

Спин-спиновая и спин-решеточная релаксация азота в облученном электронами и отожженном синтетическом алмазе

© Г.Г. Федорук, Е.М. Шишонок*, В.Б. Шипило*

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем,
220064 Минск, Белоруссия

* Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 17 ноября 1997 г.)

Методом нестационарной нутационной спектроскопии ЭПР исследована природа уширения одиночных линий триплета $P1$ центров азота в дисперсном синтетическом алмазе, облученном электронами и отожженном при 670–1070 К. На основе измерения времени спин-спиновой релаксации установлено, что при концентрации азота до $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ширина однородной линии обусловлена дипольным взаимодействием между атомами азота и не содержит вклада обменных взаимодействий.

Большинство синтетических алмазов содержит изолированные атомы азота в парамагнитной форме ($P1$ -центры), замещающие атомы углерода в кристаллической решетке. Спектр ЭПР этих центров, использовавшийся в большом числе работ [1–3], формируется сверхтонким взаимодействием между "лишним" электроном азота и его ядром со спином, равным единице. При этом уширение отдельных компонент азотного триплета может носить как однородный, так и неоднородный характер. Однородное уширение может быть обусловлено диполь-дипольным и обменным взаимодействием между спинами с одинаковыми ларморовыми частотами, в то время как неоднородное уширение вызывается дипольными взаимодействиями между спинами с различающимися ларморовыми частотами, сверхтонкими взаимодействиями и неоднородностями внешних магнитных полей. Тем не менее до сих пор не существует однозначного мнения относительно вклада обменных взаимодействий при высоких ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$) концентрациях $P1$ -центров. Так, в [4] уменьшение ширины линии при уменьшении размеров частиц в порошке синтетического алмаза связывалось с обменным сужением, так как концентрация азота при этом росла и могла достигать 10^{20} см^{-3} . В то же время в более поздних работах [2,5] на основе исследований, выполненных методами стационарной ЭПР-спектроскопии с привлечением для изучения спин-спиновых и спин-решеточных взаимодействий эффектов насыщения, сделан вывод о том, что одиночные линии триплета $P1$ -центров при их концентрациях $N > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ насыщаются однородно, а их ширина определяется изотропным обменным взаимодействием между азотными центрами, обладающими неодинаковыми проекциями ядерных спинов. Наконец, в недавней работе [3] методом спинового эха установлена линейная зависимость скорости спин-спиновой релаксации $P1$ -центров от их концентрации в диапазоне 0.03–400 ppm, которая связывается с дипольным взаимодействием атомов азота между собой. Возможный вклад обменного уширения, также приводящего к похо-

жей концентрационной зависимости, в данном случае не анализировался.

В настоящей работе механизм уширения линий $P1$ -центров в порошках синтетического алмаза исследован методом нестационарной нутационной спектроскопии ЭПР.

1. Образцы и методика измерений

Дисперсионный алмаз с размером зерен не более $160 \mu\text{m}$ синтезирован в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии. Порошки были облучены в вакууме 4 МэВ электронами дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и в дальнейшем для изменения концентрации $P1$ -центров в диапазоне $(6-14) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвергнуты последовательной термической обработке с шагом 100 К в интервале температур, активирующих движение вакансий (670–1070) [6].

Нестационарные нутации сигналов ЭПР регистрировались в 3 см-диапазоне и формировались после скачкообразного установления резонансного взаимодействия непрерывного СВЧ-излучения со спиновой системой путем изменения частоты исследуемого перехода за счет эффекта Зеемана [7]. Эксперименты выполнены при комнатной температуре.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена осциллограмма ν -компоненты нестационарной нутации (сигнал поглощения), зарегистрированная для центральной линии $P1$ -центров порошка алмаза, термообработанного при $T_{\text{ann}} = 1073 \text{ К}$. Амплитуда импульсов поляризующего поля составляла $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ Т}$, их длительность — $10 \mu\text{s}$, а период следования — 1 ms . Резонансные условия для центра линии устанавливались в момент времени $t = 0$. Наблюдаемый сигнал хорошо аппроксимируется следующей теоретической зависимостью, характерной для неоднородно уширенной линии в случае $\omega_1 \ll \Delta\omega_{1/2}$ ($\Delta\omega_{1/2}$ —

