

Инвертированный сигнал ЭПР содержащих азот дефектов в монокристалле синтетического алмаза при комнатной температуре

Н. А. Поклонский¹⁾, Н. М. Лапчук, Т. М. Лапчук

Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 9 ноября 2004 г.

Исследовался электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) монокристаллов алмаза, выращенных на аппаратах типа “разрезная сфера” в системе Ni–Fe–C методом температурного градиента, а затем подвергнутых термобарической обработке. Обнаружено, что после термобарической обработки алмаза сигнал ЭПР дефектов кристаллической решетки, включающих атомы азота, с увеличением СВЧ-мощности в H_{102} -резонаторе инвертируется. В постоянном поляризуемом магнитном поле при малой мощности возбуждающего алмаз СВЧ-излучения происходит резонансное поглощение азотсодержащими дефектами, а при большой – излучение. Инверсия линий ЭПР одиночного атома азота, замещающего атом углерода в узле решетки алмаза, может быть обусловлена наличием в ближайшем к нему тетраэдрическом междоузлии атома никеля с нескомпенсированным магнитным моментом. В кристаллах синтетического алмаза, не прошедших термобарической обработки, инверсии сигнала ЭПР от атомов азота (P1-центров, азота в C-форме) не наблюдается.

PACS: 76.30.–v, 84.40.Pk

Обычно в твердотельных лазерах (парамагнитных усилителях) рабочее вещество охлаждается до криогенных температур [1]. Кристаллы алмаза в качестве перспективного рабочего вещества мазеров фактически не рассматривались (см., например, обзоры [2–5]).

Существование инверсной населенности спиновых уровней (инвертированный сигнал ЭПР) в термообработанных кислородсодержащих кристаллах кремния [6] и мазерное излучение в рубине [7] наблюдались в области температур жидкого гелия. Отметим, что инвертирование сигнала ЭПР на парамагнитных центрах поверхности кристаллического Si регистрировалось [8] только при межзонной подсветке и температуре жидкого азота. Оптически индуцированное инвертирование сигнала ЭПР в кристаллах алмаза типа Ib наблюдалось в [9, 10] при криогенных температурах и подсветке с энергией фотона меньше ширины запрещенной энергетической зоны.

В работе [11] при нормальных условиях (при комнатной температуре в темноте на воздухе) наблюдалась слабо выраженная инверсия ЭПР-сигнала в поликристаллических алмазных пленках, выращенных на кристаллах кремния методом химического газофазного осаждения из смеси метана и водорода. (В одном из спектров ЭПР кристаллов природного алма-

за при комнатной температуре, приведенных в работе [12], можно заметить “наметки” на инверсию некоторых линий резонансного парамагнитного поглощения.) Результаты этих исследований позволяют рассчитывать на получение инверсной населенности спиновых уровней в синтетических монокристаллах алмаза, для которых тип примесно-дефектных ассоциатов (и времена их парамагнитной релаксации [13]) можно в известной мере контролировать.

Эксперимент. Методом ЭПР исследовались два монокристаллических образца синтетического алмаза (половина октаэдра в виде квадратной пирамиды), каждый массой ≈ 0.5 карат. Алмазы были выращены на аппаратах типа “разрезная сфера” (предприятие “Адамас” при Белорусском государственном университете) в системе Ni–Fe–C методом температурного градиента в интервале температур 1750–1800 К и давлений 5.4–5.5 ГПа.

Образец алмаза #1 (исходный) имел парамагнитные и оптические свойства, типичные для кристаллов, получаемых указанным способом; концентрация одиночных парамагнитных атомов азота в узлах решетки алмаза (в C-форме) порядка $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Образец алмаза #2 был подвергнут термобарической обработке в течение 12 ч при давлении 6.8 ГПа и температуре 2250 К. (До такой обработки свойства образцов #1 и #2 практически были идентичными.) Термобарическая обработка алмаза изменя-

¹⁾e-mail: poklonski@bsu.by

ла его цвет от светло-коричневого до желто-зеленого. Оптические свойства подобных кристаллов описаны в работе [14], в которой было установлено, что в результате термобарической обработки остатки Ni (металла-катализатора) в синтетическом алмазе "прореагировали" с азотом.

