

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 10-400 К**С.Г. Буга, Г.М. Квашнин, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, С.Д. Трофимов, А.С. Галкин**

Сергей Геннадьевич Буга*, Геннадий Михайлович Квашнин, Николай Викторович Лупарев, Михаил Сергеевич Кузнецов, Сергей Дмитриевич Трофимов, Артем Сергеевич Галкин

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: buga@tisnum.ru*, sergei_buga@mail.ru

Исследованы спектры электрического импеданса синтетических монокристаллов алмаза, неравномерно легированных азотом в концентрации 300 - 600 ppm, преимущественно в виде А- и С-центров, при температурах 10 - 400 К в диапазоне частот 10^4 - 10^7 Гц. Выявлены характерные для разупорядоченных электронных систем свойства, и разделен вклад в общий сигнал объема исследованных экспериментальных образцов и контактных слоев с барьером Шоттки. В исследованном диапазоне температур активная часть электросопротивления возрастает в пределах одного порядка величины при понижении температуры, а зависимость от частоты переменного тока в диапазоне 10^4 - 10^6 Гц обратно пропорциональна с показателем степени, изменяющимся в диапазоне (-0,8) – (-1,2), что характерно для перехода от мультипрыжковой проводимости к однопрыжковой. Диэлектрическая проницаемость исследованных легированных азотом монокристаллов алмаза слабо зависит от частоты в этом диапазоне и уменьшается примерно на 10% при понижении температуры, что также характерно для аморфных и разупорядоченных широкозонных полупроводников. Впервые выявлены аномалии в виде абсолютного локального минимума активной части сопротивления в области температур 210-270 К, положение которого смещается с изменением частоты сигнала, а также существенного, до одного порядка величины (на частоте 400 кГц), уменьшения сопротивления при температурах ниже 50 К. Эти аномалии могут быть вызваны перестройкой энергетического спектра носителей заряда, магнитным упорядочением парамагнитных азотных примесных центров и локальной сверхпроводимостью при низких температурах. Информация об энергетическом спектре носителей заряда и процессах переноса в области высоких частот необходима для создания различных квантовых оптоэлектронных устройств, на основе легированных азотом синтетических монокристаллов алмаза, как например, сенсоров и однофотонных источников излучения на основе плотных массивов одиночных NV-центров.

Ключевые слова: синтетический алмаз, легирование азотом, электрический импеданс**ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTRA OF HEAVILY NITROGEN-DOPED SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS IN TEMPERATURE RANGE OF 10-400 K****S.G. Buga, G.M. Kvashnin, M.S. Kuznetsov, N.V. Luparev, S.D. Trofimov, A.S. Galkin**

Sergey G. Buga*, Gennady M. Kvashnin, Nikolai V. Luparev, Mikhail S. Kuznetsov, Sergey D. Trofimov, Artem S. Galkin

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: buga@tisnum.ru*, sergei_buga@mail.ru

The electrical impedance spectra of synthetic diamond single crystals inhomogeneously doped with nitrogen at a concentration of 300 - 600 ppm, primarily in a form of A- and C-centers are studied at temperatures of 10 - 400 K in the frequency range of 10^4 - 10^7 Hz. The characteristic properties of disordered electronic systems are revealed, as well as the contributions of bulk and contact layers with the Schottky barrier to the total signal. In the studied temperature range, the electrical resistance increases one order of magnitude as the temperature decreases, and it is inversely proportional to the frequency of an alternating current in the range of 10^4 - 10^6 Hz with the exponent varying in the range of (-0.8) – (-1.2), characteristic of the transition from multihops to a single hop conductivity. The dielectric constant of the investigated nitrogen-doped diamond single crystals is weakly dependent on the frequency in this range, and decreases by about 10% when the temperature decreases, which is also typical for amorphous and disordered wide-bandgap semiconductors. For the first time, anomalies were detected in the form of an absolute local minimum of resistance shifting in the temperature range of 210-270 K upon the signal frequency, as well as a one order of a magnitude (at a frequency of 400 kHz), decrease in resistance at temperatures below 50 K. These anomalies may be related to the change in the energy spectrum of charge carriers, as well as in the magnetic ordering of paramagnetic nitrogen impurity centers and local superconductivity at low temperatures. Information about the energy spectrum of charge carriers and charge transfer in the high-frequency range is necessary for creating various quantum optoelectronic devices based on nitrogen-doped synthetic diamond single crystals, such as sensors and single-photon radiation sources based on dense arrays of single NV-centers.

Key words: synthetic diamond, nitrogen doping, electrical impedance

Для цитирования:

Буга С.Г., Квашнин Г.М., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Трофимов С.Д., Галкин А.С. Спектры электрического импеданса сильнолегированных азотом синтетических монокристаллов алмаза в диапазоне температур 10-400 К. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 28–36

For citation:

Buga S.G., Kvashnin G.M., Kuznetsov M.S., Luparev N.V., Trofimov S.D., Galkin A.S. Electrical impedance spectra of heavily nitrogen-doped synthetic diamond single crystals in temperature range of 10-400 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 12. P. 28–36

ВВЕДЕНИЕ

Легированные синтетические монокристаллы алмаза представляют собой примесные широкозонные (5,45 эВ) полупроводники с уникальными свойствами, благодаря чему находят широкое применение в электронике, оптоэлектронике, квантовой электронике [1, 2], как например, в диодах Шоттки [1-5], преобразователях энергии бета-излучения в электрическую энергию [6], датчиках высокоэнергетических излучений [1, 7], квантовых сенсорах магнитных полей [8], квантовых компьютерах [9-11], квантовых устройствах оптической памяти [12, 13], и в качестве источников и приемников одиночных фотонов для телекоммуникационных систем на основе одиночных отрицательно-заряженных азот-вакансионных комплексов (NV-центров) [14-17]. Основными примесями для объемного легирования в алмазе являются бор и азот благодаря хорошей взаимной

