ($N_d - N_a$), вищих за критичне значення концентрації донорів для переходу напівпровідник-метал, появу сигналу ЕДМР слід пов'язувати з механізмом спин-залежного розсіювання на нейтральних домішках [257]. Таким чином, перехід напівпровідник-метал розділяє область між індукованим ЕПР і спин-залежним стрибком.

Відповідно до критерію Мотта перехід напівпровідник-метал відбувається, коли $N_c^{1/3} \cdot a_B \approx 0,3$ (N_c – критична концентрація донорів, a_B – радіус Бора). Сигналів ЕДМР в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що близько до $N_{\text{crit}} \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для 6H-SiC ($a_B \approx 7,2 \text{ \AA}$), не було виявлено. Отже, можна зробити висновок, що коли значення $(N_d - N_a)$ близьке до N_{crit} , воно все ще є занадто низьким для виникнення спин-залежного механізму розсіювання й у той же час – занадто високим для появи процесу стрибків, викликаного ЕПР, і сигнал ЕДМР у 6H-SiC не може бути виявлений.

Той факт, що сигнали ЕДМР в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ не спостерігаються, також пов'язаний із нижчою провідністю цих зразків, що перешкоджає виявленню сигналу ЕДМР. У роботі [29] повідомлялося, що в кристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ питомий опір підвищувався під впливом НВЧ-опромінення, і це пояснювалося тим, що коли концентрація N вища за N_{crit} , донорні стани делокалізовані, а транспорт заряду – смуговий. Коли застосовується НВЧ-опромінення, рухливість електронів провідності зменшується, що призводить до підвищення питомого опору. Крім того, такий самий ефект спостерігався в кристалах 4H-SiC з $(N_d - N_a) > N_{\text{crit}}$ [28].

Слід також зазначити, що S-лінія характеризується чисто Лоренцевою формою лінії, тоді як S1-лінія описується формою лінії Фойгта як у спектрах ЕПР, так і в ЕДМР. Це узгоджується з формою лінії сигналу ЕДМР, що спостерігається для монокристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [29], яка мала форму лінії частково Гаусову через неоднорідне розширення та частково форму лінії Лоренца через однорідні внески від обмінної взаємодії.

Висновки до розділу 5

1. Розглянуто важливість вивчення зв'язку між магнітними та електричними властивостями донорів азоту в матеріалі з низьким питомим опором, такому як 6H-SiC.

2. Досліджено монокристали 6H-SiC n-типу, вирощені модифікованим методом Лелі, з концентраціями некомпенсованих донорів азота $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ за допомогою багаточастотних методів ЕПР та ЕДМР при $T = 5 \text{ К}$.

3. Виявлено, що в ЕПР спектрах кристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ спостерігаються три парамагнітні центри. Спостерігається триплет малої інтенсивності, що виникає від N донорів, які знаходяться в позиціях «k2» (N_{k2}) й мають $S = 1/2$, $I = 1$ та параметри спінового гамільтоніана: $g_{\perp} = 2,0030(2)$, $g_{\parallel} = 2,0037(2)$, $A_{\perp} = A_{\parallel} = 1,11 \text{ мТл}$. Незначне зниження констант надтонкої взаємодії для центру N_{k2} порівняно з тими, що були раніше виявлені в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$: $A_{\perp} = A_{\parallel} = 1,19 \text{ мТл}$ – пояснюється можливим відхиленням від стехіометрії Si/C у монокристалах 6H-SiC із високим вмістом азоту.

4. У спектрах ЕПР кристалів 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ було спостережено інтенсивний сигнал форми Лоренца, позначеної як S-лінія, що має $S = 1/2$, $I = 0$ і $g_{\perp} = 2,0029(2)$, $g_{\parallel} = 2,0038(2)$, при $T < 150 \text{ К}$. Враховуючи опубліковані раніше дані, ця S-лінія пояснюється обмінною взаємодією електронів провідності та N_{k2} . Інший інтенсивний сигнал форми Фойгта, позначений як S1-лінія, що характеризується $S = 1/2$, $I = 0$ і $g_{\perp} = 2,0030(2)$, $g_{\parallel} = 2,0040(2)$, був виявлений при $T < 25 \text{ К}$ в спектрах ЕПР. На основі параметрів спінового гамільтоніана цей парамагнітний центр було приписано обмінній спіновій взаємодії локалізованих донорів N_{k1} і N_{k2} .

5. Виявлено, що в монокристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ спектр ЕПР складається з S-лінії та S1-лінії, і триплетної лінії від донорного стану N_{k2} не спостерігається через ефект екранування вільних електронів, який виникає внаслідок іонізації електронів з неглибоких донорних рівнів N_h та N_{k1} .

6. Було виявлено одну лінію у спектрі ЕДМР, вимірюваному в кристалах 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, обумовлену обмінною спіноювою взаємодією між локалізованими донорами N_{k1} і N_{k2} . Поява цього сигналу ЕДМР пов'язана з посиленням стрибкової провідності внаслідок ефекту підвищення температури, що спричиняється ЕПР. Цей механізм можна охарактеризувати наступним чином: в умовах резонансу спінова система поглинає НВЧ енергію, а потім завдяки процесам релаксації ця НВЧ енергія передається оточуючому середовищу. Таким чином, в умовах резонансу кристал нагрівається.

7. Визначено, що концентрація $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у монокристалах 6H-SiC є високою для ЕПР-індукованого стрибкоподібного процесу та низькою для спин-залежного механізму розсіювання, що підтверджується відсутністю сигналу для ЕДМР від S-лінії.

ВИСНОВКИ

1. Вперше встановлено механізми спінового обміну між локалізованими та делокалізованими електронами у 4H-SiC. Досліджено магнітні та електричні властивості монокристалів 4H-SiC з різними концентраціями донорів ($1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), вирощених сублімаційним сендвіч методом й модифікованим методом Лелі. Дослідження проведено методами ЕПР у Х-діапазоні та мікрохвильових резонаторних збурень у широкому температурному діапазоні. Встановлено, що температурна залежність мікрохвильової провідності визначається розсіюванням електронів провідності на іонізованих донорах при високих температурах ($N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), термоактивацією густини носіїв у зоні провідності ($\epsilon_1 = 40 \text{ меВ}$ для $N_d - N_a \approx 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 120 меВ для $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), а також процесами стрибкової провідності між нейтральними та зарядженими донорами ($\epsilon_3 = 5 \text{ меВ}$ для $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

2. У спектрах ЕПР монокристалів 4H-SiC при високих температурах виявлено S-лінію ($S = 1/2$) дайсонівської форми, що свідчить про обмінний зв'язок між локалізованими та нелокалізованими електронами. У зразках з $N_d - N_a \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ локалізовані центри пов'язані з донорами N_b , а при $N_d - N_a \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — з донорами N_k . Аналіз ширини цієї лінії дозволив визначити розщеплення між основним $1S(A_1)$ і збудженим $1S(E)$ рівнями енергії, що становить $57-65 \text{ меВ}$ і відповідає долинно-орбітальному розщепленню донорів N_k у 4H-SiC.

3. Вперше проведено комплексне дослідження впливу домішки германію на електронні та магнітні властивості безводневих алмазоподібних вуглецевих тонких плівок за допомогою методу ЕПР в діапазоні частот Х-діапазону в широкому діапазоні температур від 5 К до 295 К . Спектри ЕПР містили єдину Лоренцівську лінію, зумовлену обмінною взаємодією локалізованих і нелокалізованих електронів. Основні властивості плівок аналізувалися для концентрацій Ge у 0 ат. \% , 1 ат. \% і $2,5 \text{ ат. \%}$ — виявлено, що зі збільшенням вмісту Ge інтенсивність сигналу ЕПР суттєво зменшується.

4. Встановлено, що температурна залежність спінової сприйнятливості досліджуваних DLC-плівок демонструє відхилення від закону Кюри-Вейса при $T > 75\text{--}100$ К через внесок Паулі від електронів провідності, а спостережуване антиферромагнітне впорядкування слабшає зі збільшенням вмісту Ge. Виявлено кореляцію між співвідношенням sp^3/sp^2 і зміщенням g-фактора нелокалізованих електронів, що свідчить про вплив Ge на електронну структуру. Отримані значення g-фактора вказують, що локалізовані електрони пов'язані з sp^2 або sp -центрами, а нелокалізовані – з sp^3 . Ширина лінії ЕПР нелегованих DLC-плівок майже не залежала від температури, тоді як у легованих Ge зменшувалася лінійно відповідно до релаксаційної моделі Коррінгі, що свідчить про зростання щільності станів локалізованих електронів на рівні енергії Фермі при Ge-легуванні.

