

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛМАЗА

*Н.Д.Самсоенко, Е.В.Соболев*

В последнее время появился ряд работ по изучению поверхности полупроводниковых соединений с решеткой типа алмаза методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1-8]. Для самого алмаза нам известно лишь единственное сообщение [4], в котором содержатся весьма краткие сведения о спектре ЭПР, связанном с поверхностью алмаза (единичная линия с  $g = 2,0027 \pm 0,0002$  и  $\Delta H = 5,5$  э).

В настоящей работе предпринята попытка более детального изучения поверхностных центров в алмазе методом электронного парамагнитного резонанса. ЭПР исследовался на радиоспектрометре РЭ - 1301 в 3 - сантиметровом диапазоне с высокочастотной модуляцией. Спектры записывались при комнатной температуре. Исследованные образцы представляли собой раздробленные природные алмазы типа 1 (азотные). Средний размер частичек различных образцов приводится в таблице.

Так как исходным материалом наших образцов являлись алмазы, содержащие примесный азот, то естественно было ожидать, что среди спектров ЭПР будут линии, обусловленные донорным азотом (рис.1, линии (а))\* Измеренная концентрация неспаренных спинов, обуславливающих этот тип спектра, равна  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Интенсивность другого полученного нами спектра, состоящего из линии (б), характеристики которой совпадает с таковыми, полученными в [4] и приписываемые поверхностным центрам, зависит от размера кристалликов алмазных образцов. Чем меньше размер частичек (следовательно больше величина поверхности образца), тем интенсивнее линия (б). Измерения числа парамагнитных центров, соответствующих линии (б), показали, что по порядку величины количество неспаренных спинов близко к числу атомов углерода на поверхности каждого алмазного образца (таблица). Линия (б) имеет форму Лоренца, которая не изменяется от образца к образцу. На образцах алмаза с разме-

ром кристалликов около 1 мк: был обнаружен новый тип спектра (рис.2, линии (с)). Этот спектр имеет  $g$  – фактор, равный  $g$  – фактору линии (б) Форма отдельных компонент спектра, расположенных симметрично

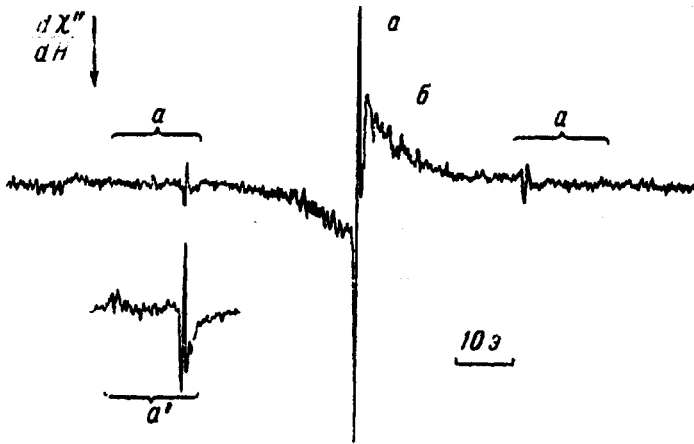


Рис.1. Спектр ЭПР мелкокристаллического порошка (размер частичек  $\sim 34 \mu\text{к}$ ) природных алмазов. Система линий  $a$  обусловлена донорными центрами азота, деталь спектра  $a'$  – запись при лучшем отношении сигнал – шум. Линия  $b$  обусловлена парамагнитными центрами, связанными с поверхностью образца

относительно линии (б), аналогична форме боковых компонент сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР донорного азота в мелкокристаллических образцах [9,10]. Это свидетельствует о том, что в члене спинового гамильтониана, описывающем СТС,

$$AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

Т а б л и ц а

Зависимость количества электронов с неспаренными спинами (по ЭПР) и рассчитанного числа атомов углерода на поверхности от размера частичек образца

