

05

Инвертирование при нормальных условиях сигнала электронного парамагнитного резонанса P1-центра в монокристалле синтетического алмаза

© Н.А. Поклонский

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: poklonski@bsu.by

Поступило в Редакцию 23 ноября 2005 г.

При комнатной температуре в темноте на воздухе исследовался электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) алмаза массой 0.15 carat. Монокристалл выращен на аппарате типа „разрезная сфера“ в системе Fe–Co–C методом температурного градиента. Обнаружено, что для термобарически обработанного алмаза с увеличением СВЧ-мощности от $70 \mu\text{W}$ до 70mW в H_{102} -резонаторе сигнал ЭПР от атомов азота (P1-центров, азота в C-форме) инвертируется. Скорость сканирования поляризирующего магнитного поля — от 0.5 до 5 мТ/мин. В исходном алмазе (до термобарической обработки) инверсия сигнала ЭПР не наблюдается.

PACS: 76.30.-v, 81.05.Uw

Кристаллы алмаза практически не рассматриваются как перспективный рабочий материал для лазеров (см., например, обзорные статьи в [1]). Однако инверсная населенность спиновых уровней (инвертированный сигнал ЭПР) в кристаллах алмаза наблюдалась более 25 лет назад [2] при подсветке с энергией фотонов меньше ширины запрещенной энергетической зоны (см. также [3]).

В работе [4] на рис. 7 в сложном спектре ЭПР кристалла синтетического алмаза типа Па, имплантированного ионами фосфора, явно видна (при температуре $T = 200 \text{K}$ и СВЧ-мощности 20mW) инверсия трех линий (сигналов). На этом рисунке можно увидеть, что боковые линии ЭПР отстоят от центральной на 3.36 мТ. При ориентации магнитной индукции $\mathbf{B} \parallel [100]$ такое расщепление линий соответствует в алмазе P1-центру [5], однако авторы [4] не обратили на это внимания.

Отметим, что в одном из ЭПР спектров кристаллов природного алмаза при комнатной температуре, приведенных на рис. 1, *e* в [6], можно заметить проявление инверсии линии резонансного парамагнитного поглощения.

Ранее в [7] при нормальных условиях (при комнатной температуре в темноте на воздухе) наблюдалась инверсия ЭПР-сигнала в синтетических кристаллах алмаза, выращенных в системе Fe–Ni–C и термобарически обработанных в аппаратах типа „разрезная сфера“. (Технология синтеза, термобарическая обработка и оптические свойства таких алмазов описаны в [8,9]).

Цель работы — исследование инверсной населенности спиновых уровней (инвертирования сигнала ЭПР) на монокристалле алмаза, выращенном в системе Fe–Co–C при давлении 5.7 GPa и температуре 1600°C в течение 65 h и затем прошедшем термобарическую обработку (6.8 GPa, 1900°C, 10 h).

Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре на спектрометре „RadioPAN SE/X-2543“ с резонатором H_{102} (частота 9.321 GHz). Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 kHz и амплитудой 0.02 mT; чувствительность спектрометра — $3 \cdot 10^{12}$ spin/mT. Измерения индукции поляризуемого магнитного поля (с погрешностью $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ mT) проводились ЯМР-магнитометром и датчиком Холла, частоты в СВЧ-резонаторе — частотомером. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки H_1 -компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина ($Al_2O_3:Cr$), размещенный на стенке резонатора. Исследуемые образцы алмаза помещались в центр резонатора (пучность магнитной компоненты сверхвысокочастотного поля). Использовался стандартный режим регистрации спектров ЭПР с автоподстройкой частоты клистрона по измерительному H_{102} -резонатору. Выбор режимов регистрации ЭПР определялся известными требованиями неискаженной регистрации первой производной сигнала резонансного поглощения по магнитной индукции [10].

Спектры ЭПР регистрировались как в фазе с модуляцией магнитного поля, т.е. при $\varphi = 0^\circ$ (синфазный сигнал A_0), так и при $\varphi = 90^\circ$ (квадратурный сигнал A_{90}) [11]. Это позволяет при частоте модуляции 100 kHz регистрировать парамагнитные центры с временами релаксации меньше $1.6 \mu s$ (при $\varphi = 0^\circ$) и центры с временами парамагнитной релаксации больше $1.6 \mu s$ (при $\varphi = 90^\circ$).

