

ЭПР-спектроскопия алмаза

Н. А. Поклонский

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

В лекции излагаются новые приложения спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) алмазов:

- 1) измерение размагничивающего поля на поверхности ферромагнитных металлических дисков методом внешних спин-меток (алмазов с радиационными дефектами);
- 2) изучение введенных ионизирующим излучением атомного реактора дефектов, приводящих к уменьшению макроскопической плотности зерен природного алмаза;
- 3) исследование инверсной населенности спиновых уровней в монокристалле синтетического алмаза при нормальных условиях.

1. В работе [1] сравнением сигналов ЭПР двух кристаллов алмаза (спин-меток) впервые измерено размагничивающее поле поликристаллических металлических образцов в форме сильно сплюснутых эллипсоидов вращения (дисков) диаметром 3 mm и толщиной 0.1 mm. Выбор размеров образцов обусловлен необходимостью минимизации поглощения ими электрической компоненты СВЧ-поля. Термином «размагничивающее поле» выражается то, что магнитное поле внутри образца конечных размеров зависит от его формы, и что оно меньше, чем внутри замкнутого тороида из того же материала.

Спектры ЭПР регистрировались в X -диапазоне при включенной автоподстройке частоты генератора СВЧ (клизотрона) по частоте резонатора H_{102} . Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 kHz и амплитудой — 0.05 mT. Величину поляризуемого поля измеряли ЯМР-магнетометром и датчиком Холла; частоту СВЧ-излучения — частотомером.

Исследовались металлические диски Co, Fe, Ni, W, Mo и Ta без остаточной намагниченности. Диски ориентировались в резонаторе так, чтобы плоскость их сечения с максимальной площадью была параллельна как индукции внешнего поля B , так и магнитной компоненте СВЧ-поля. (Для такой ориентации диска его размагничивающий фактор $N \approx 0.025$.)

Для измерения величины размагничивающих полей на поверхности ферромагнитных (Co, Fe, Ni) и немагнитных (W, Mo, Ta) металлов использовались точечные спин-метки. В качестве спин-меток взяты два природных алмаза округлой формы с диаметрами 0.4 и 0.2 mm, облученные быстрыми реакторными нейтронами флюенсом $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-2}$. Парамагнетизм облученного алмаза ($\text{Dia}^\dagger$) обусловлен радиационными дефектами решетки. Величина

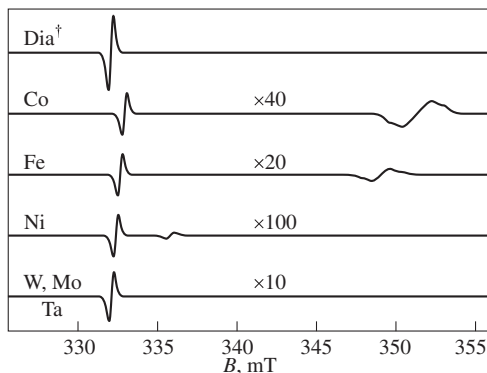


Рис. 1. ЭПР-спектры двух алмазных спин-меток. Спектр $\text{Dia}^\dagger$ принадлежит алмазам, находящимся на расстоянии 6 mm друг от друга на кварцевом держателе в центре резонатора H_{102} . Спектры, обозначенные химическими символами элементов, принадлежат спин-меткам, одна из которых размещена на поверхности диска из этого элемента над его центром. Числа над линиями показывают уровни усиления сигнала.

изотропного g -фактора дефектов определялась по частоте СВЧ-резонатора и магнитной индукции B поляризующего поля стандартным способом.

Для крепления образцов использовался кварцевый стержень с вырезом, обеспечивающим размещение металлического диска и двух спин-меток вдоль вертикальной оси резонатора H_{102} в пучности магнитной компоненты СВЧ-поля. Большую спин-метку наклеивали на поверхность металлического диска в его центре, а меньшую — на расстоянии 4.5 mm от края диска на кварцевом держателе. Меньшую спин-метку наклеивали на кварцевый держатель на расстоянии 6 mm от центра диска для того, чтобы минимизировать влияние на нее размагничивающего поля диска и не выходить за пределы эффективного центра резонатора.

На рис. 1 показан сигнал ЭПР алмазных спин-меток (сигнал $\text{Dia}^\dagger$), находящихся на расстоянии 6 mm друг от друга на кварцевом стержне без металлических образцов, а также сигналы ЭПР от тех же спин-меток, но в присутствии соответствующих металлических дисков.

Видно, что в отсутствие ферромагнитного металла в резонаторе спектр ЭПР двух алмазов представляет собой одиночную линию шириной 0.25 mT, являющуюся суммой их сигналов. (Из измеренных $B = \mu_0 H = 332.1$ mT, где μ_0 — магнитная постоянная, и частоты 9.3079 GHz излучения СВЧ определяем: $g = 2.0026 \pm 0.0002$.) Размагничивающим полем H_d диска из Co, Fe и Ni суммарная линия ЭПР алмазов расщепляется на две линии. Узкая линия (ши-

риной примерно 0.3 mT) соответствует алмазу, находящемуся на расстоянии 6 mm от центра диска, а уширенная — алмазу, расположенному непосредственно на поверхности диска над его центром. Влияние размагничивающего поля диска на алмаз, находящийся на нем, проявляется в смещении линии ЭПР алмаза на $\delta B = \mu_0 H_d$ в сторону больших магнитных полей.