растворимости и способности образовывать стойкие химические соединения в виде твердых растворов. При этом хорошо известно, что в зависимости от метода получения кристаллов возможна различная степень пространственной однородности таких растворов. В частности, при использовании метода температурного градиента роста алмаза на затравочном кристалле при высоком давлении и температуре (НРНТ) получают кристаллы с отличающейся на порядки концентрацией примеси в различных секторах роста [5, 18]. Такая особенность указанного метода роста требует тщательного подхода в выборе соответствующих кристаллов для конечных применений. При этом могут использоваться срезы как с относительно высокой степенью пространственной однородности легирования [5, 19], так и специально-ориентированные срезы с пространственной неоднородностью легирования, которые, по существу, являются изоморфными гетероструктурами. При

достаточно высоких концентрациях легирующих примесей неизбежны трансформации кристаллической решетки алмаза с учетом возможности образования других бор-углеродных, азот-углеродных и тройных бор-азот-углеродных соединений. В таком случае возможно формирование полиморфных гетероструктур, обладающих полезными электронными и оптоэлектронными свойствами. Для понимания физико-химических процессов, электронных и оптических свойств аморфных, гетероструктурных и неоднородных по составу материалов крайне важен анализ данных электрической импедансной спектроскопии [20-24]. Так, например, импедансная спектроскопия алмазных пленок с примесью частиц никеля [23] позволяет достаточно эффективно определять характерные размеры наночастиц никеля, графитоподобного углерода, электрическую емкость и электросопротивление переходных слоев. Этот метод также успешно использован для исследования композиционной ВТСП-керамики с примесью ферромагнитных наночастиц оксида кобальта [24]. В настоящей работе нами впервые применен метод импедансной спектроскопии для исследования активной и реактивной компонент электрического импеданса и адмиттанса пластин сильнолегированного азотом синтетического алмаза, в диапазоне частот до 10^4 - 10^7 Гц в интервале температур 10-400 К. Полученные температурные зависимости имеют явно-выраженные особенности, которые ранее не наблюдались при измерениях на постоянном токе. Данные об электрическом импедансе сильнолегированного азотом синтетического алмаза необходимы для разработки различных высокочастотных оптоэлектронных приборов на его основе, как например, квантовых сенсоров и излучателей в виде плотных массивов одиночных парамагнитных NV-центров, а также для понимания процессов переноса заряда в области высоких частот в других сильнолегированных алмазах и алмазоподобных пленках.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пластины кристаллографической ориентации (100) были вырезаны из монокристаллов, выращенных методом НРНТ при давлении 5,5 ГПа и температуре 1500 °С [18], при этом геттер азота в виде алюминия в исходную шихту не добавлялся с целью легирования алмаза азотом. Пластины размером около $4 \times 4 \times 0,3$ мм³ вырезались методом лазерной резки с последующей механической полировкой. Типичный вид пластин и их ИК спектры

поглощения в области примесных азотных центров, полученных на Фурье-ИК-спектрометре VERTEX 80v/Hyperion 2000 Bruker, приведены на рис. 1.

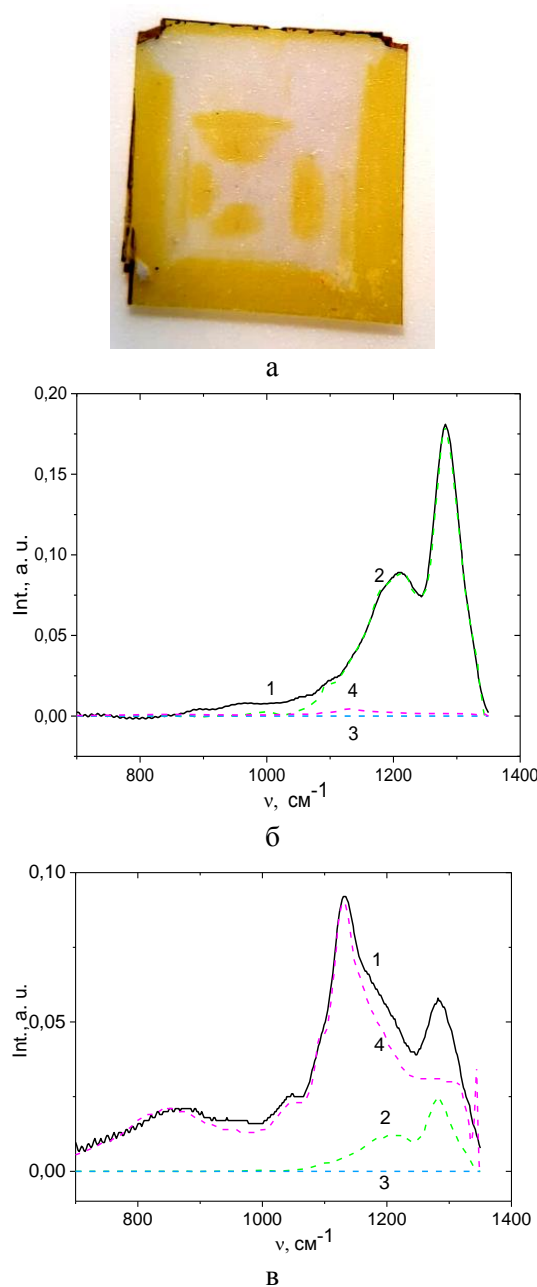


Рис. 1. Вид экспериментального образца пластины среза (100) синтетического монокристалла алмаза, легированного азотом (а), и ИК спектры в области поглощения примесными центрами азота (линии 1) с разложением на спектры А-центров (линии 2), В-центров (линии 3) и С-центров (линии 4) в светлой области пластины (б) и желтой (в)

Fig. 1. The experimental sample plates cut (100) of synthetic single crystal diamond doped with nitrogen (а), and IR spectra in the region of absorption of the impurity centers of the nitrogen (lines 1) with the decomposition of the spectra on A-centers (lines 2), B-centers (lines 3), and C-centers (lines 4) in the bright region of the plate (б), and yellow (в)

Анализ полученных спектров методом разложения на известные спектры А, В и С-центров [1, 25] с оптимальной подгонкой под экспериментальные кривые позволил рассчитать характерные концентрации этих центров: для А-центров: 310 ± 10 ppm и 40 ± 5 ppm в светлых и желтых областях; С-центры 10 ± 3 ppm и 240 ± 10 ppm, соответственно. Таким образом, в светлых и желтых областях пластин концентрации С-центров и А-центров имеют примерно противоположные значения по порядку величины.

