

05

Импульсный ЭПР Р1 центров в синтетическом алмазе при бихроматическом возбуждении

© Г.Г. Федорук, А.П. Сайко, С.А. Маркевич, О.Н. Поклонская

Institute of Physics, University of Szczecin, 70-451, Szczecin, Poland
ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“, Минск, Беларусь
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: saiko@iftf.bas-net.by

Поступило в Редакцию 14 октября 2008 г.

Методом нестационарной нутации исследована динамика взаимодействия Р1 центров в синтетическом алмазе с бихроматическим излучением: микроволновым (МВ) и радиочастотным (РЧ) полями в конфигурации, характерной для стационарной ЭПР спектроскопии с модуляцией магнитного поля. Показано, что термобарическая обработка кристалла приводит к увеличению времени фазовой релаксации Р1 центров. В условиях нутационного резонанса, когда частота РЧ поля близка к эффективной частоте Раби в МВ поле, наблюдается дополнительное замедление фазовой релаксации. С учетом полученных данных обсуждается инверсия линий Р1 центров, обнаруженная недавно в стационарном ЭПР.

PACS: 76.30.-v, 84.40.Ik, 32.80.Wr, 33.35.+r, 42.50.Gy

Недавно при комнатной температуре обнаружена инверсия линий ЭПР Р1 центров (одиночного азота, замещающего атом углерода в узле кристаллической решетки) в синтетическом алмазе [1–4]. Этот эффект наблюдался в стационарных спектрах ЭПР качественных кристаллов алмаза и алмазных пленок при увеличении мощности возбуждающего микроволнового (МВ) поля. Инвертирование линий ЭПР Р1 центров было интерпретировано инверсией населенности спиновых уровней, вызванной возможным наличием в ближайшем к Р1 центру тетраэдрическом междоузлии атома никеля с нескомпенсированным магнитным моментом [1] либо влиянием фононов [4]. Реализация данных гипотез позволяла бы рассчитывать на возможность получения стационарной

инверсии населенностей и использования алмаза в качестве перспективного рабочего вещества высокотемпературных мазеров.

Для выяснения причины возникновения данного эффекта в настоящей работе исследуется динамика взаимодействия Р1 центров с бихроматическим излучением, образованным МВ и радиочастотным (РЧ) полями в конфигурации, характерной для стационарной ЭПР спектроскопии с модуляцией магнитного поля. Использование метода нестационарной нутации [5–7] дало возможность регистрировать динамику этого взаимодействия во временном масштабе.

Исследовались два образца монокристаллического синтетического алмаза с массами около 0.5 карат. Кристаллы были выращены с использованием аппаратов высокого давления типа „разрезная сфера“ и затем подвергнуты термобарической обработке в течение 12 h при давлении 6.8 ГПа и температуре 2250 К. Стационарные спектры ЭПР подобных кристаллов описаны в [1–3].

Нестационарные нутации формировались методикой зеемановских импульсов [7,8]. При этом использовались непрерывные МВ и РЧ поля, ориентированные соответственно перпендикулярно и вдоль статического магнитного поля B . Первоначально равновесная спиновая система находилась в нерезонансном статическом магнитном поле $B = B_0 - \Delta B$. Затем в момент времени $t = 0$ магнитное поле импульсно изменялось до резонансного значения B_0 . За счет эффекта Зеемана в результате скачка магнитного поля ΔB частота квантового перехода спиновой системы изменялась до значения ω_0 и становилась равной частоте МВ поля ω_{mw} . Время установления резонансных условий составляло около 120 ns и было существенно короче времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации, а также $2\pi/\omega_1$ и $2\pi/\omega_2$. Здесь $\omega_1 = \gamma B_1$, $\omega_2 = \gamma B_2$, γ — гиромагнитное отношение электрона, B_1 и B_2 — амплитуды МВ и РЧ полей. Во время действия импульса резонансное взаимодействие МВ или бихроматического поля со спиновой системой возбуждало нутацию.