5. Вперше проведено аналіз спектрів ЕДМР у 6H-SiC n-типу, вирощених модифікованим методом Лелі, з концентраціями некомпенсованих донорів азоту $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В ЕПР-спектрах зразків з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ спостерігалися три парамагнітні центри, включаючи триплет малої інтенсивності від N_{k2} -донорів з параметрами $g_{\perp} = 2,0030(2)$, $g_{\parallel} = 2,0037(2)$, $A_{\perp} = A_{\parallel} = 1,11$ мТл, що дещо менше, ніж у кристалах з меншим ступенем легування, що може пояснюватися відхиленням від стехіометрії Si/C. Виявлено інтенсивну S-лінію ($S = 1/2$, $I = 0$) дайсонівської форми при $T < 150$ К, що відповідає обмінним взаємодіям локалізованих та нелокалізованих електронів та S_1 -лінію форми Фойгта при $T < 25$ К, обумовлену обмінною спіновою взаємодією між локалізованими донорами N_{k1} і N_{k2} .

6. Виявлено одиночну ЕДМР-лінію, яка відповідає обмінній S_1 -лінії у 6H-SiC з $(N_d - N_a) \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що пояснюється посиленням стрибкової провідності через ЕПР-індуковане нагрівання кристалу. У зразках з $(N_d - N_a) \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ сигналу ЕДМР від S-лінії не виявлено, що пояснюється тим, що ця концентрація є занадто низькою для спин-залежного механізму розсіювання та занадто високою для реалізації ЕПР-індукованих стрибкових процесів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Shi, B., Wu, Y., Liu, Y., et al. (2022). A review on diamond-like carbon-based films for space tribology. *Materials Science and Technology*, 38(15), 1151–1167. <https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2074124>
- [2] Kamiński, M., Król, K., Kwietniewski, N., Myśliwiec, M., Sochacki, M., Stonio, B., Kisiel, R., Martychowiec, A., Racka-Szmidt, K., Werbowy, A., Żelazko, J., Niedzielski, P., Szmidt, J., & Strójski, A. (2025). The Overview of Silicon Carbide Technology: Status, Challenges, Key Drivers, and Product Roadmap. *Materials*, 18(1), 12. <https://doi.org/10.3390/ma18010012>
- [3] Hoang, K., & Johannes, M. D. (2018). Defect physics in complex energy materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(29), 293001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aacb05>
- [4] Савченко Д. В. Електронні та магнітні властивості парамагнітних центрів у вуглецевомістких матеріалах: дис. д-ра ф.-м. наук: 01.04.07. Київ, 2019. 334 с.
- [5] La Via, F., Alquier, D., Giannazzo, F., Kimoto, T., Neudeck, P., Ou, H., Roncaglia, A., Sadow, S. E., & Tudisco, S. (2023). Emerging SiC applications beyond power electronic devices. *Micromachines*, 14(6), 1200. <https://doi.org/10.3390/mi14061200>
- [6] Guo, X., Xun, Q., Li, Z., & Du, S. (2019). Silicon carbide converters and MEMS devices for high-temperature power electronics: A critical review. *Micromachines*, 10(6), 406. <https://doi.org/10.3390/mi10060406>
- [7] Wang, X., Gao, X., Zhang, Z., Cheng, L., Ma, H., & Yang, W. (2021). Microstructure and mechanical properties of SiC ceramics prepared by spark plasma sintering with different sintering temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(10), 4671–4678. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.030>
- [8] Neudeck, P. G., Meredith, R. D., Chen, L., Spry, D. J., Nakley, L. M., & Hunter, G. W. (2016). High-temperature electronics – a role for wide bandgap semiconductors, *AIP Advances*, 6(12), 125119. <https://doi.org/10.1063/1.4971824>

- [9] Daviau, K., & Lee, K. K. M. (2018). High-pressure behavior of silicon carbide: A review. *Crystals*, 8(6), 217. <https://doi.org/10.3390/cryst8060217>
- [10] Castelletto, S., & Boretti, A. (2020). Silicon carbide color centers for quantum applications. *Journal of Physics: Photonics*, 2(2), 022001. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab7a04>
- [11] Dinh, T., Trung, N.-N., & Dao, D. V. (2018). Thermoelectrical effect in SiC for high-temperature MEMS sensors. In *Springer Singapore* (pp. 1–9). https://doi.org/10.1007/978-981-10-8494-3_1
- [12] Oliveros, A., Guiseppi-Elie, A., & Sadow, S. E. (2013). Silicon carbide: A versatile material for biosensor applications. *Biomedical Microdevices*, 15(3), 353–368. <https://doi.org/10.1007/s10544-013-9744-5>
- [13] Chin, H. S., Cheong, K. Y., & Ismail, A. B. (2010). Review on silicon carbide: Processing, properties, and applications. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(4), 824–842. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9392-3>
- [14] Katoh, Y., Snead, L. L., Szlufarska, I., & Weber, W. J. (2012). Radiation effects in SiC for nuclear structural applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(3), 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.002>
- [15] Ji, S., Zhang, Z., & Wang, F. (2017). A review on the development of SiC composite materials for nuclear applications. *CES Transactions on Electrical Machines and Systems*, 1(3), 254–261. <https://doi.org/10.30941/CESTEMS.2017.00034>
- [16] Liu, G., Tuttle, B. R., & Dhar, S. (2015). Silicon carbide: A unique platform for metal-oxide-semiconductor physics. *Applied Physics Reviews*, 2(2), 021307. <https://doi.org/10.1063/1.4922748>
- [17] Ou, H., Shi, X., Lu, Y., Kollmuss, M., Steiner, J., Tabouret, V., Syväjärvi, M., Wellmann, P., & Chaussende, D. (2023). Novel photonic applications of silicon carbide. *Materials*, 16(3), 1014. <https://doi.org/10.3390/ma16031014>
- [18] Griffin, S. M., Hochberg, Y., Inzani, K., Kurinsky, N., Lin, T., & Yu, T. C. (2021). Silicon carbide detectors for sub-GeV dark matter. *Physical Review D*, 103(7), 075002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.103.075002>

[19] Capan, I., Yamazaki, Y., Oki, Y., Brodar, T., Makino, T., & Ohshima, T. (2019). Radiation effects on silicon carbide devices. *Crystals*, 9(6), 328. <https://doi.org/10.3390/cryst9060328>

[20] Li, J., Meng, C., Yu, L., Li, Y., Yan, F., Han, P., & Ji, X. (2020). Silicon carbide-based MEMS capacitive pressure sensor for high-temperature applications. *Micromachines*, 11(6), 609. <https://doi.org/10.3390/mi11060609>

[21] Dong, Z., Bai, Y., Yang, C., Li, C., Tang, Y., Hao, J., Tian, X., & Liu, X. (2023). High-performance 4H-SiC trench MOSFETs with optimized cell structure. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 70(4), 1782–1788. <https://doi.org/10.1109/TED.2023.3241234>

[22] Lei, Y., Qingwen, S., Xiaoyan, T., Yimeng, Z., Shuai, Y., Yimen, Z., Lixin, G., Li, X., Liangyong, W., & Yuming, Z. (2017). Fabrication and characterization of 4H-SiC MOS capacitors with Al₂O₃ gate dielectric deposited by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, 102, 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.12.015>

[23] Liu, J., Xu, Z., Song, Y., Wang, H., Dong, B., Li, S., Ren, J., Li, Q., Rommel, M., Gu, X., Liu, B., Hu, M., & Fang, F. (2020). Investigation of thermal properties of SiC nanomaterials for high-power electronics applications. *Nanoscale and Precision Engineering*, 3(4), 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.npe.2020.08.005>

[24] Matsunami, H. (2020). Recent progress of silicon carbide power devices. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 96(6), 235–247. <https://doi.org/10.2183/pjab.96.024>

[25] Zařko, B., řagátová, A., Sedlařková, K., Boháček, P., Sekářová, M., Kohout, Z., Granja, C., & Nečas, V. (2016). Development and characterization of silicon carbide radiation detectors. *Journal of Instrumentation*, 11(11), C11022. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/11/11/C11022>

[26] Bernat, R., Capan, I., Bakrač, L., Brodar, T., Makino, T., Ohshima, T., Pastuović, ř., & Sarbutt, A. (2020). Radiation hardness of SiC detectors for extreme environments. *Crystals*, 11(1), 10. <https://doi.org/10.3390/cryst11010010>

[27] Paradzah, A. T., Auret, F. D., Legodi, M. J., Omotoso, E., & Diale, M. (2015). Electrical properties of defects introduced in 4H-SiC by high-energy proton irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 358, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.041>

[28]. Solodovnyk, A., Laguta, O., Prokhorov, A., Segantini, M., Neugebauer, P., Greulich-Weber, S., Kalabukhova, E., & Savchenko, D. (2023) Spin dynamics of exchange-coupled nitrogen donors in heavily doped n-type 15 SiC monocrystals: Multifrequency EPR and EDMR study. *Phys. Rev. B* 107, 155202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.155202>

[29]. Grasa Molina, M. I. EPR-induced charge transport in highly doped crystalline n-type silicon carbide : PhD thesis : Paderborn (Germany), 2020. 175 p.