Для проведения электрических измерений на обе плоские поверхности пластин были нанесены металлические контакты Mo-Pt методом магнетронного напыления с предварительной фотолитографией таким образом, чтобы между краем пластин и металлическими контактами сохранялся неметализированный отступ шириной 0,3 мм для уменьшения паразитных токов утечки через боковые поверхности пластин. Всего было изготовлено 4 пластины с контактами, которые были соединены параллельно с целью уменьшения общей величины активного электрического сопротивления.

Высокочастотные измерения проводились с помощью двух приборов: измерителя электрического импеданса Keysight E4990A и векторного анализатора цепей Agilent E5071C. Измеритель импеданса работает по 4-х контактной схеме измерения амплитуды тока и сдвига фазы при заданной величине амплитуды напряжения 1 В с разверткой по частоте в выбранном диапазоне 10^4 - 10^7 Гц. Максимальная измеряемая величина активного сопротивления – 2 ГОм. Векторный анализатор цепей измеряет комплексный коэффициент прохождения S_{21} ВЧ-сигнала амплитудой 0,1 В в выбранном диапазоне частот $3 \cdot 10^5$ - 10^7 Гц с последующим программным расчётом полного импеданса, адмиттанса, а также их активной и реактивной компонент в соответствии с эквивалентной схемой подключения исследуемых образцов. Максимальная измеряемая величина активного сопротивления – 5 МОм.

Для исследования зависимости импеданса (адмиттанса) от температуры в диапазоне 10-400 К был использован гелиевый криостат замкнутого цикла Quantum Design PPMS EverCool-II. Измерительная камера после загрузки держателя с образцами продувалась гелием, затем откачивалась до давления около 3 Па, и производился нагрев до 400 К с непрерывным вакуумированием. Затем производилось ступенчатое охлаждение с шагом 10 К и стабилизацией в течение 5-10 мин до температуры 10 К рециркуляцией газообразного гелия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе измерений регистрировались значения полного импеданса $Z(f,T)$, его реальной $Z'(f,T)$ и мнимой $Z''(f,T)$ частей, а также полного адмиттанса $Y(f,T)$, и его реальной $Y'(f,T)$ и мнимой частей $Y''(f,T)$. Анализ годографа $-Z''(Z')$ при различных температурах (рис. 2а) показал, что эквивалентной схемой измеряемых параметров является основная часть в виде параллельного соединения емкости около 17 пФ, слабо зависящей от температуры и частоты, и резистора, сопротивление которого сильно зависит от частоты и температуры.

Кроме того, последовательно с этим контуром соединена нагрузка в виде активной части сопротивления около 500 Ом, которая хорошо видна на годографе при высоких частотах, и емкость около 200 пФ, которая оценена исходя из аппроксимации. Точно эту емкость определить не удалось, поскольку она соединена последовательно с другой, на порядок меньшей емкостью. Эти значения дополнительных емкости и сопротивления хорошо соответствуют типичным данным для емкости и сопротивления барьера Шоттки на границе металл-алмаз.

В соответствии с такой эквивалентной схемой, активная часть сопротивления объема исследуемых образцов алмаза равна обратной части реальной части адмиттанса: $R_a = 1/Y'$ [10]. Частотные зависимости определенной таким образом активной части сопротивления образцов, измеренные на приборе Keysight E4990A при различных температурах, приведены на рис. 2б. Для большей наглядности на рис. 3 представлены более полные 3D графики зависимости активной части сопротивления от частоты и температуры, измеренные обоими приборами, а также 2D-диаграммы в псевдоцветах. На рис. 2б и 3а видно, что в области частот более $5 \cdot 10^5$ Гц на кривых, измеренных прибором Keysight, имеются некие резонансные пики, положение которых зависит от температуры образцов. Эти резонансы, по-видимому, связаны с влиянием подводящих коаксиальных кабелей внутри криостата. Более точные данные в диапазоне $5 \cdot 10^5$ - 10^7 Гц получены на приборе Agilent E5071C, в котором электронная калибровка позволила компенсировать влияние подводящих кабелей к измерительной линии. На рис. 4 приведены характерные температурные зависимости сопротивления для частот 60, 100, 200 и 400 кГц, измеренные на приборе Keysight E4990A, и на частотах 600, 800 кГц и 1 МГц.