Измерения выполнены при комнатной температуре на созданном нами импульсном спектрометре ЭПР X диапазона [7]. Длительность импульсов магнитного поля составляла 12 μ s, их амплитуда $\Delta B = 0.12$ мТ, а период повторения импульсов — 5.0 ms. Для улучшения отношения сигнал/шум использовалось многоканальное цифровое суммирование сигналов (до 10^3 раз). Как и в работе [8], привязка фазы РЧ поля к началу импульса магнитного поля РЧ поля отсутствовала.

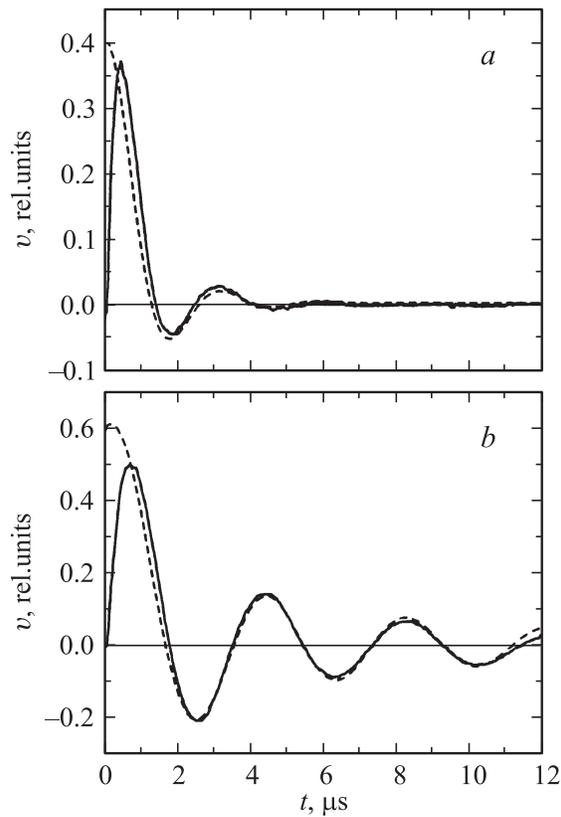


Рис. 1. Сигналы ЭПР нутации в МВ поле, зарегистрированные при $\omega_{mw} = \omega_0$, $\omega_1/2\pi = 0.37$ МГц для P1 центров исходного кристалла (a) и при $\omega_1/2\pi = 0.26$ МГц (b) для термообработанного кристалла. Пунктирные линии — аппроксимация с помощью формулы (1).

На рис. 1 приведены сигналы нутации для адсорбционной компоненты v сигнала ЭПР центральной линии P1 центров для исходного и термообработанного кристаллов, зарегистрированные при ориентации магнитного поля вдоль кристаллографической оси $\langle 001 \rangle$. Сигналы зарегистрированы при $\omega_{mw} = \omega_0$ в отсутствие РЧ поля и иллюстрируют

периодическое с частотой ω_1 инвертирование сигнала поглощения. При фиксированном значении амплитуды МВ поля частота и скорость затухания нутаций были одинаковыми для разных ориентаций кристаллов и для разных сверхтонких линий. Поскольку амплитуда МВ поля и импульсов магнитного поля существенно меньше сверхтонкого расщепления, одновременно возбуждается только одна из линий сверхтонкой структуры спектра P1 центров и взаимодействие МВ поля с данной линией может быть описано в рамках двухуровневой модели.

Амплитуда МВ поля была меньше ширины ЭПР, регистрируемые сигналы описывались соотношением, характерным для неоднородно уширенной линии при $T_2 \ll T_1$ [6,7]:

$$v \propto J_0(\omega_1 t) \exp\left(-\frac{t}{2T_2}\right), \quad (1)$$

где $J_0(\omega_1 t)$ — функция Бесселя нулевого порядка. При этом частота нутаций P1 центров $\omega_1 = \gamma B_1$ равнялась частоте Раби для двухуровневой спиновой системы (спин $S = 1/2$). Это установлено с точностью около 2% измерением в тех же условиях частоты нутаций модельной системы (E' центры в кварце [7]).