[30]. Savchenko, D.V. (2015) The electron spin resonance study of heavily nitrogen doped 6H-SiC crystals. *J. Appl. Phys.* 117, 045408. <https://doi.org/10.1063/1.4906618>

[31] Kim, T. Y., Lee, C. S., Lee, Y. J., Lee, K. R., Chae, K. H., & Oh, K. H. (2007). Reduction of the residual compressive stress of tetrahedral amorphous carbon film by Ar background gas during the filtered vacuum arc process. *Journal of applied physics*, 101(2), 023504. <https://doi.org/10.1063/1.2424537>

[32] Erdemir, A., & Donnet, C. (2006). Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(18), R311–R327. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/18/R01>

[33] Li, C., Huang, L., & Yuan, J. (2020). Effect of sp^3 content on adhesion and tribological properties of non-hydrogenated DLC films. *Materials*, 13(8), 1911. <https://doi.org/10.3390/ma13081911>

[34] Al-Jumaili, A., Alancherry, S., Bazaka, K., & Jacob, M. V. (2017). Review on the antimicrobial properties of carbon nanostructures. *Materials*, 10(9), 1066. <https://doi.org/10.3390/ma10091066>

[35] Savchenko, D., & Kassiba, A. (2018). *Electron paramagnetic resonance in modern carbon-based nanomaterials*. Bentham Science Publishers. <https://doi.org/10.2174/97816810871621180101>

[36] Druz, B., Zaritskiy, I., Yevtukhov, Y., Konchits, A., Valakh, M., Shanina, B., Kolesnik, S., Yanchuk, I., & Gromovoy, Y. (2004). Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed arc discharge. *Diamond and Related Materials*, 13(8–9), 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.01.033>

[37] Shames, A. I., Katz, E. A., Panich, A. M., Mogilyansky, D., Mogilko, E., Grinblat, J., & Osipov, V. Y. (2009). Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, 18(5–8), 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.025>

[38] Gupta, B., Shanker, V., Arora, M., & Divi, H. (2009). Photoluminescence and electron paramagnetic resonance studies of springlike carbon nanofibers. *Applied Physics Letters*, 95(7), 073115. <https://doi.org/10.1063/1.3206663>

[39] Tabbal, M., Christidis, T., Isber, S., El Khakani, M. A., Mérel, P., & Chaker, M. (2004). Graphitic nanoclustering in pulsed laser deposited diamond-like-carbon and carbon nitride thin films. *Thin Solid Films*, 453–454, 234–238. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.064>

[40] Lu, Y., Wang, S., Huang, G., Xi, L., Qin, G., Zhu, M., & Chu, H. (2022). Fabrication and applications of the optical diamond-like carbon films: A review. *Journal of Materials Science*, 57(6), 3971–3992. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06818-w>

[41] Lu, Y., Huang, G., Wang, S., Xi, L., Qin, G., Zhu, M., & Chu, H. (2021). Quantum dot-based photonic devices on diamond-like carbon substrates. *Applied Surface Science*, 567, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150157>

[42] Lu, Y., Huang, G., Wang, S., Xi, L., Qin, G., Zhu, M., & Chu, H. (2022). Fabrication and characterization of diamond-like carbon films for quantum sensing applications. *Diamond and Related Materials*, 122, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108115>

[43] Seal, M. (1995). The current status of CVD diamond applications and prospects for the future. In A. Feldman et al. (Eds.), *Applications of diamond films and related materials: Third international conference* (pp. 3–12). NIST Special Publication 885. Retrieved from nvlpubs.nist.gov

[44] Bull, S. J., & Matthews, A. (1992). Diamond for wear and corrosion applications. *Diamond and Related Materials*, 1(10–11), 1049–1064. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(92\)90075-Y](https://doi.org/10.1016/0925-9635(92)90075-Y)

[45] Ravi, K. V. (1994). Technological applications of CVD diamond. In K. E. Spear & J. P. Dismukes (Eds.), *Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology* (pp. 419–504). Electrochemical Society Monograph. John Wiley & Sons.

[46] Matthews, A., & Eskildsen, S. S. (1994). Deposition of hard coatings for tribological applications. *Diamond and Related Materials*, 3(4–6), 902–911. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90212-7](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90212-7)

[47] Erdemir, A., & Donnet, C. (2000). Tribology of diamond, diamond-like carbon, and related films. In B. Bhushan (Ed.), *Modern tribology handbook* (Vol. 2, pp. 871–908). CRC Press.

[48] Holmberg, K., Ronkainen, H., & Matthews, A. (1997). Tribology of thin coatings. In J. M. Georges (Ed.), *New directions in tribology* (pp. 251–268). Mechanical Engineering Publications for the Institute of Mechanical Engineers.

[49] Harris, S. J., Weiner, A. M., & Meng, W. J. (1997). Tribological properties of diamond-like carbon films in various environments. *Wear*, 211(2), 208–217. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00112-0)

[50] Voevodin, A. A., Capano, M. A., Laube, S. J. P., Donley, M. S., & Zabinski, J. S. (1997). Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in the Ti-C system. *Thin Solid Films*, 298(1–2), 107–115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09416-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09416-0)

[51] Robertson, J. (1997). Amorphous carbon cathodes for field emission display. *Thin Solid Films*, 296(1–2), 61–65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09416-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09416-0)

[52] Robertson, J. (1999). Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon. *Journal of Vacuum Science &*

Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 17(2), 659–665. <https://doi.org/10.1116/1.590669>

[53] Біоорганічна хімія. Загальна характеристика, методи синтезу та фізико-хімічні властивості біоорганічних сполук. Частина 1: навчальний посібник для студентів спеціальності «Біологія» денної та заочної форм навчання / М.П. Завгородній, М.М. Корнет, О.А. Бражко, Л.О.Омельянчик.- Запоріжжя: ЗНУ, 2012. – 115 с.– Запоріжжя.

[54] Soderberg, T. (2019). *Organic chemistry with a biological emphasis: Volume I*. University of Minnesota Morris. Retrieved from https://digitalcommons.morris.umn.edu/chem_facpubs/1

[55] Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Kuznetsov, V. L., Gusel'nikov, A. V., & Chuvilin, A. L. (2005). Electronic state of nanodiamond/graphite interfaces. *Applied Physics A*, 81(2), 393–398. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2565-6>

[56] Сусліков Л.М., Дьордяй В.С. Фізика і технологія наноматеріалів: навчальний посібник для студентів фізико-технічних спеціальностей. – Ужгород: Видавництво «Говерла», 2023. – 437 с.

[57] Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азарєнков М. О., Неклюдов І. М., Береснєв В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовиський В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. – 2014. – 323 с.

[58] Davidson, J. L., Kang, W. P., Gurbuz, Y., & Howell, M. (1999). Diamond as an active sensor material. *Diamond and Related Materials*, 8(8–9), 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00020-0)

[59] Granek, A., Madej, M., & Ozimina, D. (2018). Diamond-like carbon films for use in medical implants. *AIP Conference Proceedings*, 2017(1), 020006. <https://doi.org/10.1063/1.5056269>

[60] Fan, X., Xue, Q. & Wang, L. (2015) Carbon-based solid-liquid lubricating coatings for space applications – A review. *Friction* 3, 191–207. <https://doi.org/10.1007/s40544-015-0079-1>

[61] Luo, X., Goel, S., & Reuben, R. L. (2012). A study on the specific forces in nanoscale diamond cutting of single crystal silicon. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(16), 3423–3434. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.039>

[62] Cabello, M., Soler, V., Rius, G., Montserrat, J., Rebollo, J., & Godignon, P. (2018). Fabrication of high-voltage 4H-SiC junction barrier Schottky diodes with buried grid termination. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 78, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.007>

[63] Nguyen, T.-K., Phan, H.-P., Dinh, T., Md Foisal, A. R., Nguyen, N.-T., & Dao, D. V. (2018). Piezoresistive effect of p-type 4H-SiC at high temperatures characterized using Joule heating. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(32), 8613–8619. <https://doi.org/10.1039/C8TC02189A>

[64] Kimoto, T., Itoh, A., Matsunami, H., Sridhara, S., Clemen, L. L., Devaty, R. P., Choyke, W. J., Dalibor, T., Peppermüller, C., & Pensl, G. (1995). Nitrogen donors and deep levels in high-purity semi-insulating 4H-SiC epilayers. *Applied Physics Letters*, 67(19), 2833–2835. <https://doi.org/10.1063/1.114909>

[65] PVA TePla: Physical Vapor Transport (PVT) [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.pvatepla-cgs.com/en/technologies/physical-vapor-transport-pvt/>

[66] Byrappa, K. & Ohachi, T. (2003). Crystal Growth Technology. *Springer Science & Business Media*. ISBN 9783540003670 – 590 p.