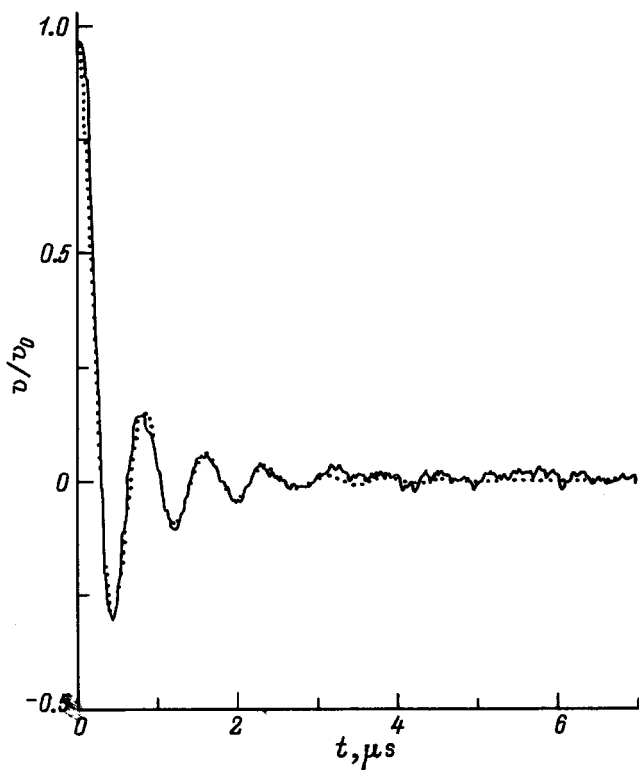


Рис. 1. Сигнал ЭПР-нутацй центральной линии $P1$ -центра дисперсного алмаза, отожженного при $T_{\text{анн}} = 1073$ К. Пунктирная линия получена с использованием формулы (1) при $\omega_1 = 2\pi \cdot 1.35$ МГц и $T_2 = 0.65$ μs .

полуширина линии на полувысоте) и $T_2 \ll T_1$ [8]:

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

где $\omega_1 = \gamma B_1$, γ — гиромагнитное отношение спиновой системы, B_1 — амплитуда магнитной компоненты СВЧ-поля, T_2 и T_1 — времена соответственно спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, $J_0(\omega_1 t)$ — функция Бесселя нулевого порядка. При этом частота нутацй $\omega_1/2\pi = 1.35$ МГц и $T_2 = 0.65 \pm 0.06$ μs ; они одинаковы для всех трех компонент спектра. Максимальная величина B_1 не превышала $0.5 \cdot 10^{-4}$ Т и была меньше ширины $((2.8-4.3) \cdot 10^{-4}$ Т) исследованных линий. Образцы имели малые размеры (около 10 мг), и было установлено, что неоднородности B_1 не вносили вклада в наблюдаемое затухание нутацй. В нашем случае T_2 меньше временной константы, связанной с затуханием огибающей $J_0(\omega_1 t)$, поэтому определить T_2 в нутационном режиме можно с достаточной точностью. При обратном соотношении указанных параметров предпочтение следовало бы отдать методу спинового эха.

Изменение времени спин-спиновой релаксации в зависимости от температуры отжига $T_{\text{анн}}$ образцов отражено на рис. 2. Это изменение коррелирует с проходящим

через максимум изменением концентрации $P1$ -центров, регистрируемым для этих образцов в стационарных измерениях [6].

Время спин-решеточной релаксации, измеренное методом двухимпульсной запаздывающей нутацй [9], было одинаковым для компонент триплета, при отжиге не изменялось и составило $T_1 = 70 \pm 10$ μs . Как видно, использованное при получении (1) условие $T_1 \gg T_2$ выполняется. Однако указанная величина T_1 меньше значения 300 μs , найденного Шульманом и др. методом стационарного насыщения для порошка с $N = 5-10 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} [2] и значения 500 μs , измеренного при комнатной температуре импульсным насыщением Зарицким и др. [10] для поликристаллического синтетического алмаза с концентрацией азота $N = 9 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} . Укорочение времени спин-решеточной релаксации $P1$ -центров по сравнению с $T_1 = 1.7$ ms [10] связано с присутствием в алмазе других парамагнитных примесей, ведущих себя по отношению к $P1$ -центрам как быстрорелаксирующие центры. В частности, в наших образцах обнаруживались ненасыщающиеся сигналы ЭПР азотных агрегатов ($g = 2.002 \pm 0.001$, ширина линии около $15 \cdot 10^{-4}$ Т и концентрация около $5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} [6]).