Спектры ЭПР образцов #1 и #2 регистрировались при комнатной температуре в темноте на воздухе спектрометром "RadioPAN SE/X-2543" с резонатором H_{102} (частота 9.311 ГГц) с модуляцией (частота 100 кГц, амплитуда 0.1 мТл) поляризующего магнитного поля; чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Измерения индукции поляризующего магнитного поля проводились ЯМР-магнитометром, 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 H_{102} -резонатора.

Необходимо отметить, что использовался стандартный режим регистрации спектров ЭПР с автоподстройкой частоты клистрона по измерительному H_{102} -резонатору. Выбор амплитуды модуляции и постоянной времени регистрации определялся известными требованиями неискаженной регистрации первой производной сигнала резонансного поглощения по магнитной индукции [15]. Варьирование времени записи каждого спектра ЭПР от 1 до 30 мин заметного влияния на форму спектра как образца #1, так и образца #2 не оказывало. Нерезонансное поглощение СВЧ-излучения образцами #1 и #2 было пренебрежимо малым.

Результаты и обсуждение. В спектре ЭПР образца #1 (подобном спектру образца #2, изображенному на рис.1а) наблюдался характерный сигнал парамагнитного центра P1 (иначе C-центра) – атома азота, замещающего атом углерода в решетке алмаза. Величина g -фактора центральной линии спектра ЭПР равна 2.00221, ширина 0.17 мТл. При произвольной ориентации индукции B поляризующего магнитного поля относительно кристаллографических направлений в алмазе наблюдаются симметрично расположенные низкополевые (–) и высокополевые (+) сателлиты центральной линии ЭПР P1-центра (± 3.07 и ± 4.08 мТл, если $B \parallel [111]$).

Отметим, что при СВЧ-мощности > 3 мВт в спектре ЭПР образца #1 появляются две дополнительные линии (при ± 1.5 мТл относительно центральной линии спектра), обусловленные проявлением обменного взаимодействия между ато-

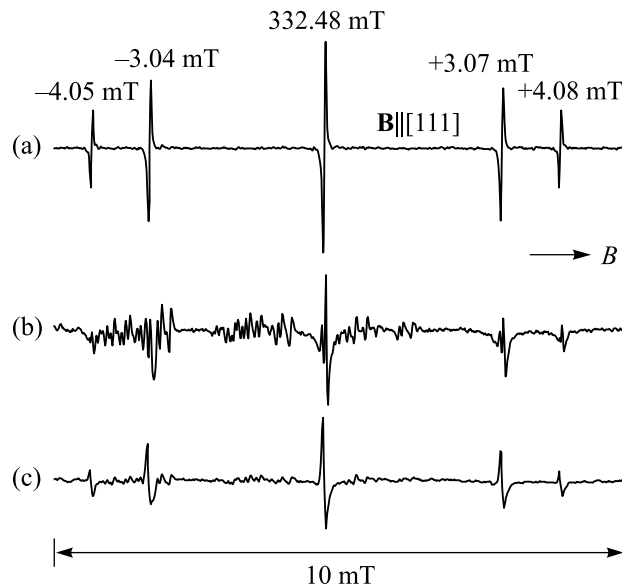


Рис.1. Спектры ЭПР монокристалла синтетического алмаза #2 при температуре 300 К для трех уровней СВЧ-мощности: (а) – 70 мкВт, (б) – 7 мВт, (с) – 70 мВт; вектор магнитной индукции B параллелен кристаллографическому направлению [111]; частота СВЧ-излучения – 9.311 ГГц. Показаны сдвиги низкополевых (–) и высокополевых (+) сателлитов от центральной линии ($g = 2.00225$; ширина 0.12 мТл)

мами азота [16], когда их концентрация велика ($> 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$).

Итак, для исходного образца алмаза #1 получен спектр P1-центров, который согласуется с литературными данными [16–18]. Как известно [18], спектр ЭПР этих центров формируется сверхтонким взаимодействием между неспаренным электроном и ядром азота ^{14}N со спином, равным единице.

При исследовании в тех же условиях образца #2 было обнаружено (рис.1), что с увеличением уровня подводимой к образцу СВЧ-мощности наблюдалась инверсия линий ЭПР-спектра, которая обусловлена инверсией населенностей в спиновой системе (парамагнитных центров типа P1-центра) и не связана с условиями прохождения через резонанс. При малой мощности (7 мкВт) неинвертированный сигнал симметричен, а при большой (70 мВт) заметна асимметрия инвертированных сигналов ЭПР (как центральной линии, так и ее сателлитов).