[67] Lely method [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://en.wikipedia.org/wiki/Lely_method

[68] Semicorex: Introducing Physical Vapor Transport (PVT) [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.semicorex.com/news-show-2000.html>

[69] Erdemir, A., & Donnet, C. (2014). Tribology of diamond and diamond-like carbon films: An overview. In I. M. Hutchings & P. Shipway (Eds.), *Wear: Materials, mechanisms and practice* (pp. 191–222). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470017029.ch9>

- [70] Ghadai, R., Singh, K., Sharma, A., Roy, M., & Swain, B. (2021). Nanostructured materials and their applications. In B. P. Swain (Ed.), *Nanostructured materials and their applications* (pp. 229–263). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8307-0_12
- [71] Grischke, M., Bewilogua, K., Trojan, K., & Dimigen, H. (1995). Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, 74–75(Part 2), 739–745. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)08201-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)08201-4)
- [72] Butt, M. Z., Khaleeq-ur-Rahman, M., & Ali, D. (2015). Deposition and characterization of multilayer DLC: Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser deposition technique. *Applied Surface Science*, 331, 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.005>
- [73] Lu, Y., Huang, G., & Wang, S. (2020). A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 541, 148573. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148573>
- [74] Zemek, J., Houdková, J., Jiricek, P., & Jelinek, M. (2018). Amorphous carbon nanocomposite films doped by titanium: Surface and sub-surface composition and bonding. *Diamond and Related Materials*, 81, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.007>
- [75] Khun, N. W., & Liu, E. (2014). Corrosion behavior of diamond-like carbon coatings deposited on aluminum alloy substrates. *Friction*, 2(1), 64–72. <https://doi.org/10.1007/s40544-014-0048-0>
- [76] Harrasser, N., Jüssen, S., Banke, I. J., Kmeth, R., von Eisenhart-Rothe, R., Stritzker, B., Gollwitzer, H., & Burgkart, R. (2015). Antibacterial efficacy of ultrathin silver coatings on titanium against *Staphylococcus epidermidis*. *AMB Express*, 5, 77. <https://doi.org/10.1186/s13568-015-0159-5>
- [77] Jing, P., Ma, D., Gong, Y., Luo, X., Zhang, Y., Weng, Y., & Leng, Y. (2021). Microstructure and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited on magnesium alloy by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126542. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126542>

[78] Zhou, Y., Li, L., Shao, W., Chen, Z., Wang, S., Xing, X., & Yang, Q. (2020). Tribological properties of diamond-like carbon films deposited on SiC substrates by magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 107, 107870. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107870>

[79] Ding, J., Mei, H., Jeong, S., Zheng, J., Wang, Q., & Kim, K. (2021). Microstructure and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158505. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158505>

[80] Ji, L., Li, H., Zhao, F., Chen, J., & Zhou, H. (2008). Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films. *Diamond and Related Materials*, 17(12), 1949–1954. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.04.018>

[81] Tay, B. K., Cheng, Y. H., Ding, X. Z., Lau, S. P., Shi, X., You, G. F., & Sheeja, D. (2001). Hard carbon nanocomposite films with low stress. *Diamond and Related Materials*, 10(3–7), 1082–1087. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00412-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00412-0)

[82] Chan, Y., Huang, C., Ou, K., & Peng, P. (2011). Tribological properties of diamond-like carbon films deposited on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 206(5), 1037–1042. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.057>

[83] Kuang, W., Li, K., & He, J. (2021). TEM structure, nanomechanical property, and adhesive force of magnetron-sputtered Cr-DLC coating on a nitrided Ti6Al4V alloy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(30), 16733–16745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04012>

[84] Iwata, T., Oikawa, M., Chida, R., Ishii, D., Ogihara, H., Mihara, Y., & Kano, M. (2021). Excellent seizure and friction properties achieved with a combination of an a-C:H:Si DLC-coated journal and an aluminum alloy plain bearing. *Coatings*, 11(9), 1055. <https://doi.org/10.3390/coatings11091055>

[85] Dey, R., Dolai, S., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2018). Phosphorus doping of diamond-like carbon films by radio frequency CVD-cum-evaporation technique. *Diamond and Related Materials*, 82, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.01.002>

[86] Sharifahmadian, O., Zhai, C., Hung, J., Shineh, G., Stewart, C. A. C., Fadzil, A. A., Ionescu, M., Gan, Y., Wise, S. G., & Akhavan, B. (2021). Mechanically robust nitrogen-rich plasma polymers: Biofunctional interfaces for surface engineering of biomedical implants. *Materials Today Advances*, 12, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100188>

[87] Sasamoto, T., Kawaguchi, M., Yonezawa, K., Ichiseki, T., Kaneuji, A., Shintani, K., Yoshida, A., & Kawahara, N. (2021). Antibacterial fluorinated diamond-like carbon coating promotes osteogenesis – Comparison with titanium alloy. *Applied Sciences*, 11(20), 9451. <https://doi.org/10.3390/app11209451>

[88] Jelinek, M., Kocourek, T., Jurek, K., Jelinek, M., Smolková, B., Uzhytchak, M., & Lunov, O. (2019). Preliminary study of Ge-DLC nanocomposite biomaterials prepared by laser codeposition. *Nanomaterials*, 9(3), 451. <https://doi.org/10.3390/nano9030451>

[89] Sousani, F., Jamali, H., Mozafarinia, R., & Eshaghi, A. (2018). Thermal stability of germanium-carbon coatings prepared by a RF plasma enhanced chemical vapor deposition method. *Infrared Physics & Technology*, 93, 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.08.020>

[90] Robertson, S., Gibson, D., MacKay, W., Reid, S., Williams, C., & Birney, R. (2017). Tribological properties of diamond-like carbon coatings deposited by PECVD. *Surface and Coatings Technology*, 314, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.065>

[91] Dobrzinski, D., Boguszezewska-Czubara, A., & Sugimori, K. (2018). Hydrochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: A case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environmental Geochemistry and Health*, 40(4), 1355–1375. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9960-0>

[92] Mertens, R. T., Parkin, S., & Awuah, S. G. (2020). Exploring six-coordinate germanium(IV)-diketonate complexes as anti-cancer agents. *Inorganica Chimica Acta*, 503, 119375. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119375>

[93] Gao, Y., Wang, S. Q., Yang, C. Y., An, N., Liu, Z., Yan, M., & Guo, C. S. (2019). A near-infrared responsive germanium complex of Ge/GeO₂ for targeted tumor

phototherapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 7(29), 5056–5064.
<https://doi.org/10.1039/C9TB01012A>

[94] Cho, J. M., Chae, J., Jeong, S. R., Moon, M. J., Shin, D. Y., & Lee, J. H. (2020). Immune activation of Bio-Germanium in a randomized, double-blind, placebo-controlled clinical trial with 130 human subjects: Therapeutic opportunities from new insights. *PLoS ONE*, 15(10), e0240358. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240358>

[95] Wada, T., Hanyu, T., Nozaki, K., Kataoka, K., Kawatani, T., Asahi, T., & Sawamura, N. (2018). Antioxidant activity of Ge-132, a synthetic organic germanium, on cultured mammalian cells. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 41(5), 749–753.
<https://doi.org/10.1248/bpb.b17-00994>

[96] Zemek, J.; Jiricek, P.; Houdkova, J.; Ledinsky, M.; Jelinek, M.; Kocourek, T. (2021). On the Origin of Reduced Cytotoxicity of Germanium-Doped Diamond-Like Carbon: Role of Top Surface Composition and Bonding. *Nanomaterials*, 11, 567.
<https://doi.org/10.3390/nano11030567>

[97] Williams, B. E., & Glass, J. T. (1989). Characterization of diamond thin films: Diamond phase identification, surface morphology, and defect structures. *Journal of Materials Research*, 4(2), 373–384. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0373>

[98] Tamor, M. A., & Wu, C. H. (1990). Graphitic network models of "diamondlike" carbon. *Journal of Applied Physics*, 67(2), 1007–1012.
<https://doi.org/10.1063/1.345808>

[99] Bar-Yam, Y., & Moustakas, T. D. (1989). Diamond thin films: Nucleation and growth. *Nature*, 342(6250), 786–787. <https://doi.org/10.1038/342786a0>