Образец	Размер зерна, (мк)	Рассчитанное число атомов углерода на поверхности образца весом в 1 грамм	Измеренное число спинов из ЭПР, приведенное к 1 грамму образца
1	$57 \pm 7$	$5 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{17}$
2	$34 \pm 6$	$8 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
3	$8,5 \pm 2$	$3 \cdot 10^{18}$	$0,7 \cdot 10^{18}$
4	$\sim 1$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$0,6 \cdot 10^{19}$

$A \neq B$ . Здесь  $S$  – оператор электронного спина,  $I$  – оператор ядерного спина,  $A$  и  $B$  константы СТС. Методом, который использован в [11] для определения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  в поликристаллических образцах, было найдено, что  $A = 238 \text{ э}$ ,  $B = 120 \text{ э}$ . Вычисления показали, что число спинов,

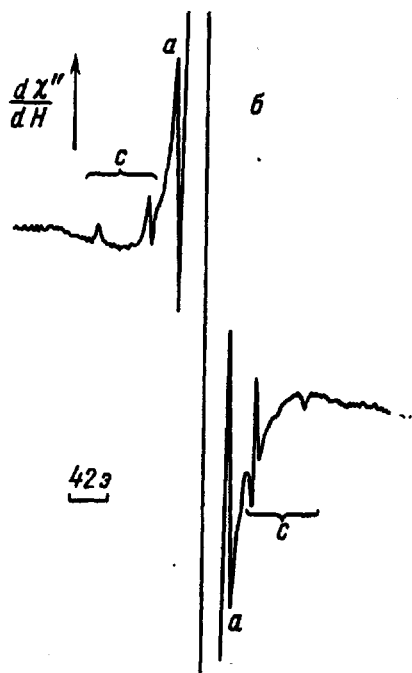


Рис.2. Спектр ЭПР порошка ( $\sim 1 \text{ мк}$ ) природных алмазов. Линии  $a$  – спектр донорного азота (центральный пик за пределами диаграммной ленты), линия  $b$  – та же, что и на рис.1, но значительно интенсивнее; линии  $c$  – новый тип спектра (см. текст)

обуславливающих линии ( $c$ ), составляет 1,7% числа спинов, определенного по линии ( $b$ ). Полученное отношение близко к естественному содержанию углерода  $C^{13}$  в природных алмазах (1,1%). Это обстоятельство позволяет высказать предположение, что парамагнитные центры, связанные с поверхностью, включают в себя электрон с неспаренным спином, локализованный на атоме углерода, а наблюдаемый спектр, состоящий из линий ( $c$ ), представляет собой СТС взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра углерода  $C^{13}$ .

Институт неорганической химии  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступило в редакцию  
8 февраля 1967 г.

### Литература

- [1] R.C.Fletcher, W.A.Jager, C.L.Pearson, A.N.Holder, W.T.Read, F.T.Mer-rit. Phys. Rev., 94, 1392, 1954.
- [2] G.Feher. Phys. Rev., 114, 1219, 1959.
- [3] G.K.Walters. J. Phys. Chem. Solids, 14, 43, 1960.

- [4] G.K.Walters, T.L.Estle. *J.Appl. Phys.*, **32**, 1854, 1961.
- [5] H.Kusumodo, M.Shoji. *J.Phys. Soc. Japan*, **17**, 1678, 1962.
- [6] K.A.Müller, P.Chan, R.Kleiner, D.W.Ovendll, M.Y.Spamaay. *J.Appl. Phys.*, **35**, 2255, 1964.
- [7] Т.Т.Быкова, И.В.Винокурова. *ФТТ*, **7**, 2597, 1965.
- [8] P.Chan, A.Steinemann. *Surface Sci.*, **5**, 267, 1966.
- [9] Е.В.Соболев, Г.Б.Бокий, Н.Д.Самсоненко. *ЖСХ*, **6**, 460, 1965.
- [10] Г.С.Данильчук, Л.Н.Ганюк, А.Е.Ковальский, П.П.Погорецкий, Г.А.Подзярей, Л.А.Шульман. *Теоретическая и экспериментальная химия*, **1**, 367, 1965.
- [11] Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов. *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*, Новосибирск, 1962.

---

\* Спектры ЭПР донорного азота в мелкокристаллических образцах рассмотрены в [9, 10].