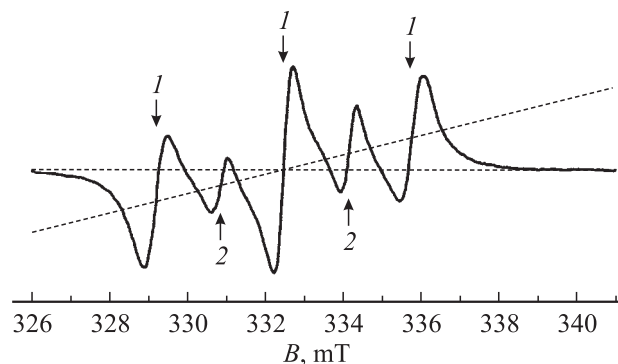


Рис. 1. Спектр ЭПР исходного алмаза (до термобарической обработки): 1 — P1-центр (азот в C-форме), 2 — обменно-связанные атомы азота. Вектор магнитной индукции \mathbf{B} перпендикулярен плоскости (100); скорость сканирования — 1 мТ/мин; амплитуда модуляции 0.02 мТ; СВЧ-мощность — 70 мW. Пунктирная линия проведена через центры пяти линий поглощения.

Отметим, что в работе [12] на природных алмазах типа Ia при $T = 300$ К квадратурный сигнал ЭПР от P1-центра (атом ^{14}N в узле решетки алмаза) испытывал инверсию. При этом синфазный сигнал ($\varphi = 0^\circ$) практически не наблюдался для тех же условий регистрации.

В исходных кристаллах синтетического алмаза, выращенных в системе Fe–Co–C, регистрировались синфазные сигналы ЭПР от двух типов парамагнитных центров: одиночных атомов азота, замещающих углерод в узле кристаллической решетки (P1-центр) и обменно-связанных атомов азота (рис. 1). Это свидетельствует о высокой концентрации атомов азота в образцах ($5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), когда проявляются их обменные взаимодействия [13]. На рис. 1 виден наклон всего спектра первой производной линии поглощения СВЧ-излучения азотсодержащими дефектами по магнитной индукции поляризуемого магнитного поля B относительно нулевой линии (показано пунктиром). Это может означать влияние на спектр ЭПР магниторезистивного эффекта [14] от „квазиметаллических“ плоскостей из атомов Co, имеющих согласно [15], кристаллохимические предпосылки встраиваться в сектора роста {111}. (Проявление магнитного взаимодействия в наногранулированных пленках кобальта описано в [16].)

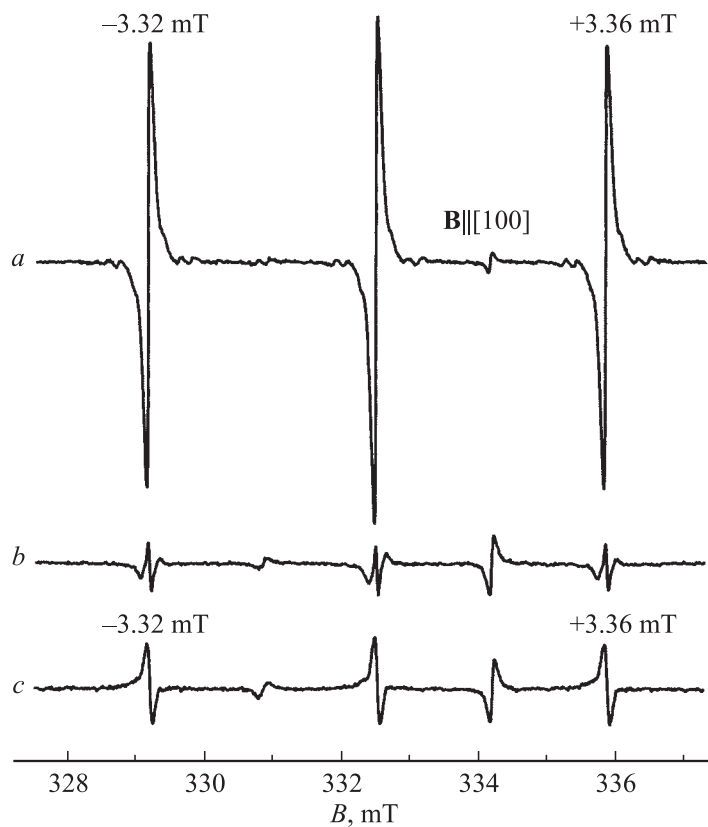


Рис. 2. Спектры ЭПР термобарически обработанного алмаза, регистрируемые при температуре 300 К для трех уровней СВЧ-мощности в H_{102} -резонаторе: a — $70 \mu\text{W}$, b — 14 mW , c — 70 mW . Вектор магнитной индукции \mathbf{B} перпендикулярен плоскости (100); скорость сканирования — 1 mT/min . Регистрация ЭПР в фазе с модуляцией поляризующего поля на частоте 100 kHz с амплитудой 0.02 mT . Показаны сдвиги низкополевых (–) и высокополевых (+) спутников от центральной линии.