Было также обнаружено, что низкополевые линии (сателлиты) спектра ЭПР образца #2, когда индукция B внешнего поляризующего магнитного поля перпендикулярна плоскости (111), находятся ближе к центральной линии на 0.03 мТл (см. рис.1а), чем для исходного образца #1.

Отметим, что в образце #2, как и в образце #1, сигнал от обменно-связанных пар атомов N проявляется только при СВЧ-мощности > 3 мВт. Однако в термобарически обработанном образце #2, в отличие от исходного образца #1, сигналы ЭПР обменно-связанных пар атомов азота проявляются, только когда индукция магнитного поля параллельна плоскости (100) кристалла. К тому же в образце #2 амплитуда высокополевой линии ЭПР обменно-связанных пар примерно в два раза больше, чем амплитуда низкополевой линии, независимо от СВЧ-мощности.

На рис.2 показаны зависимости амплитуды A сигнала ЭПР азота (P1-центров) от величины напряжен-

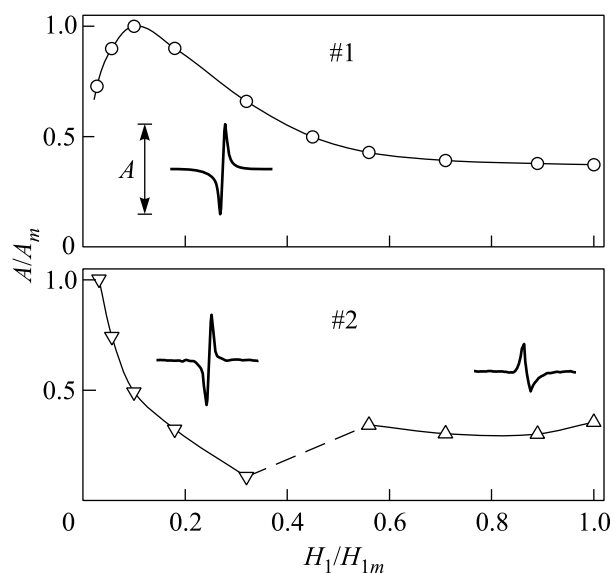


Рис.2. Зависимость амплитуды A центральной линии ЭПР (нормированной на ее максимальное значение A_m) для образцов #1 (исходного) и #2 (подвергнутого термобарической обработке) от величины напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в H_{102} -резонаторе; значение H_{1m} соответствует СВЧ-мощности 70 мВт

ности H_1 магнитной компоненты СВЧ-излучения в H_{102} -резонаторе для образцов #1 и #2. Видно, что характер насыщения сигналов P1-центров с ростом мощности СВЧ-излучения в этих образцах разный, а значит, различны и времена парамагнитной релаксации [19].

Детальные механизмы агломеризации атомов никеля, железа, азота и атомных дефектов решетки синтетического алмаза пока еще не установлены (см., например, [20–25]). Поэтому при обсуждении результатов измерений используем модельные представления.

Можно предположить, что инверсия сигнала ЭПР в термобарически обработанном алмазе #2 связана

со взаимодействием одиночных атомов N в узлах решетки алмаза с атомами Ni, находящимися в ближайших к ним тетраэдрических междуузлиях. Магнитное поле атома Ni (с нескомпенсированным магнитным моментом, но не проявляющим ЭПР-активности в области магнитных полей, где наблюдается сигнал от P1-центра), сдвигает низкополевые спутники центральной линии P1-центра на 0.03 мТл в область больших значений индукции. При этом проявляется спин-спиновая корреляция, то есть магнитный момент атома Ni, ориентированный вдоль направления внешнего поляризирующего магнитного поля, “стабилизирует” в противоположной ориентации неспаренный спин атома азота (P1-центра) после резонансного поглощения им СВЧ-излучения. Корреляция между магнитными моментами атомов N и Ni, возможно, подавляет процессы релаксации спина неспаренного электрона атома азота (см.[26–28]). Таким образом, при регистрации ЭПР магнитное поле атома никеля не только локально экранирует внешнее поляризирующее магнитное поле, но и увеличивает время жизни верхнего спинового уровня атома азота, находящегося вблизи от атома никеля. Поэтому низкополевые спутники центральной линии парамагнитного центра типа P1 наблюдаются при большей магнитной индукции (см. рис.1), по сравнению со случаем, когда влиянием атомов никеля на P1-центр можно пренебречь. (Влияние магнитного момента атома Ni на высокополевые спутники центральной линии ЭПР P1-центра менее заметно.) Косвенным подтверждением такой интерпретации наших результатов является работа [25], из которой следует, что атомы никеля в синтетическом кристалле алмаза ЭПР-активны в области меньших значений магнитной индукции, чем P1-центры, то есть суммарный магнитный момент атома Ni больше магнитного момента атома N в узле решетки алмаза. В принципе, атомы Fe или Co в решетке алмаза могли бы выполнять функцию атомов Ni. Однако, по-видимому, только атомы Ni в алмазе при термобарической обработке имеют кристаллохимические предпосылки (см., например, [18]) не выталкиваться на поверхность монокристалла или образовывать включения, а растворяться.