Аппроксимация зарегистрированных сигналов с помощью соотношения (1) позволила найти время спин-спиновой релаксации (T_2) P1 центров в исследованных кристаллах. Пунктирные линии на рис. 1 получены из (1) для исходного кристалла при $T_2 = 0.8 \mu\text{s}$, $\omega_1/2\pi = 0.37 \text{ MHz}$ (рис. 1, *a*), а для термообработанного кристалла при $T_2 = 7.0 \mu\text{s}$, $\omega_1/2\pi = 0.26 \text{ MHz}$ (рис. 1, *b*). В силу больших размеров кристаллов при больших значениях B_1 пространственная неоднородность B_1 в объеме кристалла приводила к дополнительному неэкспоненциальному затуханию нутаций.

Как известно [9], время T_2 P1 центров в алмазе практически не зависит от температуры и обратно пропорционально их концентрации. Поэтому на основании измерения времени затухания нутаций можно заключить, что термобарическая обработка кристаллов уменьшила около 9 раз концентрацию P1 центров. Это согласуется с уменьшением в 9 раз ширины линии ЭПР этого же кристалла [3].

Реализация нутации в бихроматическом поле позволила изучить динамику P1 центров в конфигурации МВ и РЧ полей, характерной для стационарных спектрометров ЭПР с модуляцией магнитного поля. При этом нутация исследована в условиях двойного резонанса, когда

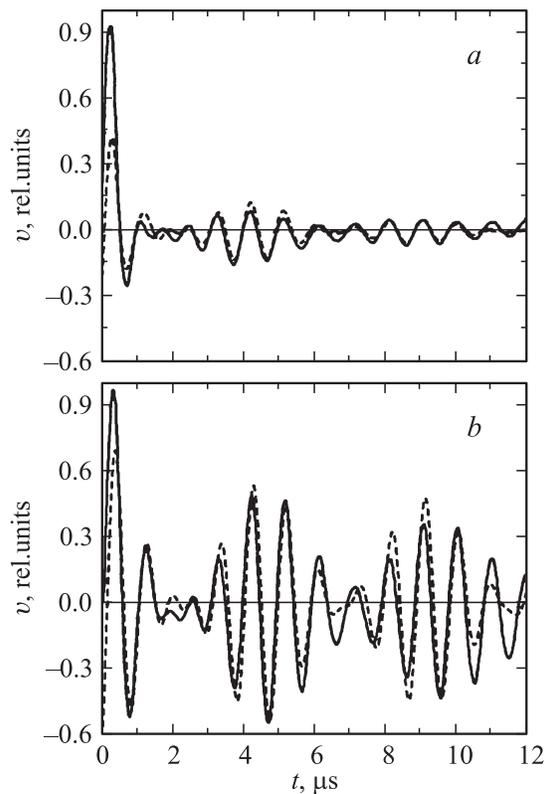


Рис. 2. Сигналы нутации P1 центров в исходном (a) и термообработанном (b) кристаллах, зарегистрированные в условиях нутационного резонанса $\omega_{rf} = \omega_1$. $\omega_{mw} = \omega_0$, $\omega_1/2\pi = 1.05$ MHz, $\omega_2/2\pi = 0.22$ MHz.

частота МВ поля равна ларморовой частоте спиновой системы, а частота РЧ поля ω_{rf} близка к частоте Раби ω_1 спинов в МВ поле. В этом случае имеет место нутационный резонанс и РЧ поле вызывает резонансные переходы между „одетыми“ МВ полем спиновыми состояниями [8,10,11].