На рис. 2 представлены ЭПР-спектры алмаза после его термобарической обработки при давлении 6.8 GPa и температуре 1900°C в течение 10 h . (При этом темно-желтый цвет исходного кристалла стал

светло-желтым.) На рис. 2, *a* видно, что при СВЧ-мощности $70 \mu\text{W}$ спектр ЭПР от P1-центров (атомов азота в C-форме) согласуется с известными данными [2,5] для ориентации вектора магнитной индукции \mathbf{B} поляризующего поля параллельно направлению [100] в решетке алмаза. Отметим, что низкополевая линия (спутник) находится на 0.04 mT ближе к центральной линии, чем высокополевая. С увеличением подводимой к образцу СВЧ-мощности наблюдается уменьшение интенсивности всех трех компонент P1-центра практически до нуля (рис. 2, *b*) с последующей инверсией (рис. 2, *c*). Из рис. 2, *b* видно, что в кристалле имеются два типа P1-центров. На характер перехода к инвертированному ЭПР-спектру P1-центра практически не влияет увеличение температуры образца до 140°C (использовался термовариатор в H_{102} -резонаторе).

На рис. 2, *c* видно, что при мощности 70 mW в синфазном спектре ЭПР наблюдаются инвертированный сигнал от P1-центров и неинвертированный сигнал от обменно-связанных атомов азота в алмазе. Из сопоставления рис. 2, *a* и *c* видно, что сигнал от обменно-связанного азота в алмазе (линии 2 на рис. 1) как обычно (см., например, [13]) растет с ростом СВЧ-мощности.

Отметим, что центральная линия P1-центра (рис. 2) имеет ширину $\delta B = 0.07 \text{ mT}$ при СВЧ-мощности $70 \mu\text{W}$ и 70 mW . До термобарической обработки алмаза (рис. 1) ширина центральной ЭПР-линии P1-центра $\delta B \approx 0.53 \text{ mT}$. Из данных работы [17] находим, что уменьшение ширины линии в 7.5 раза в результате термобарической обработки соответствует уменьшению концентрации P1-центров в 7.5 раз. (Это согласуется с указанным в [9] уменьшением оптического поглощения P1-центрами в результате подобной термобарической обработки кристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Ni–C.)

Заметим, что переход от ЭПР-спектра (*c*) к спектру (*a*) на рис. 2 регистрируется также при подъеме держателя с образцом из центра на периферию H_{102} -резонатора (в пределах однородности магнитного поля модуляции (100 kHz) при СВЧ-мощности 70 mW).

На рис. 3 показано изменение отношения амплитуд A_{90} и A_0 центральной компоненты ЭПР-спектра, измеренных в квадратуре ($\varphi = 90^\circ$) и в фазе ($\varphi = 0^\circ$) с модуляцией на частоте 100 kHz поляризующего поля в зависимости от напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля. Видно, что в интервале изменения H_1/H_{1m} от 0.4 до 0.5 (от 11 до 18 mW) синфазный сигнал (A_0) практически исчезает, но при

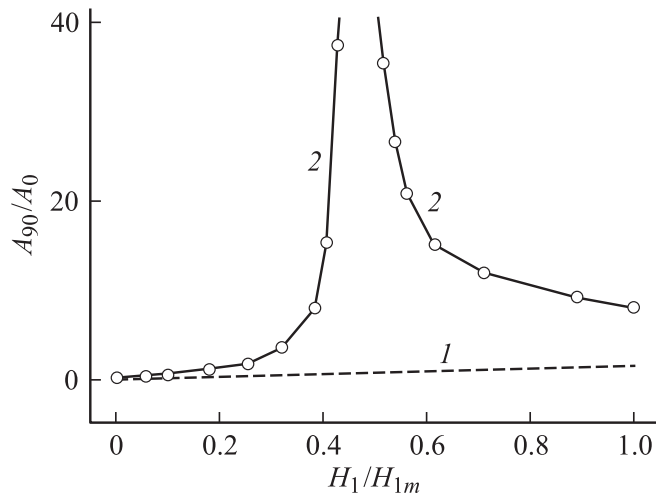


Рис. 3. Зависимость отношения амплитуд сигнала ЭПР центральной компоненты P1-центра в алмазе, регистрируемых в квадратуре (A_{90}) и в фазе (A_0) с модуляцией (частота 100 kHz, амплитуда 0.02 mT) поляризирующего магнитного поля, от величины напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в центре H_{102} -резонатора; H_{1m} соответствует СВЧ-мощности 70 mW: 1 — исходный образец, 2 — образец после термобарической обработки.