Из приведенных данных можно определить полуширину однородной линии

$$\Delta\omega_{1/2} = \gamma \Delta B_{1/2} = \frac{1}{T_2}, \quad (2)$$

где для лоренцевой линии $\Delta B_{1/2} = \sqrt{3} \gamma \Delta B_{pp} / 2$, ΔB_{pp} — расстояние между экстремумами первой производной линии поглощения. Так, согласно (2), для образца, отожженного при 1073 К, $\Delta B_{pp} = 0.10 \cdot 10^{-4}$ Т. Эта ширина однородной линии значительно меньше значения $\Delta B_{pp} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ Т, измеренного методом стационарной спектроскопии, что свидетельствует о неоднородном

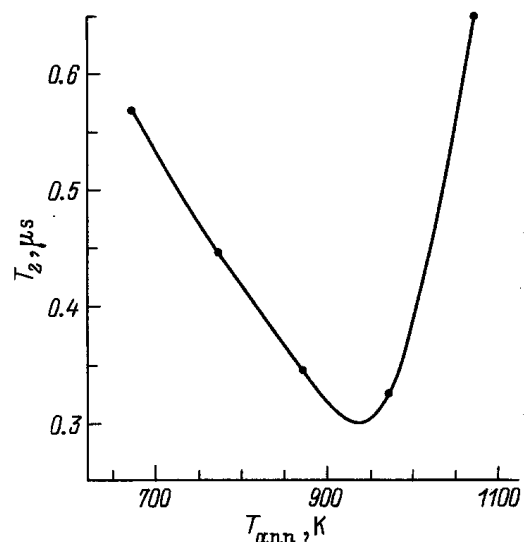


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от температуры отжига образца.

характере уширения линий триплета. Главный вклад в неоднородную ширину дает разброс локальных полей, обусловленный присутствием в исследованных образцах парамагнитных азотных агрегатов.

Полученные данные позволяют также определить локальную концентрацию спинов N_{loc} . Как известно [11], максимально возможное значение T_2 за счет диполь-дипольного взаимодействия между спинами, случайным образом расположенными в решетке, равно

$$T_2 = \frac{9\sqrt{3}}{4\pi^2\gamma^2\hbar N_{\text{loc}}} = \frac{1}{\alpha N_{\text{loc}}}, \quad (3)$$

где $\alpha = 8.1 \cdot 10^{-13}$. Поскольку расщепление между компонентами триплета значительно превышает B_1 , N_{loc} соответствует в данном случае концентрации спинов в возбуждаемой компоненте.

В пределах погрешности измерения значения средней по объему и локальной концентраций для исследованных образцов совпадают, что указывает на случайное распределение примесей. Например, для образца, отожженного при $T = 1073$ К, согласно (3), $N_{\text{loc}} = 5.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, в то время как найденное из стационарных измерений $N = 5.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. С другой стороны, это свидетельствует о дипольном характере уширения однородной линии и об отсутствии вклада в ее ширину обменного взаимодействия при $N_{\text{loc}} \leq 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку концентрации и ширины линий исследованных нами и в [5] образцов близки и находятся в том диапазоне, где обменное уширение, по мнению авторов работы [5], играет определяющую роль, полученный нами результат нельзя трактовать как особенность наших образцов. Скорее всего, вывод об обменном уширении компонент спектра азота в исследованном диапазоне концентраций следует считать не соответствующим реальности, а обусловленным неоднозначностью определения T_2 методом стационарного насыщения. Поскольку значение α , определяемое из (3) при известной из стационарных измерений концентрации $P1$ -центров, совпадает с его теоретическим значением, нет оснований говорить также о существовании обменного сужения линий. В пользу сделанных выводов свидетельствуют также экспериментальные данные работы [3], если их обработать на основе формулы (3), количественно несколько отличающейся от использованной в [3] формулы (9).

Список литературы

- [1] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk. Rep. Prog. Phys. **41**, 1202 (1978).
- [2] Физические свойства алмаза. / Под ред. Н.В. Новикова. Киев (1987). С. 126–135.
- [3] J.A. van Wyk, E.C. Reynhard, G.L. High, I. Kiflawi. J. Phys. D.: Appl. Phys. **30**, 13, 1790 (1997).
- [4] M.J.A. Smith, B.R. Angel, R.G. Emmons. Nature **210**, 692 (1966).
- [5] Л.А. Шультман, Г.А. Подзярей. ФТТ **14**, 6, 1770 (1972).
- [6] E.M. Shishonok, V.B. Shipilo, G.N. Popelnuk, I.I. Azarko, A.A. Melnikov, A.R. Filipp. Mater. Lett. **34**, 3–6, 143 (1998).
- [7] И.З. Рутковский, Г.Г. Федорук. ЖЭТФ **78**, 3, 1237 (1980).
- [8] H.C. Torrey. Phys. Rev. **76**, 8, 1059 (1949).
- [9] Р. Шумейкер. В кн.: Лазерная и когерентная спектроскопия. М. (1982). С. 391–402.
- [10] И.М. Зарицкий, В.Я. Братусь, В.С. Вихнин, А.С. Вишневский, А.А. Кончиц, В.М. Устинцев. ФТТ **18**, 11, 3226 (1976).
- [11] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск (1976). 342 с.