[100] Zhu, W., Badzian, A. R., & Messier, R. (1989). Growth and characterization of diamond films on nondiamond substrates for electronic applications. *Journal of Materials Research*, 4(3), 659–668. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0659>

[101] Tsai, H., & Bogy, D. B. (1987). Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin film media for magnetic recording. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 5(6), 3287 – 3312.
<https://doi.org/10.1116/1.574188>

[102] Enke, K. (1981). Preparation and properties of diamondlike carbon films. *Thin Solid Films*, 80(3), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90512-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90512-0)

[103] Wei, R., Wilbur, P. J., Erdemir, A., & Kustas, F. M. (1992). Tribological behavior and characterization of diamondlike carbon films prepared by different deposition techniques. *Surface and Coatings Technology*, 51(1–3), 139–144. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90177-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90177-3)

[104] Weissmantel, C., Bewilogua, K., Breuer, K., Dietrich, D., Ebersbach, U., Erler, H. J., Rau, B., & Reisse, G. (1982). Properties of hard carbon layers produced by ion beam deposition. *Thin Solid Films*, 96(3), 31–39. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90412-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90412-0)

[105] Miyoshi, K., Pouch, J. J., & Alterovitz, S. A. (1989). Friction and wear properties of diamond and diamondlike carbon films. *Materials Science Forum*, 52–53, 645–656. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.645>

[106] Donnet, C., & Grill, A. (1997). Friction control of diamond-like carbon coatings. *Surface and Coatings Technology*, 94–95, 456–462. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00458-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00458-5)

[107] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

[108] Donnet, C., Fontaine, J., Le Mogne, T., Belin, M., Heau, C., Terrat, J. P., Vaux, F., & Pont, G. (1999). Diamond-like carbon (DLC) coatings for automotive applications. *Surface and Coatings Technology*, 120–121, 548–554. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00416-8)

[109] Gilo, M. (2013). Low-reflectance, durable coatings for infrared lenses. *SPIE Newsroom*. <https://doi.org/10.1117/2.1201212.004581>

[110] Fominski, V., Gnedovets, A., Romanov, R. & Kalustyan, G. (2010). Study and simulation of the growth of MoSex-based thin film coatings formed by pulsed laser deposition. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 7996. <https://doi.org/10.1117/12.889130>

[111] Jelínek, M., Zemek, J., & Kocourek, T. (2016). Dual laser deposition of Ti:DLC composite for implants. *Laser Physics*, 26(10), 105605. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/26/10/105605>

[112] Jai Won, Y., & Ki, H. (2013). Fabricating functionally graded films with designed gradient profiles using pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 113(17), 174910. <https://doi.org/10.1063/1.4803920>

[113] Physical Vapor Deposition (PVD) [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://plasma-electronic.com/en/physical-vapor-deposition-pvd/>

[114] Erdemir, A., Eryilmaz, O. L., Nilufer, I. B., & Fenske, G. R. (2000). Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 9(3–6), 632–637. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00295-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00295-0)

[115] Erdemir, A., Eryilmaz, O. L., & Fenske, G. R. (2000). Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(4), 1987–1992. <https://doi.org/10.1116/1.582419>

[116] Erdemir, A., Eryilmaz, O. L., Nilufer, I. B., & Fenske, G. R. (2000). Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 133–134, 448–454. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00992-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00992-1)

[117] Fontaine, J., Donnet, C., Grill, A., & Le Mogne, T. (2001). Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 146–147, 286–291. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01488-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01488-0)

[118] Erdemir, A. (2001). The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 146–147, 292–297. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01489-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01489-2)

[119] Robertson, J. (2003). Requirements of ultralow friction and wear coatings for magnetic storage technology. *Diamond and Related Materials*, 12(3–7), 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00018-5)

[120] Gahlin, R., Larsson, M., & Hedenqvist, P. (2001). ME-C:H coatings in motor vehicles: Properties and performance. *Wear*, 249(3–4), 302–309. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00566-0)

[121] Grill, A. (1999). Diamond-like carbon: State of the art. *Thin Solid Films*, 355–356, 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00510-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00510-2)

[122] Lettington, A. H. (1998). Applications of diamond-like carbon thin films in electronics. *Carbon*, 36(5–6), 555–560. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00053-4)

[123] Bhushan, B. (2000). Macro- and microtribology of magnetic storage devices. In B. Bhushan (Ed.), *Modern Tribology Handbook* (pp. 1413–1443). CRC Press.

[124] Grill, A. (2003). Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—An overview. *Diamond and Related Materials*, 12(2), 166–170. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00204-9)

[125] Hauert, R. (2003). A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials*, 12(3–7), 583–589. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00384-9)

[126] Gutensohn, K., Beythien, C., Bau, J., Fenner, T., Grewe, P., Koester, R., Padmanaban, K., & Kuehn, P. (2000). In vitro biocompatibility of pacemaker leads coated with diamond-like carbon. *Thrombosis Research*, 99(6), 577–585. [https://doi.org/10.1016/S0049-3848\(00\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0049-3848(00)00288-0)

[127] Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)

[128] Grill, A. (2001). Electrical and mechanical properties of diamond-like carbon and related materials. *Thin Solid Films*, 398–399, 527–532. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01403-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01403-1)

[129] Slichter, C. P. (1990). *Principles of Magnetic Resonance* (3rd ed.). Springer-Verlag.

[130] Quinn, J. J., & Bedell, K. S. (2015). *Solid State Physics: Principles and Modern Applications*. Springer.

[131] Poole, C. P. (1996). *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (2nd ed.). Dover Publications.

[132] ЮХНОВСЬКИЙ І. Р. ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. — К. : Либідь, 2002. — 392 с.

[133] Weil, John A., and James R. Bolton. "Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications." 2nd edition, Wiley, 2007.

[134] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 9th ed., Global edition, Wiley, 2018. ISBN 978-1-119-45416-8.

[135] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Dover Publications, New York, 1986.

[136] N. M. Atherton. *Principles of electron spin resonance*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall physical chemistry series. Ellis Horwood; PTR Prentice Hall, New York, 1993.

[137] Сорока, М. В. Квантова електроніка. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011.

[138] Ludwig, G. W., & Woodbury, H. H. (1962) *Electron Spin Resonance in Semiconductors. Solid State Physics*, Supplement 3, Academic Press.

[139] Chemistry LibreTexts. "Electron Paramagnetic Resonance (EPR)" [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://chem.libretexts.org>

[140] ELEXSYS E580 Brochure (2013) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: Bruker.com

[141] Drago, Russell S. *Physical Methods for Chemists*. 2nd ed., Fort Worth: Saunders College Publishing, 1992. ISBN: 978-0030747092.

[142] Poole Jr., Charles P., and Horacio A. Farach. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. 2nd ed., New York: Wiley, 1999. ISBN: 978-0-471-30994-3.

[143] Dinse, K.-P., Schnegg, A., McPeak, J. E., Naydenov, B., Anders, J., & Lips, K. (2021) Rapid-scan electron paramagnetic resonance using an EPR-on-a-Chip sensor. *Magnetic Resonance*, vol. 2, pp. 673–687. DOI: 10.5194/mr-2-673-2021.

[144] Schweiger, A., & Jeschke, G. (2001). *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*. Oxford University Press.

[145] Hahn, E. L. (1950). Spin echoes. *Physical Review*, 80(4), 580–594. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>

[146] Mentink-Vigier, F., Lee, D., & Goldfarb, D. (2018). Insights into spin diffusion processes in nitroxide radicals using ED-EPR and DNP techniques. *Journal of Magnetic Resonance*, 293, 40–52. DOI: 10.1016/j.jmr.2018.06.009.

[147] Ramirez, A., Cohen, M. H., & Mentink-Vigier, F. (2020). Measurement of spectral diffusion and dipolar interactions under dynamic nuclear polarization conditions: Echo-detected EPR studies of TEMPOL solutions. *Magnetic Resonance*, 1(1), 45–57. DOI: 10.5194/mr-2020-3.

[148] Savitsky, A., & Möbius, K. (2009). High-field EPR. *Photosynthesis Research*, 102(2–3), 311–333. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9475-0>

[149]. Lee, W. P.; Choi, E. S.; Park, E. B.; Park, J. Y.; Park, Y. W.; Hwang, C. S.; Kim, T. W. (1995). Microwave conductivity of alkali-metal doped polyacetylene. *Synth. Met.*, 69, P. 75-76 [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02370-e](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02370-e)

[150]. Buravov, L.I., Schegolev I. F. (1971). Method of conductivity measurement on small crystals at frequency 1010 Hz. *Instrum. Exp. Tech*, 14, P. 528-531.