$H_1/H_{1m} = 1$ (для 70 mW) имеем $A_{90}/A_0 \approx 10$ (кривая 2). Для исходного образца алмаза отношение A_{90}/A_0 монотонно увеличивается от 0 до 1.5 с ростом СВЧ-мощности (кривая 1).

В заключение отметим, что детали процессов агрегации азота [18], встраивания атомов кобальта [19], никеля [20] и железа, а также их взаимное влияние [21] в кристаллической решетке синтетических алмазов еще не установлены, поэтому здесь представлены только экспериментальные данные. Интерпретация феномена инверсии сигнала электронного парамагнитного резонанса атомов азота в кристаллах алмаза будет рассмотрена отдельно.

Выражаю признательность Н.М. Лапчук, Г.А. Гусакову и В.Г. Баеву за обсуждение вопросов синтеза и помощь в характеристике монокристаллов алмаза.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф05-281).

Список литературы

- [1] *Special issue on wide bandgap semiconductor devices* // Proc. IEEE. 2002. V. 90. N 6.
- [2] *Loubser J.H.N., van Wyk J.A.* // Rep. Prog. Phys. 1978. V. 41. N 8. P. 1201–1248.
- [3] *Harrison J., Sellars M.J., Manson N.B.* // J. Lumin. 2004. V. 107. N 1–4. P. 245–248.
- [4] *Isoya J., Kanda H., Sakaguchi I., Morita Y., Ohshima T.* // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 50. N 4. P. 321–330.
- [5] *Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 6. P. 1546–1552.
- [6] *Щербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А.* // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 4. С. 851–854.
- [7] *Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Лапчук Т.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 107. № 12. С. 880–883.
- [8] *Соловьев В.С., Гусаков Г.А., Крекотень О.В., Семенов Е.А., Воронай Е.С., Самцов М.П., Деменченко А.Н.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2000. № 2. С. 31–38.
- [9] *Мудрый А.В., Ларионова Т.П., Шакин И.А., Гусаков Г.А., Дубров Г.А., Тихонов В.В.* // ФТП. 2004. Т. 38. № 5. С. 538–542.
- [10] *Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E.* Electron paramagnetic resonance — Elementary theory and practical applications. New York: Wiley-Interscience, 1994. 592 p.
- [11] *Harbridge J.R., Rinard G.A., Quine R.W., Eaton S.S., Eaton G.R.* // J. Magn. Reson. 2002. V. 156. N 1. P. 41–51.
- [12] *Barklie R.C., Guven J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. N 25. P. 3621–3631.
- [13] *The properties of natural and synthetic diamonds* / Ed. by J.E. Field. London: Academic Press, 1992. 710 p.
- [14] *Гусева В.Б., Зацепин А.Ф., Важеннин В.А., Schmidt B., Гаврилов Н.В., Чолах С.О.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 4. С. 650–653.
- [15] *Hayakawa Sh., Jia X.-P., Wakatsuki M., Gohshi Y., Hirokawa T.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 210. N 1–3. P. 388–394.
- [16] *Исхаков Р.С., Фролов Г.И., Жигалов В.С., Прокофьев Д.Е.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 51–57.
- [17] *Van Wyk J.A., Reynhardt E.C., High G.L., Kiflawi I.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. N 12. P. 1790–1793.

- [18] *Babich Y.V., Feigelson B.N., Yelisseyev A.P.* // *Diamond Relat. Mater.* 2004. V. 13. N 10. P. 1802–1806.
- [19] *Twitchen D.J., Baker J.M., Newton M.E., Johnston K.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. N 1. P. 9–11.
- [20] *Yelisseyev A., Lawson S., Sildos I., Osvet A., Nadolinny V., Feigelson B., Baker J.M., Newton M., Yuryeva O.* // *Diamond Relat. Mater.* 2003. V. 12. N 12. P. 2147–2168.
- [21] *Fisher D., Lawson S.C.* // *Diamond Relat. Mater.* 1998. V. 7. N 2–5. P. 299–304.