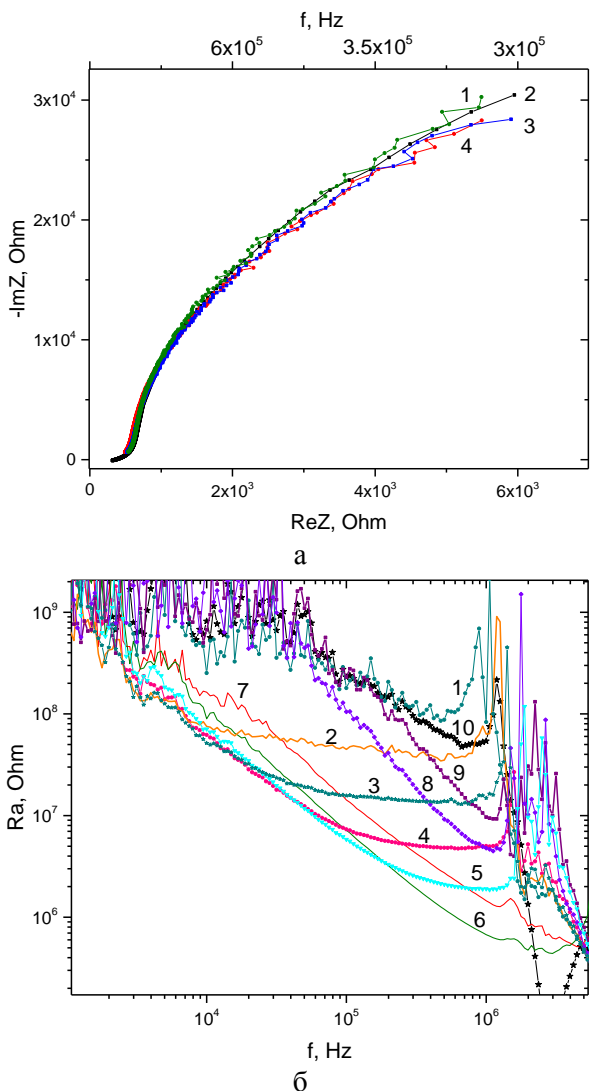


Рис. 2. а) Годографы $-ImZ(ReZ)$ по результатам измерений на приборе Agilent E5071C при температурах: 1 – 10 К, 2 – 400 К, 3- 300 К, 4- 170 К; б) примеры частотных зависимостей активной части электросопротивления при различных температурах, измеренные на приборе Keysight E4990A: 1- 160 К, 2-180 К, 3-190 К, 4-200 К, 5 – 210 К, 6 - 230 К, 7 - 380 К, 8 - 10 К, 9 -20 К, 10 – контрольные данные для резистора 1 ГОм при $T=300$ К

Fig. 2. а) Hodographs $-ImZ(ReZ)$ based on the results of measurements on the Agilent E5071C at temperatures: 1 – 10 K, 2 – 400 K, 3- 300 K, 4- 170 K; б) examples of frequency dependences of the active part of the electrical resistance at different temperatures, measured on the Keysight E4990A device. 1- 160 K, 2-180 K, 3-190 K, 4-200 K, 5 – 210 K, 6 - 230 K, 7 - 380 K, 8 - 10 K, 9 -20 K, 10 – reference data for 1 GOhm resistor at $T=300$ K

Результаты, полученные на обоих приборах, показывают, что температура образцов влияет на частотные зависимости только в диапазоне до примерно 5 МГц (рис. 3). При частотах более 5 МГц сопротивление уменьшается обратно пропорционально частоте, но практически не зависит от температуры и составляет около 1,3 кОм на частоте 10 МГц. В диапазоне частот до 5 МГц зависи-

мость сопротивления от частоты достаточно сильно меняется при различных температурах, как это видно на рис. 2-4.

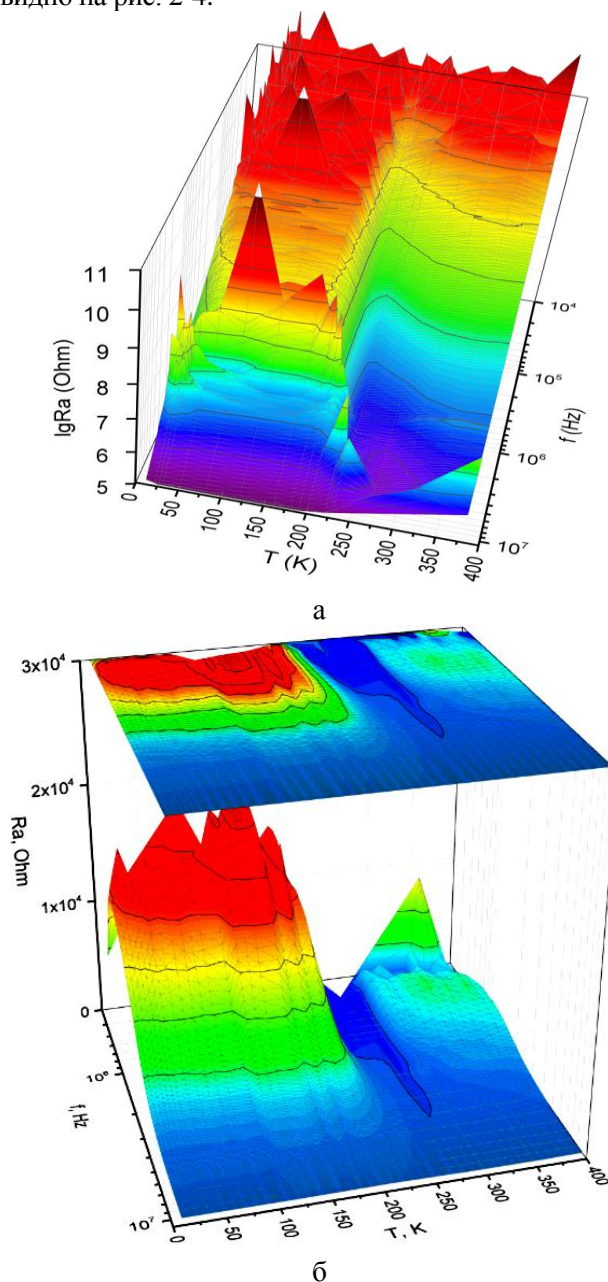


Рис. 3. Зависимость обратной величины реальной части комплексного адмиттанса $1/Y'$, соответствующей активной части электрического сопротивления R_a , от частоты и температуры. Данные а) получены на приборе Keysight E4990A в диапазоне 10^4 - 10^7 Гц; графики б) на приборе Agilent E5071C в диапазоне $3 \cdot 10^5$ - 10^7 Гц