На рис. 2 представлены нутационные сигналы P1 центров в исходном и термообработанном кристалле, зарегистрированные в усло-

виях нутационного резонанса при $\omega_{rf} = \omega_1 = 2\pi \times 1.05 \text{ MHz}$ и $\omega_2 = 2\pi \times 0.24 \text{ MHz}$. Свойства наблюдаемых сигналов аналогичны свойствам сигналов, описанных в [8] для E' центров в кварце, и находятся в согласии с представленной там теорией. Частота нутации „одетых“ спиновых состояний равна

$$\varepsilon = [(\omega_1 - \omega_{rf} + \Delta_{BS})^2 + \omega_2^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где $\Delta_{BS} = \omega_2^2/4\omega_{rf}$ — частотный сдвиг Блоха–Зигерта. Аппроксимация зарегистрированных сигналов с помощью формул работы [8], представленная пунктирными линиями, подтверждает наличие многокомпонентной структуры нутационного сигнала с частотами $\varepsilon = 2\pi \times 0.22 \text{ MHz}$, ω_{rf} и $\omega_{rf} \pm \varepsilon$. Как следует из формулы (2), эффективная частота Раби ε для „одетых“ спиновых состояний зависит от отстройки от нутационного резонанса $|\omega_{rf} - \omega_1|$ и минимальна при $\omega_{rf} = \omega_1$. Сдвиг Блоха–Зигерта в данном случае незначителен (около 0.01 MHz).

С другой стороны, нутационный резонанс обнаруживается по изменению скорости затухания нутационного сигнала. „Одетые“ спиновые состояния заметно слабее взаимодействуют с окружением, чем „голые“. Аппроксимация затухания наблюдавшихся сигналов экспонентой со скоростью затухания Γ показывает, что величина Γ зависит от отстройки $|\omega_{rf} - \omega_1|$ от нутационного резонанса: минимальна при $\omega_{rf} = \omega_1$ и при увеличении отстройки увеличивается до значения, характерного для обычной однофотонной функции. Для представленных на рис. 2 сигналов $1/\Gamma$ равна 5.5 и $50 \mu\text{s}$ соответственно для исходного и термообработанного кристаллов. Зависимость амплитуды сигнала нутации, наблюдаемой в момент времени $t = 10 \mu\text{s}$, от частоты РЧ поля ω_{rf} представлена на рис. 3. В силу большего времени T_2 для термообработанного кристалла изменение амплитуды сигнала при нутационном резонансе выражено сильнее.

Полученные данные показывают, что сигналы обычной нутации P1 центров как исходного, так и термообработанного кристаллов алмаза количественно описываются в рамках стандартной модели импульсного резонансного взаимодействия МВ излучения с двухуровневой спиновой системой. Термобарическая обработка уменьшает концентрацию P1 центров и соответственно увеличивает время спиновой когерентности. В результате чего нутация (периодическая инверсия) сигнала поглощения P1 центров может наблюдаться в течение большего времени. При этом в импульсных исследованиях не обнаружено

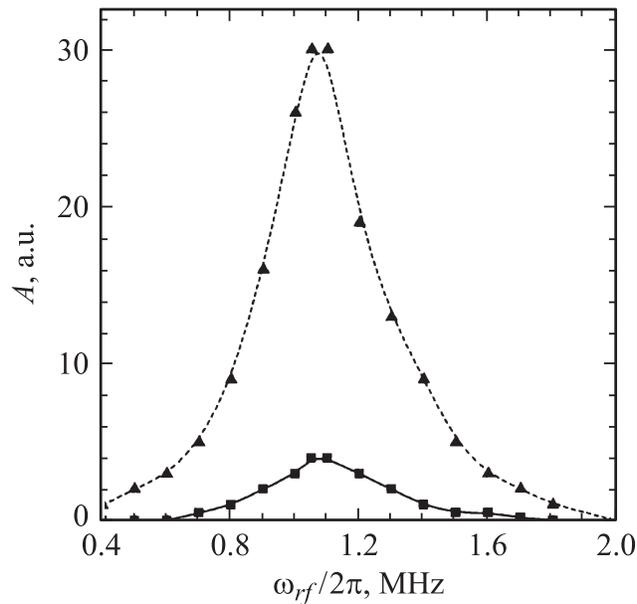


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала нутации, наблюдаемого в момент времени $t = 10 \mu\text{s}$, от частоты РЧ поля для исходного (квадраты) и термообработанного (треугольники) кристаллов. $\omega_{mw} = \omega_0$, $\omega_1/2\pi = 1.05 \text{ MHz}$, $\omega_2/2\pi = 0.22 \text{ MHz}$.