[151]. Gunning, W. J.; Khanna, S. K.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. (1977). Temperature dependent microwave dielectric constant of TTF-TCNQ and related one-dimensional conductors. *Solid State Commun*, 21, P. 765-770. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)91148-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91148-6)

[152]. Javadi, H. H.; Cromack, K. R.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. (1989). Microwave transport in the Emeraldine form of polyaniline. *Phys. Rev. B*, 39, P. 3579-3584. <https://doi.org/10.1103/physrevb.39.3579>

[153]. Rabenau, T.; Simon, A.; Kremer, R. K.; Sohmen, E. (1993). The energy gaps of Fullerene C60 and C70 determined from the temperature dependent microwave conductivity. *Z. Phys. B Con. Mat.*, 90, P. 69-72. <https://doi.org/10.1007/bf01321034>

[154]. Poirier, M. & Séguin, P.-E. (1986). Microwave conductivity of P-type insb at low temperatures. *Can. J. Phys.*, 64, P. 546-548. <https://doi.org/10.1139/p86-102>

[155]. Bauhofer, W. (1981). Determination of semiconductor energy gaps using the microwave cavity perturbation method. *J. Phys. E: Sci. Inst.*, 14, P. 934-938. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/14/8/011>.

[156]. Godlewski, M. (1979) Microwave conductivity measurements in CdTe. *Phys. Stat. Solidi (A)*, 51, P. K141-K145. <https://doi.org/10.1515/9783112497623-055>

[157]. Shchegolev, I. F. (1972) Electric and magnetic properties of linear conducting chains. *Phys. Stat. Solidi (A)*, 12, P. 9-45. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210120102>

[158]. Khanna, S. K.; Ehrenfreund, E.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. (1974). Microwave properties of high-purity tetrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethan (TTF-TCNQ). *Phys. Rev. B*, 10, P. 2205-2220. <https://doi.org/10.1103/physrevb.10.2205>.

[159] Murthy, V. R. K. (1994). *Microwave materials* (pp. 100–111). Springer-Verlag.

[160] Savchenko, D. V., Yatsyk, D. M., Genkin, O. M., Nosachov, Y. F., Drozdenko, O. V., Moiseenko, V. I., & Kalabukhova, E. N. (2023). Electrical properties of highly nitrogen-doped 6H-SiC single crystals: Microwave cavity perturbation study. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 26(1), 30–35. <https://doi.org/10.15407/spqeo26.01.030>

[161] Stutzmann, M., Brandt, M. S., & Wimbauer, T. (2005). Electrical detection of spin resonance in semiconductors. *Nature Materials*, 4(11), 892–895. <https://doi.org/10.1038/nmat1506>

[162] Spaeth, J.-M., & Overhof, H. (2003). Point defects in semiconductors and insulators: Determination of atomic and electronic structure from paramagnetic hyperfine interactions. In *Point defects in semiconductors and insulators* (pp. 265–308). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-55615-9_7

[163] Boehme, C., & Malissa, H. (2017). Electrically detected magnetic resonance. In *eMagRes* (pp. 83–100). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstml525>

[164] Solodovnyk A. Magneto optical studies of solid states materials : doc. thesis – extended version : Brno, 2022. 105 p.

[165] Graeff, C., Kawachi, G., Brandt, M., Stutzmann, M. & Powell, M. (1996). Spin-dependent transport in amorphous silicon thin-film transistors. *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200, 1117–1120. doi:10.1016/0022-3093(96)00059-2

[166] Tait, C. E., Reckwitz, A., Arvind, M., Neher, D., Bittl, R., & Behrends, J. (2021). Spin–spin interactions and spin delocalisation in a doped organic semiconductor probed by EPR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(25), 13827–13841. <https://doi.org/10.1039/D1CP02133H>

[167] Tomaszewski, D., & Tadyszak, K. (2022). Electron Spin Relaxation in Carbon Materials. *Materials*, 15(14), 4964. <https://doi.org/10.3390/ma15144964>

[168] Anders, J., Naydenov, B., & Lips, K. (2023). Electrically detected magnetic resonance on a chip (EDMRoC) for analysis of thin-film silicon photovoltaics. *Magnetochemistry*, 9(7), Article 183. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9070183>

[169] Wertz, John E., and Bolton, James R. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Softcover reprint of the original 1st ed. 1986, *Springer Netherlands*, 2011. ISBN: 978-9401083072.

[170] Sitaram, V., Sharma, A., Bhat, S. V., Mizoguchi, K., & Menon, R. (2005). Electron spin resonance studies in the doped polyaniline PANI-AMPSA: Evidence for local ordering from linewidth features. *Physical Review B*, 72(3), 035209.

[171] Stoll, S. (2023). EasySpin documentation: Line shapes. EasySpin Project, University of Washington. Retrieved from <https://easyspin.org/documentation/lineshapes.html>

[172] Jeschke, G., Chechik, V., Ionita, P., Godt, A., Zimmermann, H., Banham, J., Timmel, C. R., Hilger, D., & Jung, H. (2012). *Principles of modern EPR*. Wiley-VCH.

[173] Takahashi, S. (2012). Dynamic nuclear polarization using high-frequency and high-field electron paramagnetic resonance. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63, 203–222. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143720>

[174] Frey, M. H. (2008). Spin exchange broadening in paramagnetic systems: Role of oxygen and metal ions. *Applied Magnetic Resonance*, 34(3–4), 263–276. <https://doi.org/10.1007/s00723-008-0100-0>

[175] Stoll, S., & Schweiger, A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 178(1), 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>

[176] Liu, L., Liu, A., Bai, S., Lv, L., Jin, P., & Ouyang, X. (2017). Radiation resistance of silicon carbide Schottky diode detectors in D-T fusion neutron detection. *Scientific Reports*, 7, 13376. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13715-3>

[177] Gerstmann, U., Rauls, E., Greulich-Weber, S., Kalabukhova, E. N., Savchenko, D. V., Pöpl, A., & Mauri, F. (2007). EPR identification of intrinsic defects in 6H-SiC. *Materials Science Forum*, 556–557, 391–394. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.556-557.391>

[178] Matsuura, H., Kimoto, T., & Matsunami, H. (1999). Deep levels in electron-irradiated 4H-SiC. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(7R), 4013–4017. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.4013>

[179] Kalabukhova, E. N., Lukin, S. N., Savchenko, D. V., Mitchel, W. C., Greulich-Weber, S., Gerstmann, U., Pöpl, A., Hoentsch, J., Rauls, E., Rozentzveig, Y., Mokhov, E. N., Syväjärvi, M., & Yakimova, R. (2007). EPR study of nitrogen donors in 6H-SiC. *Materials Science Forum*, 556–557, 355–358. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.556-557.355>

[180] Savchenko, D. V., Pöpl, A., Kalabukhova, E. N., Mokhov, E. N., & Shanina, B. D. (2011). EPR study of nitrogen donors in 6H-SiC. *Physica Status Solidi (B)*, 248(12), 2950–2953. <https://doi.org/10.1002/pssb.201100365>

[181] Savchenko, D. V., Kalabukhova, E. N., Pöpl, A., Greulich-Weber, S., Rauls, E., Schmidt, W. G., & Gerstmann, U. (2009). EPR study of intrinsic defects in 6H-SiC. *Materials Science Forum*, 615–617, 343–346. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.343>

[182] Mokhov, E. N., Ramm, M. G., Roenkov, A. D., & Vodakov, Y. A. (1997). Growth of large high-quality 6H-SiC single crystals. *Materials Science and*

Engineering: B, 46(1–3), 317–320. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01820-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01820-0)

[183] Tairov, Y. M., & Tsvetkov, V. F. (1978). Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 43(2), 209–212. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90169-0)

[184] Krinichnyi, V. I., Konkin, A. L., & Monkman, A. P. (2012). EPR study of charge carriers in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 162(13–14), 1147–1152. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.05.020>

[185] Chapman, A. C., Rhodes, P., & Seymour, E. F. W. (1957). Paramagnetic resonance in silicon. *Proceedings of the Physical Society, B*, 70(3), 345–351. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/70/3/311>

[186] Wilamowski, Z., Oczkiewicz, B., Kacman, P., & Blinowski, J. (1986). Paramagnetic resonance of shallow donors in silicon. *Physica Status Solidi (B)*, 134(2), 303–310. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221340207>

[187] Zevin, V., & Suss, J. T. (1986). Paramagnetic resonance of phosphorus donors in silicon. *Physical Review B*, 34(10), 7260–7264. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7260>

[188] Zevin, V., Suss, J. T., Zemel, A., & Rotter, S. (1988). EPR study of phosphorus donors in silicon. *Solid State Communications*, 66(5), 553–556. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90512-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90512-9)