Fig. 3. Dependence of the inverse value of the real part of the complex admittance $1/Y'$, corresponding to the active part of the electrical resistance R_a , on frequency and temperature. Data а) were obtained on the Keysight E4990A device in the range of 10^4 - 10^7 Hz; graphs б) on the Agilent E5071C device in the range of $3 \cdot 10^5$ - 10^7 Hz

Как видно из рис. 2б, на частотах менее 10 кГц во всем исследованном диапазоне темпера-

тур сопротивление образцов превышает предел измерений 2 ГОм, но при $f > 10$ кГц и $T > 190$ К сопротивление R_a соответствовало диапазонам измерений приборов. Измеренные температурные зависимости в широком диапазоне частот имеют общие тенденции: явно выраженный асимметричный минимум при температуре 200-280 К, положение которого плавно смещается в сторону более высокого значения температуры с увеличением частоты, а также снижение сопротивления при $T < 100$ К в целом, и более резкое (на порядок при $f = 400$ кГц) при $T < 50$ К. Помимо этих особенностей, важно отметить существенное изменение частотных зависимостей $R_a(f)$, выражающееся не только в изменениях величины $R_a(T)$ при фиксированных частотах, но и в изменении наклона кривых $R_a(f)$ при различных температурах, что наглядно видно на рис. 2б и рис. 3. Так например, если для контрольного резистора 1 ГОм наклон графика $R_a(f)$ в диапазоне частот $5 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5$ Гц в логарифмических координатах соответствует показателю степени $n = -0,86$ при $T = 300$ К, то для образцов легированных азотом алмазов $n = -1,07$ при температурах 300-380 К, а при охлаждении показатель увеличивается до величины $n = -1,2$ при $T = 230$ К, и до величины $-1,5$ при $T = 10$ -20 К. В области температурной аномалии 180-210 К наклон графиков $R_a(f)$ уменьшается с увеличением частоты таким образом, что величина n изменяется от $-1,1$ до 0 (рис. 2б). При этом величина сопротивления на фиксированных частотах в диапазоне 200-500 кГц увеличивается на порядок с уменьшением температуры от 210 К до 180 К.

Значение показателя n в диапазоне $(-0,8) - (-1,2)$ характерно для аморфных широкозонных полупроводников, как например α -Se и халькогенидов As_2Se_3 , As_2S_3 , причем атомная структура таких бинарных сплавов характеризуется различной степенью разупорядочения (наличие иерархических кольцевых и ветвистых структур) [20, 21]. Абсолютная величина n увеличивается с понижением температуры, что обусловлено переходом от мультипрыжкового характера проводимости к однопрыжковому. Также отмечается, что величина проводимости при повышении температуры от 77 К до 300 К обычно не превышает одного порядка. Однако аномалии температурных зависимостей реальной части комплексной проводимости в данном диапазоне в работе [20], цитированных в ней и более поздних, не наблюдались ни при каких частотах измерений. Увеличение абсолютной величины показателя n до 2 наблюдалось при наличии контактного сопротивления порядка 1 кОм в частотном диапазоне, обусловленном соотноше-

нием между сопротивлениями контактов и объема исследованных образцов. Частотные зависимости в диапазоне $f > 2$ МГц, измеренные на приборе Agilent (рис. 3б), также имеют величину $n = -2$ с достаточно высокой точностью. Это значение частоты соответствует величине реальной части импеданса $Z' = 750$ Ом (рис. 2а), которая означает последовательное сопротивление контактного сопротивления R_s . В диапазоне частот 300 кГц – 1 МГц при температурах 50-180 К величина n плавно уменьшается с понижением частоты. Это указывает на режим насыщения проводимости в объеме образца при низких температурах [20]. В то же время, в области температурной аномалии сопротивления от $T = 180$ К до 210 К также наблюдаются достаточно протяженные по частоте участки, в области которых активная часть сопротивления почти не меняется, т.е. $n \approx 0$. С повышением температуры начало этих участков смещается в область более высоких частот, т.е. насыщение проводимости наблюдается при более высоких частотах с повышением температуры. Так же, как и в случае халькогенидов [20, 21], измеренное изменение электрической емкости с увеличением частоты в легированных азотом алмазах не превышает 15%. Таким образом, сопоставляя частотные и температурные зависимости реальной и мнимой частей комплексного адмиттанса легированных азотом алмазов с известными данными для других широкозонных аморфных полупроводников, в частности, халькогенидов, можно отметить типичные для разупорядоченных электронных систем черты. В то же время, наличие температурных аномалий в случае легированных азотом алмазов заслуживает более пристального внимания. Плавное увеличение величины проводимости в режиме насыщения на 10-20% с понижением температуры от примерно 300 К до 210-270 К сменяется резким спадом примерно на порядок при $T = 180$ -210 К, что может быть обусловлено сначала небольшим ростом, а затем более значительным спадом плотности состояний вблизи уровня Ферми N_F [20]. Для выяснения причины такого поведения необходимы более детальные исследования образцов алмазов, легированных азотом с различной концентрацией А, В и С-центров. Большой интерес также представляет наблюдающееся уменьшение сопротивления при $T < 100$ К, и в особенности, резкое уменьшение при $T < 50$ К. Это также может быть связано с перестройкой энергетического спектра локализованных и частично-локализованных состояний и увеличением N_F . Но возможно таким образом проявляются недавно обнаруженные явления магнитного упорядо-

дочения и слабой сверхпроводимости в легированных азотом алмазах [26]. Электрический импеданс различных образцов алмазов в этой области температур также требует более пристального изучения.