Авторы признательны Г. А. Гусакову за обсуждения вопросов синтеза и характеристики монокристаллов алмаза. Работа выполнена при поддержке программы “Низкоразмерные системы” Министерства образования Республики Беларусь.

1. Н. Т. Черпак, *Квантовые усилители (мазеры) распределенного типа в мм-диапазоне волн*, Наукова думка, Киев, 1996.

2. М. П. Вайсфельд, ЖЭТФ **89**, 1280 (1985).
3. R. J. Trew, J.-B. Yan, and P. M. Mock, Proc. IEEE **79**, 598 (1991).
4. В. С. Вавилов, УФН **167**, 17 (1997).
5. *Special issue on wide bandgap semiconductor devices*, Proc. IEEE **90**, N. 6 (2002).
6. В. М. Бабич, Н. П. Баран, А. А. Бугай и др., Письма в ЖЭТФ **44**, 513 (1986).
7. А. И. Стеценко, Н. Т. Черпак, Письма в ЖТФ **7**, 105 (1981).
8. V. V. Kurylev and S. N. Karyagin, Phys. Stat. Sol. (a) **21**, K127 (1974).
9. J. N. H. Loubser and J. A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978).
10. J. Harrison, M. J. Sellars, and N. B. Manson, J. of Luminescence **107**, 245 (2004).
11. Н. М. Лапчук, Н. А. Поклонский, С. А. Вырко и др., Тез. докл. VIII Междунар. конф., Судак (Крым, Украина), 14–20 сентября 2003 г., ИХСЕ, Киев, 2003, с. 792.
12. М. Я. Щербакова, Е. В. Соболев, В. А. Надолинный, ДАН СССР **204**, 851 (1972).
13. E. C. Reynhardt, G. L. High, and J. A. van Wyk, J. Chem. Phys. **109**, 8471 (1998).
14. А. В. Мудрый, Т. П. Ларионова, И. А. Шакин и др., ФТП **38**, 538 (2004).
15. J. A. Weil, J. R. Bolton, and J. E. Wertz, *Electron paramagnetic resonance – Elementary theory and practical applications*, Wiley-Interscience, New York, 1994.
16. J. H. N. Loubser, W. P. van Ryneveld, and L. du Perez, Solid State Commun. **3**, 307 (1965).
17. W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, and G. J. Lasher, Phys. Rev. **115**, 1546 (1959).
18. *The properties of natural and synthetic diamonds*, Ed. J. E. Field, Academic Press, London, 1992.
19. R. C. Barklie and J. Guven, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 3621 (1981).
20. Y. V. Babich, B. N. Feigelson, and A. P. Yelisseyev, Diamond Relat. Mater. **13**, 1802 (2004).
21. A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos et al., Diamond Relat. Mater. **12**, 2147 (2003).
22. K. Bharuth-Ram and M. F. Hansen, Physica **B321**, 29 (2002).
23. A. T. Collins, Diamond Relat. Mater. **9**, 417 (2000).
24. R. N. Pereira, W. Gehlhoff, A. J. Neves, and N. A. Sobolev, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2493 (2003).
25. R. I. Mashkovtsev and Yu. N. Pal'yanov, Solid State Commun. **111**, 397 (1999).
26. Л. А. Шульман, В. К. Безобчук, А. Б. Брик, ФТТ **24**, 1488 (1982).
27. K. A. Kikoin and V. N. Fleurov, *Transition metal impurities in semiconductors: electronic structure and physical properties*, World Scientific, Singapore, 1994.
28. P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer, Berlin, 2002.