[189] Mott, N. F., & Twose, W. D. (1961). The theory of impurity conduction. *Advances in Physics*, 10(38), 107–163. <https://doi.org/10.1080/00018736100101271>

[190] Davis, E. A., & Compton, W. D. (1965). Impurity conduction in semiconductors. *Physical Review*, 140(6A), A2183–A2192. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A2183>

[191] Hergert, H., Elm, M. T., & Klar, P. J. (2023). Raman spectroscopy of silicon carbide: A review. *Journal of Raman Spectroscopy*, 54(6), 737–754. <https://doi.org/10.1002/jrs>

[192] Kajikawa, Y. (2017). Analysis of crystal growth mechanisms of thin films. *Physica Status Solidi (C)*, 14(10), 1700151. <https://doi.org/10.1002/pssc.201700151>

[193] Fan, J., Li, H., Wang, J., & Xiao, M. (2012). Photoluminescence of silicon

nanocrystals embedded in silicon carbide matrix. *Applied Physics Letters*, 101(13), 131906. <https://doi.org/10.1063/1.4756917>

[194] Greulich-Weber, S. (1997). Electronic properties of defects in silicon carbide. *Physica Status Solidi (A)*, 162(1), 95–111. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199707\)162:1<95::AID-PSSA95>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<95::AID-PSSA95>3.0.CO;2-2)

[195] Mugiraneza, S., & Hallas, A. M. (2022). Quantum magnetism in transition metal oxides. *Communications Physics*, 5(1), 95. <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00910-4>

[196] Feher, G., & Kip, A. F. (1955). Electron spin resonance absorption in metals. *Physical Review*, 98(2), 337–348. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.337>

[197] Dyson, F. J. (1955). Electron spin resonance absorption in insulators. *Physical Review*, 98(2), 349–359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.349>

[198] Savchenko, D. V. (2015). Magnetic resonance study of paramagnetic centers in silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 117(4), 045708. <https://doi.org/10.1063/1.4906766>

[199] Yafet, Y. (1963). g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons. In *Solid State Physics* (Vol. 14, pp. 1–98). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60138-7](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60138-7)

[200] Mott, N. F. (1974). Metal-insulator transitions. *Taylor & Francis*.

[201] Rurali, R., Godignon, P., Rebollo, J., Hernández, E., & Ordejón, P. (2003). Electronic structure of extended defects in silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 82(25), 4298–4300. <https://doi.org/10.1063/1.1579853>

[202] Gerstmann, U., Rauls, E., Frauenheim, T., & Overhof, H. (2003). Theoretical study of defects in silicon carbide. *Physical Review B*, 67(20), 205202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205202>

[203] Stesmans, A. (1987). Electron spin resonance of defects in amorphous silicon. *Physica Status Solidi (B)*, 143(2), 733–742. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221430224>

- [204] Kalabukhova, E. N., Lukin, S. N., Gromovoi, Y. S., & Mokhov, E. N. (1998). Paramagnetic centers in silicon carbide crystals. *Physics of the Solid State*, 40(9), 1653–1656. <https://doi.org/10.1134/1.1130617>
- [205] Son, N. T., Isoya, J., Umeda, T., Ivanov, I. G., Henry, A., Ohshima, T., & Janzén, E. (2010). Negative-U system of carbon vacancy in 4H-SiC. *Applied Magnetic Resonance*, 39(1), 49–68. <https://doi.org/10.1007/s00723-010-0150-6>
- [206] Chen, C. Q., Zeman, J., Engelbrecht, F., Peppermüller, C., Helbig, R., Chen, Z. H., & Martinez, G. (2000). Photoluminescence of nitrogen-doped 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 87(8), 3800–3804. <https://doi.org/10.1063/1.372407>
- [207] Götz, W., Schöner, A., Pensl, G., Suttrop, W., Choyke, W. J., Stein, R., & Leibenzeder, S. (1993). Nitrogen doping of SiC crystals. *Journal of Applied Physics*, 73(7), 3332–3337. <https://doi.org/10.1063/1.353035>
- [208] Ivanov, I. G., Magnusson, B., & Janzén, E. (2003). Optical properties of the silicon vacancy in 4H- and 6H-SiC. *Physical Review B*, 67(16), 165211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165211>
- [209] Ivanov, I. G., Henry, A., & Janzén, E. (2005). Photoluminescence from the neutral silicon vacancy in 4H- and 6H-SiC. *Physical Review B*, 71(24), 241201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.241201>
- [210] Rajak, D., Kumar, A., Behera, A., & Menezes, P. (2021). Tribological properties of silicon carbide: A comprehensive review. *Applied Sciences*, 11(10), 4445. <https://doi.org/10.3390/app11104445>
- [211] Lu, Y., Wang, S., Huang, G., Xi, L., Qin, G., Zhu, M., & Chu, H. (2022). Recent advances in silicon carbide ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science*, 57(6), 3971–3990. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06880-7>
- [212] Yang, Q., He, S., Huang, R., Yu, M., Chen, C., Zheng, S., Yun, D., Zheng, L., & Cheng, Q. (2021). Diamond-like carbon films with enhanced mechanical and tribological properties by silicon doping. *Diamond and Related Materials*, 111, 108184. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108184>
- [213] Zhou, X., Zheng, Y., Shimizu, T., Euaruksakul, C., Tunmee, S., Wang, T., Saitoh, H., & Tang, Y. (2020). High-performance deep-ultraviolet photodetectors based

on hexagonal boron nitride epilayers. *Advanced Optical Materials*, 8(9), 1902062. <https://doi.org/10.1002/adom.201902062>

[214] Li, Z., Peng, M., Zhou, X., Shin, K., Tunmee, S., Zhang, X., Xie, C., Saitoh, H., Zheng, Y., Zhou, Z., & Tang, Y. (2021). High-performance solar-blind deep-ultraviolet photodetectors based on single-crystalline Ga₂O₃ nanobelts. *Advanced Materials*, 33(21), 2100793. <https://doi.org/10.1002/adma.202100793>

[215] Zkria, A., Hague, A., Egiza, M., Abubakr, E., Murasawa, K., Yoshitake, T., & Narayan, J. (2019). Structural and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser deposition. *MRS Communications*, 9(3), 910–916. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.100>

[216] Demichelis, F., Pirri, C. F., & Tagliaferro, A. (1992). Optical properties of amorphous carbon films. *Materials Science and Engineering: B*, 11(4), 313–316. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90120-2](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90120-2)

[217] Jones, B. J., Wright, S., Barklie, R. C., Tyas, J., Franks, J., & Reynolds, A. J. (2008). Electron paramagnetic resonance study of hydrogenated amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 17(7–10), 1629–1632. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.02.020>

[218] Pandey, B., Das, D., & Kar, A. K. (2015). Structural and optical properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*, 337, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.081>

[219] Savchenko, D., Vorlíček, V., Prokhorov, A., Kalabukhova, E., Lančok, J., & Jelínek, M. (2018). Structural and magnetic properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition. *Diamond and Related Materials*, 83, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.01.020>

[220] Savchenko, D., Vasin, A., Rusavsky, A., Nazarov, A., Lančok, J., & Kalabukhova, E. (2022). Influence of nitrogen doping on the structure and properties of diamond-like carbon films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 162, 110536. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110536>

[221] Osipov, V. Yu., Enoki, T., Takai, K., Takahara, K., Endo, M., Hayashi, T., Hishiyama, Y., Kaburagi, Y., & Vul', A. Ya. (2006). Structure and electronic

properties of carbon nanomaterials. *Carbon*, 44(7), 1225–1231.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.016>

[222] Trassl, S., Motz, G., Rössler, E., & Ziegler, G. (2002). Microstructure and properties of polymer-derived SiCN ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1), 239–244. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00192.x>

[223] Prasad, B., Sato, H., Enoki, T., Hishiyama, Y., Kaburagi, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C., Oshida, K., & Endo, M. (2000). Magnetic properties of nanostructured carbon materials. *Physical Review B*, 62(16), 11209–11215.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11209>

[224] Erdem, E., Mass, V., Gembus, A., Schulz, A., Liebau-Kunzmann, V., Fasel, C., Riedel, R., & Eichel, R.-A. (2009). Paramagnetic defects in polymer-derived SiCN ceramics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(25), 5628–5633.
<https://doi.org/10.1039/B900817A>

[225] Haenen, K., Meykens, K., Nesládek, M., Knuyt, G., Stals, L. M., Teraji, T., Koizumi, S., & Gheeraert, E. (2001). Optical and electronic properties of boron-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, 10(3–7), 439–445.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00649-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00649-1)