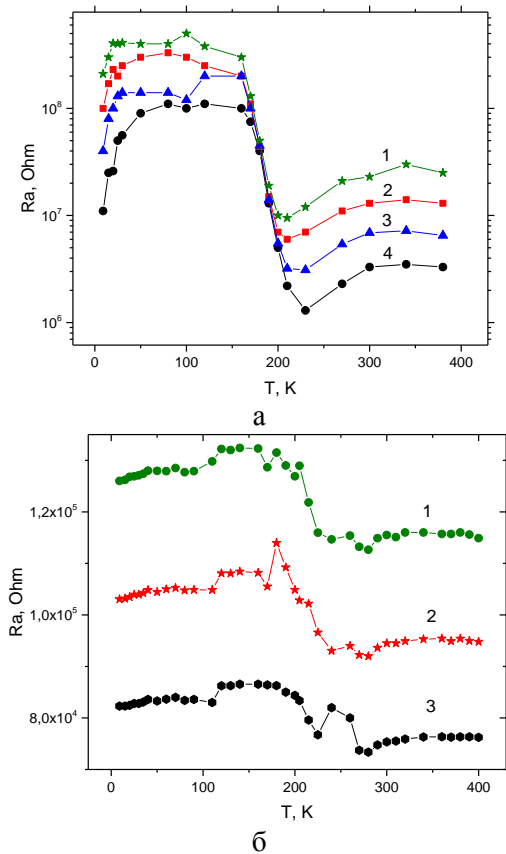


Рис. 4. Температурные зависимости обратной величины реальной части комплексного адмиттанса $1/Y'$, соответствующей активной части электрического сопротивления R_a , при различных частотах: а) данные измерений Keysight E4990A: 1-60 кГц, 2 – 100 кГц, 3 – 200 кГц, 4- 400 кГц; б) данные измерений Agilent E5071C: 1 - 600 кГц, 2 – 800 кГц, 3 – 1 МГц
Fig. 4. Temperature dependences of an inverse value of the real part of the complex admittance $1/Y'$, corresponding to the active part of the electrical resistance R_a , at various frequencies indicated in the graphs; а) measurement data by Keysight E4990A: 1 - 60 kHz, 2 – 100 kHz, 3 – 200 kHz, 4- 400 kHz; б) – data obtained by Agilent E5071C: 1 - 600 kHz, 2 – 800 kHz, 3 – 1 MHz

ВЫВОДЫ

Импедансная спектроскопия неравномерно легированных азотом в концентрации 200-300 ppm А- и С-центров синтетических монокристаллов алмаза при низких температурах позволяет выявить характерные для разупорядоченных электронных систем свойства, а также разделить вклад в общий сигнал объема исследованных экспериментальных образцов в виде 4-х тонких металлизированных пластин, соединенных параллельно, и контактных слоев с барьером Шоттки. В исследованном диапазоне температур 10-400 К активная

