

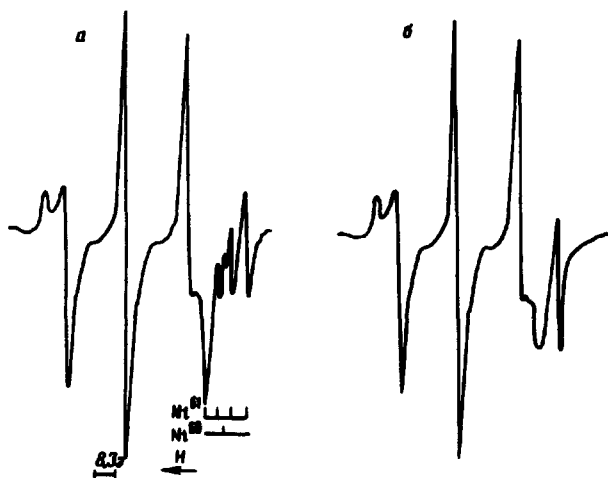
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НИКЕЛЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ

М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, В. П. Бурузов

В синтетических алмазах, полученных в никель-содержащих системах, наблюдается при $T < 150^\circ\text{K}$ изотропный ($g = 2,032 \pm 0,001$) спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) из одной линии (наряду с триплетом обязанным дисперсному парамагнитному азоту [1]). Ранее было высказано два предположения [2 – 4] о природе этой линии. Лобсером и Рейнвельдом [2], а также нами [3, 4] было предположено, что наблюдаемый спектр обязан никелю Ni^{1+} с конфигурацией $3d^9$ и эффективным спином $S = 1/2$ или Ni^{1-} с конфигурацией $3d^8$ и связанной дыркой в валентной оболочке, подобно никелю в германии [5] с эффективным спином также $S = 1/2$. Братошевским и др. [6] данная линия связывалась с междуузельным атомом углерода (система с $S = 1$ и $L = 1$ не является "хорошим" квантовым числом из-за слабой спин-орбитальной связи).

Мы уже писали [4], что изотропность спектра свидетельствует о проявлении эффекта Яна – Теллера, подобно тому, как это имеет место для спектра ЭПР никеля в германии [5]. Однако, в алмазе, в отличие от германия, где уже при $T \leq 20,4^\circ\text{K}$ наблюдается анизотропия g -тензора, спектр вплоть до $T = 4,2^\circ\text{K}$ остается почти изотропным. Введение донорных примесей в алмазе (фосфор, азот) при прочих равных условиях, приводит к уменьшению интенсивности линий ЭПР никеля. Это связано с тем, что последний образует два акцепторных уровня, так что интенсивность сигнала ЭПР будет прямо пропорциональна заполнению нижнего и обратно пропорциональна заполнению верхнего уровня [4, 5].

Однако, все приведенные до сих пор данные с природе изотропной линии $g = 2,032$ в алмазе, являлись косвенными [1 - 4], поскольку содержание изотопа Ni^{61} в природных соединениях составляет 1,2%. Поэтому нами были выращены по обычному методу кристаллы алмаза в системе содержащей изотоп Ni^{61} (обогащение 86%). Спектр ЭПР полученных кристаллов (все измерения проводились на порошкообразных образцах при $T = 77^\circ K$) показан на рисунке, а для сравнения на том же рисунке приведен спектр ЭПР обычных алмазов.



Как известно ядерный спин зотопа Ni^{61} равен $I = 3/2$, поэтому появление изотропной сверхтонкой структуры (СТС) из четырех линий (слабая центральная линия обязана изотопу Ni^{60} , а четвертая линия СТС накладывается на боковую компоненту спектра ЭПР донорного азота [1]), указывает на связь наблюдаемого спектра ЭПР с примесью никеля. Величина СТС составляет $6; 5 \pm 0,5 \text{ э}$, а g -фактор равен $2,032 \pm 0,001$. Можно предполагать, что появление очень слабой дополнительной дублетной структуры $A = 2,7 \text{ э}$, о которой сообщалось в [6], обязано взаимодействию неспаренного спина с ядром изотопа C^{13} ($I = 1/2$, содержание 1,1%). Наличие только одной пары линий обусловлено смещением никеля к одному (или двум) из четырех окружающих атомов углерода вследствие наличия эффекта Яна - Теллера.

То, что наблюдаемые линии спектра ЭПР имеют небольшую полуширину ($\sim 2 \text{ э}$ по точкам перегиба) и с ростом температуры сильно уширяются (при $T > 150^\circ K$ спектр фактически не наблюдаем), свидетельствует о сильной температурной зависимости частоты переориентации Яна - Теллера. Возможны два типа переориентации: инверсия и смещение вдоль любого из шести направлений, соответствующих трем ребрам куба (зеркально-поворотные оси четвертого порядка в правильном тетраэдре). Можно предположить, что тетраэдр, окружающий атом никеля несколько искажен, вследствие одного или двух атомов углерода, а динамический эффект Яна - Теллера, который также несомненно имеет место, ведет к дополнительным [7] искажениям (переориентации). Следует обратить внимание на различные интенсив-

ности и полуширины линий ЭПР кватртетной структуры, что связано с тем, что некоторые виды переориентации не изменяют g -фактор и линии будут уширяться с различными скоростями при переходе от низких температур к более высоким.

Отсутствие крупных монокристалльных образцов обогащенных изотопом Ni^{61} не позволяет исследовать свойства анизотропного спектра ЭПР при низких температурах, когда должно происходить "замораживание" спектра. Это не дает возможность определить электронную конфигурацию никеля в алмазе.

Таким образом, никель является экспериментально идентифицированной (второй наряду с азотом) структурной примесью в алмазе.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Поступила в редакцию
8 октября 1971 г.

Литература

- [1] W.Y.Smith, P.P.Sorokin, T.P.Gelles, G.T.Lasher. ESR of N donor in diamonds". Phys. Rev., 115, 1546, 1959.
 - [2] I.H.N.Loubser, W.P.van Ryneveld. "ESR of nickel in synthetic diamonds". Nature, 211, 517, 1966.
 - [3] В.П.Бутузов, М.И.Самойлович, Г.Н.Безруков, А.И.Новожилов, Н.Ф. Кирова. Сб. Алмазы, 3, 5, 1968.
 - [4] М.И.Самойлович, В.П.Бутузов, Г.Н.Безруков. Сб. Синтетические алмазы, 2(8), 34, 1970.
 - [5] G.W.Ludwig, H.H.Woodbury."ESR in germany with nickel". Phys. Rev., 113, 1014, 1959.
 - [6] Ю.А.Браташевский, Ю.А.Литвин, Н.Д.Самсоненко, Е.В.Соболев. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 6, 368, 1970.
 - [7] W.Low. I.T.Suss. "Yahn - Teller effects of Ni^{1+} and Cu^{2+} in single crystals of calcium oxide". Phys. Lett., 7, 310, 1963.
-