[226] Zkria, A., Abdel-Wahab, F., Katamune, Y., & Yoshitake, T. (2019). Structural and electrical properties of nanocrystalline diamond films. *Current Applied Physics*, 19(2), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.11.005>

[227] Sharma, S., Rostas, A. M., Bordonali, L., MacKinnon, N., Weber, S., & Korvink, J. G. (2016). Magnetic resonance spectroscopy of novel carbon materials. *Journal of Applied Physics*, 120(23), 235107. <https://doi.org/10.1063/1.4971920>

[228] Kim, T.-Y., Lee, C., Lee, Y., & Lee, K.-R. (2007). Deposition and characterization of diamond-like carbon films for tribological applications. *Journal of Applied Physics*, 101(2), 023504. <https://doi.org/10.1063/1.2424537>

[229] Kausteklis, J., Cevc, P., Arčon, D., Nasi, L., Pontiroli, D., Mazzani, M., & Riccò, M. (2011). Investigation of fullerene-based nanostructured materials. *Physical Review B*, 84(12), 125406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125406>

[230] Mickevičius, R., & Zhao, J. H. (1998). Monte Carlo study of electron transport in SiC. *Journal of Applied Physics*, 83(6), 3161–3168. <https://doi.org/10.1063/1.367073>

[231] Afanas'ev, V. V., Stesmans, A., Bassler, M., Pensl, G., & Schulz, M. J. (2000). Shallow electron traps at the 4H–SiC/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 76(3), 336–338. <https://doi.org/10.1063/1.125737>

[232] Lesecq, M., Fouzi, Y., Abboud, A., Defrance, N., Vaurette, F., Ouendi, S., Okada, E., Portail, M., Bah, M., Alquier, D., De Jaeger, J.-C., Frayssinet, E., & Cordier, Y. (2023). Performance improvement with non-alloyed ohmic contacts technology on AlGaN/GaN high electron mobility transistors on 6H-SiC substrate. *Microelectronic Engineering*, 276, 111998. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.111998>

[233] Rashid, S., Bashir, F., Khanday, F. A., & Beigh, M. R. (2022). Double gate 6H-silicon carbide Schottky barrier FET as dielectrically modulated label-free biosensor. *Silicon*, 15(7), 3387–3395. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02273-7>

[234] Gottscholl, A., Cochrane, C. J., & Kraus, H. (2024). Operation modes of an optically pumped 6H-SiC quantum/solid-state magnetometer. *IEEE Sensors Journal*, 24(17), 17596–17603. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2024.3391191>

[235] Inoue, Y., Tochizaki, W., Iwai, T., Tanabe, K., & Ohtani, N. (2024). Nitrogen doping concentration dependence of nitrogen incorporation kinetics during physical vapor transport growth of 4H–SiC crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 176, 108266. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108266>

[236] Muzafarova, M. V., Il'in, I. V., Anisimov, A. N., Mokhov, E. N., Soltamov, V. A., & Baranov, P. G. (2016). Electronic structure and spatial distribution of the spin density of shallow nitrogen donors in the SiC lattice. *Semiconductors*, 50(12), 2406–2411. <https://doi.org/10.1134/S1063783416120210>

[237] Cochrane, C. J., Lenahan, P. M., & Lelis, A. J. (2012). Identification of a silicon vacancy as an important defect in 4H-SiC metal-oxide-semiconductor field effect transistors using spin dependent recombination. *Applied Physics Letters*, 100(2), 023509. <https://doi.org/10.1063/1.3675857>

[238] Abe, Y., Chaen, A., Sometani, M., Harada, S., Yamazaki, Y., Ohshima, T., & Umeda, T. (2022). Electrical detection of TV2a-type silicon vacancy spin defect in 4H-SiC MOSFETs. *Applied Physics Letters*, 120(6), 064001. <https://doi.org/10.1063/5.0078189>

[239] Cochrane, C. J., Lenahan, P. M., & Lelis, A. J. (2011). An electrically detected magnetic resonance study of performance limiting defects in SiC metal oxide semiconductor field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 109(1), 014506. <https://doi.org/10.1063/1.3530600>

[240] Ashton, J. P., & Lenahan, P. M. (2020). Multiple-photon transitions in electrically detected magnetic resonance measurements of 4H-SiC transistors. *Physical Review B*, 102(2), 020101(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.020101>

[241] Waskiewicz, R. J., Manning, B. R., McCrory, D. J., & Lenahan, P. M. (2019). Electrically detected electron nuclear double resonance in 4H-SiC bipolar junction transistors. *Journal of Applied Physics*, 126(12), 125709. <https://doi.org/10.1063/1.5108961>

[242] Lenahan, P. M., Pfeifferberger, N. T., Pribicko, T. G., & Lelis, A. J. (2006). Identification of deep level defects in SiC bipolar junction transistors. *Materials Science Forum*, 527–529, 567–570. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.527-529.567>

[243] Umeda, T., Nakano, Y., Higa, E., Okuda, T., Kimoto, T., Hosoi, T., Watanabe, H., Sometani, M., & Harada, S. (2020). Electron-spin-resonance and electrically detected-magnetic-resonance characterization on PbC center in various 4H-SiC(0001)/SiO₂ interfaces. *Journal of Applied Physics*, 127(14), 145301. <https://doi.org/10.1063/1.5134648>

[244] Higa, E., Sometani, M., Hirai, H., Yano, H., Harada, S., & Umeda, T. (2020). Electrically detected magnetic resonance study on interface defects at nitrated Si-face, a-face, and m-face 4H-SiC/SiO₂ interfaces. *Applied Physics Letters*, 116(17), 171602. <https://doi.org/10.1063/5.0002944>

[245] Gruber, G., Cottom, J., Meszaros, R., Koch, M., Pobegen, G., Aichinger, T., Peters, D., & Hadley, P. (2018). Electrically detected magnetic resonance of carbon

dangling bonds at the Si-face 4H-SiC/SiO₂ interface. *Journal of Applied Physics*, 123(16), 161514. <https://doi.org/10.1063/1.4985856>

[246] Umeda, T., Kobayashi, T., Sometani, M., Yano, H., Matsushita, Y., & Harada, S. (2020). Carbon dangling-bond center (Carbon Pb center) at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 116(7), 071604. <https://doi.org/10.1063/1.5143555>

[247] Castelletto, S., Lew, C., Lin, W. X., & Xu, J. S. (2024). Quantum systems in silicon carbide for sensing applications. *Reports on Progress in Physics*, 87(1), 014501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad10b3>

[248] Suttrop, W., Pensl, G., & Choyke, W. J. (1992). Hall effect and infrared absorption measurements on nitrogen donors in 6H-silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 72(8), 3708–3713. <https://doi.org/10.1063/1.352318>

[249] Capitani, G. C., Di Pierro, S., & Tempesta, G. (2007). The 6H-SiC structure model: Further refinement from SCXRD data from a terrestrial moissanite. *American Mineralogist*, 92(3), 403–408. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2346>

[250] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

[251] Sojka, A., Sedivy, M., Lagin, A., Gabris, A., Laznicka, T., Santana, V. T., Laguta, O., & Neugebauer, P. (2022). Sample holders for sub-THz electron spin resonance spectroscopy. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 71, 1–8. <https://doi.org/10.1109/TIM.2022.3164135>

[252] Šedivý, M., Santana, V., Sojka, A., Laguta, O., & Neugebauer, P. (2023). MEPROS—Modular electron paramagnetic resonance operating software for multifunctional high-frequency EPR spectrometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 355, 107556. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2023.107556>

[253] Solodovnyk, A., Savchenko, D., Laguta, O., & Neugebauer, P. (2023). Implementation of broadband electrically detected magnetic resonance in a sub-THz FraScan spectrometer. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 72, 6006708. <https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3284951>

[254] Savchenko, D. V., Kalabukhova, E. N., Kiselev, V. S., Hoentsch, J., & Pöpl, A. (2009). Spin-coupling and hyperfine interaction of the nitrogen donors in 6H-SiC. *Physica Status Solidi (B)*, 246(9), 1908–1912.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200945082>

[255] Ferreira da Silva, A., Pernot, J., Contreras, S., Sernelius, B. E., Persson, C., & Camassel, J. (2006). Electrical resistivity and metal-nonmetal transition in n-type doped 4H-SiC. *Physical Review B*, 74(24), 245201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245201>

[256] Kalabukhova, E. N., Lukin, S. N., & Sergeev, O. T. (1993). Electron spin resonance of technological coatings made of silicon carbide. *Physics of the Solid State*, 35(2), 210–215.

[257] Maxwell, R., & Honig, A. (1966). Neutral-impurity scattering experiments in silicon with highly spin-polarized electrons. *Physical Review Letters*, 17(4), 188–191.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.188>