часть электросопротивления, рассчитанная как обратная величина реальной части адмиттанса (в соответствии с эквивалентной схемой объема образцов), возрастает в пределах одного порядка величины при понижении температуры, а зависимость от частоты переменного тока в диапазоне 10^4 - 10^6 Гц обратно-пропорциональна с показателем степени, изменяющимся в диапазоне (-0,8) – (-1,2), что характерно для перехода от мультипрыжковой проводимости к однопрыжковой. Электрическая емкость и, соответственно, диэлектрическая проницаемость исследованных легированных азотом синтетических монокристаллов алмаза не зависит от частоты в указанном диапазоне и увеличивается примерно на 10% при понижении температуры, что также характерно для аморфных и разупорядоченных широкозонных полупроводников, таких как например α -Se, As_2Se_3 , As_2S_3 . На температурных зависимостях впервые выявлены аномалии в виде абсолютного локального минимума активной части сопротивления при температурах 210-270 К (в зависимости от частоты сигнала), а также существенного, до одного порядка величины (на частоте 400 кГц), уменьшения сопротивления при температурах ниже 50 К. Эти аномалии могут быть связаны с перестройкой энергетического спектра носителей заряда, обусловленного увеличением плотности состояний вблизи уровня Ферми N_F , а также магнитным упорядочением парамагнитных азотных примесных центров, сопровождающихся эффектом слабой сверхпроводимости [26], который не удалось зарегистрировать в режиме постоянного тока. Необходимы дальнейшие исследования сильнолегированных азотом монокристаллов алмазов, чтобы выделить характерный вклад С-, и А-центров, а также NV-центров азота, и построить модель энергетического спектра носителей заряда. Такая информация также необходима для создания различных квантовых оптоэлектронных устройств на основе легированных азотом синтетических монокристаллов алмаза, как например сенсоров и однофотонных источников излучения на основе плотных массивов одиночных NV-центров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: Издательство ИКАР. 2017. 228 с.
2. Koizumi S., Umezawa H., Pernot J., Suzuki M. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Elsevier Ltd., Woodhead Publishing. 2018. 433 p.
3. Bormashov V.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Blank V.D. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique. *Diamond Rel. Mat.* 2017. V. 75. P. 78-84. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006.
4. Polyakov A., Smirnov N., Tarelkin S., Govorkov A., Bormashov V., Kuznetsov M., Teteruk D., Buga S., Kornilov N., Leeb I.-H. Electrical properties of diamond platinum vertical Schottky barrier diodes. *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3S. P. S159-S164.
5. Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Волков А.П., Голованов А.В., Кузнецов М.С., Корнилов Н.В., Тетерук Д.В., Терентьев С.А., Бланк В.Д. Электрические свойства высококачественных синтетических монокристаллов алмаза, легированных бором, и диодов Шоттки на их основе. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1-1. С. 36-42.
6. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. Development of nuclear microbattery prototype based on Schottky barrier diamond diodes. *Phys. Stat. Sol. A*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539-2547. DOI: 10.1002/pssa.201532214.
7. Reichmann M. P., Alexopoulos A., Artuso M. Diamond detector technology: status and perspectives. The European Physical Society Conference on High Energy Physics (EPS-HEP2017). Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN). Department of Physics and Astronomy of the University of Padova. July 2017. Venice, Italy. P. 516-526.
8. Bernardi E., Nelz R., Sonusen S., Neu E. Nanoscale sensing using point defects in single-crystal diamond: recent progress on nitrogen vacancy center-based sensors. *Crystals*. 2017. V. 7(5). P. 124-1 -124-21. DOI: 10.3390/cryst7050124.
9. Robledo L., Childress L., Bernien H., Hensen B., Alkemade P.F.A., Hanson R. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register. *Nature*. 2011. V. 477. P. 574-578.
10. Childress L., Hanson R. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. *MRS Bull.* 2013. V. 38(2). P. 134-138. DOI: 10.1557/mrs.2013.20.
11. Prawer S., Aharonovich I. Quantum information processing with diamond. Elsevier/WP, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2014. 367 p.
12. Maurer P.C., Kucsko G., Latta C., Jiang L., Yao N.Y., Bennett S.D., Pastawski F., Hunger D., Chisholm N., Markham M., Twitchen D.J., Cirac J.I., Lukin M.D. Room-temperature quantum bit memory exceeding one second. *Science*. 2012. V. 336. P. 1283-6. DOI: 10.1126/science.1220513.
13. Dhomkar S., Henshaw J., Jayakumar H., Meriles C.A. Long-term data storage in diamond. *Sci. Adv.* 2016. 2. P. e1600911. DOI: 10.1126/sciadv.1600911.
1. Khmel'nitskii R. A., Talipov N.K., Chucheva G.V. Synthetic diamond for electronics and optics. M.: IKAR Publishing. 2017. 228 p. (in Russian).
2. Koizumi S., Umezawa H., Pernot J., Suzuki M. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Elsevier Ltd., Woodhead Publishing. 2018. 433 p.
3. Bormashov V.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Blank V.D. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique. *Diamond Rel. Mat.* 2017. V. 75. P. 78-84. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006.
4. Polyakov A., Smirnov N., Tarelkin S., Govorkov A., Bormashov V., Kuznetsov M., Teteruk D., Buga S., Kornilov N., Leeb I.-H. Electrical properties of diamond platinum vertical Schottky barrier diodes. *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3S. P. S159-S164.
5. Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Volkov A.P., Golovanov A.V., Kuznetsov M.S., Kornilov N.V., Teteruk D.V., Terentev S.A., Blank V.D. Electrical properties of high-quality synthetic boron-doped diamond single crystals and Schottky barrier diodes on their basis. *Zav. Lab. Diagn. nor. Mater.* 2017. V. 54. N 1. P. 36-42 (in Russian).
6. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. Development of nuclear microbattery prototype based on Schottky barrier diamond diodes. *Phys. Stat. Sol. A*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539-2547. DOI: 10.1002/pssa.201532214.
7. Reichmann M. P., Alexopoulos A., Artuso M. Diamond detector technology: status and perspectives. The European Physical Society Conference on High Energy Physics (EPS-HEP2017). Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN). Department of Physics and Astronomy of the University of Padova. July 2017. Venice, Italy. P. 516-526.
8. Bernardi E., Nelz R., Sonusen S., Neu E. Nanoscale sensing using point defects in single-crystal diamond: recent progress on nitrogen vacancy center-based sensors. *Crystals*. 2017. V. 7(5). P. 124-1 -124-21. DOI: 10.3390/cryst7050124.
9. Robledo L., Childress L., Bernien H., Hensen B., Alkemade P.F.A., Hanson R. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register. *Nature*. 2011. V. 477. P. 574-578.
10. Childress L., Hanson R. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. *MRS Bull.* 2013. V. 38(2). P. 134-138. DOI: 10.1557/mrs.2013.20.
11. Prawer S., Aharonovich I. Quantum information processing with diamond. Elsevier/WP, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2014. 367 p.
12. Maurer P.C., Kucsko G., Latta C., Jiang L., Yao N.Y., Bennett S.D., Pastawski F., Hunger D., Chisholm N., Markham M., Twitchen D.J., Cirac J.I., Lukin M.D. Room-temperature quantum bit memory exceeding one second. *Science*. 2012. V. 336. P. 1283-6. DOI: 10.1126/science.1220513.
13. Dhomkar S., Henshaw J., Jayakumar H., Meriles C.A. Long-term data storage in diamond. *Sci. Adv.* 2016. 2. P. e1600911. DOI: 10.1126/sciadv.1600911.
14. Bernien H., Hensen B., Pfaff W., Koolstra G., Blok M.S., Robledo L., Taminiau T.H., Markham M., Twitchen D.J., Childress L., Hanson R. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres. *Nature*. 2013. V. 497. P. 86-90. DOI: 10.1038/nature12016.