сигналов, свидетельствующих о существовании процессов, приводящих к возникновению долговременной, стационарной инверсии сигнала Р1 центров [1–4].

Исследование в бихроматическом поле нутации на „одетых“ состояниях Р1 центров показало, что в условиях нутационного резонанса происходит замедление фазовой релаксации вследствие изменения взаимодействия спиновой системы с окружением. Реализация нутационного резонанса в стационарном режиме приводит к так называемому вращательному насыщению [12]. Это явление наблюдалось в ЯМР [12], однако нам неизвестно о его исследовании в стационарном ЭПР. Традиционно вращательное насыщение наблюдают, измеряя зависимость амплитуды сигнала магнитного резонанса от частоты второго низкочастотного

поля. Стандартные ЭПР спектрометры используют фиксированную частоту модуляции и не позволяют провести подобные измерения. Тем не менее в этом случае вращательное насыщение можно зарегистрировать другим способом, измеряя зависимость сигнала поглощения от амплитуды МВ поля. Рекордно большие времена релаксации ($T_1 = 0.2 \text{ ms}$ [9] и $T_2 = 7 \mu\text{s}$) Р1 центров в высококачественных синтетических алмазах позволяют зарегистрировать вращательное насыщение при комнатной температуре на стандартном спектрометре с 100 kHz — модуляцией магнитного поля. Вращательному насыщению соответствует провал на зависимости сигнала поглощения от амплитуды V_1 МВ поля, наблюдавшийся в работах [1,3,4] при инвертировании сигналов ЭПР Р1 центров в высококачественных алмазах. Для нетермообработанного кристалла с существенно меньшим временем T_2 этот провал отсутствует, а инверсия не наблюдается (см. рис. 2 работы [1]). Эти особенности насыщения свидетельствуют о том, что в работах [1–4] бихроматическое излучение трансформирует двухуровневую спиновую систему в динамическую многоуровневую систему и возбуждает в ней многофотонные процессы [13–15]. В условиях нутационного резонанса эти процессы заметным образом изменяют динамику спиновой системы и, возможно, могут явиться причиной инверсии линий в стационарном ЭПР, что требует более тщательного количественного анализа.

Список литературы

- [1] Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Лапчук Т.М. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 880.
- [2] Поклонский Н.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 61.
- [3] Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Баев В.Г., Гусаков Г.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. С. 9.
- [4] Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.V., Lu Fan-Xiu, Teng Wei-Zhong, Ralchenko V.G., Vlasov I.L., Chukichev M.V., Sambuu Munkhsetseg // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. P. 2088.
- [5] Torrey H.C. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 1059.
- [6] Astashkin A.V., Schweiger A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 174. P. 595.
- [7] Fedoruk G.G. // J. Appl. Spectrosc. 2002. V. 69. P. 161.
- [8] Сайко А.П., Федорук Г.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 154.
- [9] Reunhardt E.C., High G.L., van Wyk J.A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 8471.

- [10] *Jeschke G.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 301. P. 524.
- [11] *Федорук Г.Г.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1581.
- [12] *Redfield A.G.* // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 1787.
- [13] *Kälın M., Gromov I., Schweiger A.* // Phys. Rev. 2004. V. A69. P. 033 809.
- [14] *Сайко А.П., Федорук Г.Г., Маркевич С.А.* // ЖЭТФ. 2007. V. 132. P. 1026.
- [15] *Kälın M., Gromov I., Schweiger A.* // J. Magn. Res. 2003. V. 160. N 2. P. 166.