14. **Bernien H., Hensen B., Pfaff W., Koolstra G., Blok M.S., Robledo L., Taminiu T.H., Markham M., Twitchen D.J., Childress L., Hanson R.** Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres. *Nature*. 2013. V. 497. P. 86–90. DOI: 10.1038/nature12016.
15. **Shenderova O.A., Shames A.I., Nunn N.A., Torelli M.D., Vlasov I., Zaitsev A.** Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles. *J. Vac. Sci. Technol.* 2019. V. B 37(3). P. 030802-1–27. DOI: 10.1116/1.5089898.
16. **Rubinas O.R., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Bolshedvorskii S.V., Sorokin V.N., Smolyaninov A.N., Vins V.G., Yelisseyev A.P., Akimov A.V.** Spin properties of NV centers in high-pressure, high-temperature grown diamond. *J. Phys. Commun.* 2018. V. 2. P. 115003-1-12. DOI: 10.1088/2399-6528/aae992.
17. **Trofimov S.D., Tarelkin S.A., Bolshedvorskii S.V., Bormashov V.S., Troshchiev S.Yu., Golovanov A.V., Luparev N.V., Prikhodko D.D., Terentiev S.A., Akimov A.V., Kargin N.I., Kukin N.S., Gusev A.S., Shemukhin A.A., Buga S.G., Blank V.D.** Spatially controlled fabrication of single NV centers in Ila HPHT diamond. *Opt. Mater. Express*. 2020. V. 10. N 1. P. 198-207. DOI: 10.1364/OME.10.000198.
18. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N.** The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. *Diamond Rel. Mat.* 2007. V. 16. P. 800 – 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.
19. **Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Semenov A.N.** Electrical properties of synthetic single crystal diamonds with different density of doping boron. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 9–12 (in Russian).
20. **Lakatos A.I., Abkowitz M.** Electrical properties of amorphous Se, As₂Se₃, and As₂S₃. *Phys. Rev. B*. 1971. V. 3. P. 1791-1800.
21. **Long A.R.** Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors. *Adv. Phys.* 1982. V. 31. N 5. P. 553-637. DOI: 10.1080/00018738200101418.
22. **Поклонский Н.А., Горбачук Н.И.** Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск: Издательство БГУ. 2005. 130 с.
23. **Saha S., Das A.K., Hatada R., Ensinger W., Flege S., Baba K., Meikap A.K.** Electrical transport properties of Ni-doped diamond-like carbon films at and above room temperature. *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 154104-1-154104-11. DOI: 10.1063/1.5118871.
24. **Mumtaz M., Naveed M., Amin B., Imran M., Nasir Khan M.** Temperature dependent impedance spectroscopy of (Co₃O₄)_x/CuTi-1223 nanoparticles-superconductor composites. *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 4351–4359. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.029.
25. **Ashfold M. N. R., Goss J.P., Green B.L., May P.W., Newton M.E., Peaker C.V.** Nitrogen in diamond. *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 12. P. 5745-5794. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00518.
26. **Barzola-Quiquia J., Stiller M., Esquinazi P.D., Molle A., Wunderlich R., Pezzagna S., Meijer J., Kossack W., Buga S.** Unconventional magnetization below 25 K in nitrogen-doped diamond provides hints for the existence of superconductivity and superparamagnetism. *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 8743-1 – 8743-14. DOI: 10.1038/s41598-019-45004-61.
15. **Shenderova O.A., Shames A.I., Nunn N.A., Torelli M.D., Vlasov I., Zaitsev A.** Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles. *J. Vac. Sci. Technol.* 2019. V. B 37(3). P. 030802-1–27. DOI: 10.1116/1.5089898.
16. **Rubinas O.R., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Bolshedvorskii S.V., Sorokin V.N., Smolyaninov A.N., Vins V.G., Yelisseyev A.P., Akimov A.V.** Spin properties of NV centers in high-pressure, high-temperature grown diamond. *J. Phys. Commun.* 2018. V. 2. P. 115003-1-12. DOI: 10.1088/2399-6528/aae992.
17. **Trofimov S.D., Tarelkin S.A., Bolshedvorskii S.V., Bormashov V.S., Troshchiev S.Yu., Golovanov A.V., Luparev N.V., Prikhodko D.D., Terentiev S.A., Akimov A.V., Kargin N.I., Kukin N.S., Gusev A.S., Shemukhin A.A., Buga S.G., Blank V.D.** Spatially controlled fabrication of single NV centers in Ila HPHT diamond. *Opt. Mater. Express*. 2020. V. 10. N 1. P. 198-207. DOI: 10.1364/OME.10.000198.
18. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N.** The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. *Diamond Rel. Mat.* 2007. V. 16. P. 800 – 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.
19. **Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Semenov A.N.** Electrical properties of synthetic single crystal diamonds with different density of doping boron. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 9–12 (in Russian).
20. **Lakatos A.I., Abkowitz M.** Electrical properties of amorphous Se, As₂Se₃, and As₂S₃. *Phys. Rev. B*. 1971. V. 3. P. 1791-1800.
21. **Long A.R.** Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors. *Adv. Phys.* 1982. V. 31. N 5. P. 553-637. DOI: 10.1080/00018738200101418.
22. **Poklonskiy N.A., Gorbachuk N.I.** Bases of impedance spectroscopy of composites: a course of lectures. Minsk: Belarus State University publishing house. 2005. 130 p. (in Russian).
23. **Saha S., Das A.K., Hatada R., Ensinger W., Flege S., Baba K., Meikap A.K.** Electrical transport properties of Ni-doped diamond-like carbon films at and above room temperature. *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 154104-1-154104-11. DOI: 10.1063/1.5118871.
24. **Mumtaz M., Naveed M., Amin B., Imran M., Nasir Khan M.** Temperature dependent impedance spectroscopy of (Co₃O₄)_x/CuTi-1223 nanoparticles-superconductor composites. *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 4351–4359. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.029.
25. **Ashfold M. N. R., Goss J.P., Green B.L., May P.W., Newton M.E., Peaker C.V.** Nitrogen in diamond. *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 12. P. 5745-5794. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00518.
26. **Barzola-Quiquia J., Stiller M., Esquinazi P.D., Molle A., Wunderlich R., Pezzagna S., Meijer J., Kossack W., Buga S.** Unconventional magnetization below 25 K in nitrogen-doped diamond provides hints for the existence of superconductivity and superparamagnetism. *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 8743-1 – 8743-14. DOI: 10.1038/s41598-019-45004-61.

Поступила в редакцию (Received) 07.10.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2020