Центру линии ЭПР алмаза, находящегося вне ферромагнитного диска, соответствует резонансное значение магнитной индукции: $B(\text{Co}) \approx 332.9 \text{ mT}$, $B(\text{Fe}) \approx 332.7 \text{ mT}$ и $B(\text{Ni}) \approx 332.4 \text{ mT}$. Смещение линии ЭПР алмаза на диске в область больших магнитных полей относительно линии ЭПР алмаза на кварцевом держателе составляет $\delta B(\text{Co}) \approx 18.4 \text{ mT}$, $\delta B(\text{Fe}) \approx 16.3 \text{ mT}$ и $\delta B(\text{Ni}) \approx 3.4 \text{ mT}$. Для дисков из W, Mo и Ta эффект расщепления суммарной линии от двух образцов алмаза не наблюдается.

Напряженность размагничивающего поля H_d на поверхности металлического диска рассчитывалась по формуле:

$$H_d = \frac{N(\mu_r - 1)}{1 + N(\mu_r - 1)} H,$$

где μ_r — зависящая от напряженности H внешнего магнитного поля относительная магнитная проницаемость металла. Расчеты относительной магнитной проницаемости материалов μ_r , из которых изготовлены металлические диски, с учетом δB для Co, Fe и Ni дают: $\mu_r(\text{Co}) \approx 3.3$, $\mu_r(\text{Fe}) \approx 3.1$ и $\mu_r(\text{Ni}) \approx 1.4$ при индукции внешнего магнитного поля $B \approx 332 \text{ mT}$.

2. В работе [2] изучались кристаллические зерна природного алмаза типа Па (средняя масса зерна $\approx 1 \text{ mg}$), облученные в атомном реакторе флюенсом $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ нейтронов. Облучение приводило к уменьшению макроскопической плотности зерна на 40 %. Впервые зарегистрирован квадратурный сигнал ЭПР с g -фактором 2.00006 и временем парамагнитной релаксации $> 10^{-5} \text{ s}$. Возможной причиной появления этого сигнала в облученном алмазе являются метастабильные нескомпенсированные электронные спины, находящиеся на внутренней поверхности нанопор. Подобный сигнал наблюдается и в порошке фуллерита C_{60} . Результаты ЭПР-спектроскопии облученных алмазов ($\text{Dia}^\dagger$) согласуются с данными спектроскопии комбинационного рассеяния света (появление аномально широкой полосы с максимумом при 950 cm^{-1} вместо узкой одиночной линии 1332 cm^{-1} в исходном образце) и электронной микроскопии (появление наноструктурированности). Установлено, что наноструктурирование алмаза под воздействием ионизирующего излучения приводит к появлению электропроводности на постоянном токе с энергией активации 0.17 eV в диапазоне температур 30–300 °C.

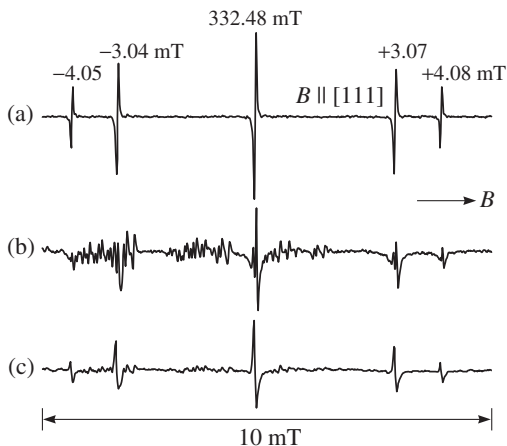


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристалла термобарически обработанного синтетического алмаза, измеренные при температуре 300 К для трех уровней СВЧ-мощности: (a) — 70 μ W, (b) — 7 mW, (c) — 70 mW; вектор магнитной индукции $\vec{B}$ параллелен кристаллографическому направлению [111]; частота СВЧ-излучения — 9.311 GHz; амплитуда модуляции — 0.1 mT. Время развертки магнитного поля 16 min. Указаны сдвиги низкополевых (–) и высокополевых (+) спутников от центральной линии ($g = 2.00225$; ширина 0.12 mT).

3. В работе [3] исследовался ЭПР монокристаллов алмаза, выращенных на аппаратах типа «разрезная сфера» в системе Ni-Fe-C методом температурного градиента, а затем подвергнутых термобарической обработке (в течение 12 h при давлении 6.8 GPa и температуре 2250 K). Впервые обнаружено (рис. 2), что после термобарической обработки алмаза сигнал ЭПР дефектов кристаллической решетки, включающих атомы азота, с увеличением СВЧ-мощности в H_{102} -резонаторе инвертируется. В постоянном поляризующем магнитном поле при малой мощности возбуждающего алмаз СВЧ-излучения происходит резонансное поглощение азотсодержащими дефектами, а при большой — излучение. (Это открывает возможности для создания твердотельных лазеров при комнатной температуре.) 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 образцах, не прошедших термобарической обработки, инверсии сигнала ЭПР от атомов азота (P1-центров, азота в C-форме) не наблюдается.

Литература

- [1] Н. А. Поклонский, Т. М. Лапчук, Н. И. Горбачук. ЖПС **68**, 419 (2001).
- [2] Н. А. Поклонский, Т. М. Лапчук, Н. И. Горбачук, В. А. Николаенко, И. В. Бачучин. ФТП (2005) (*в печати*).
- [3] Н. А. Поклонский, Н. М. Лапчук, Т. М. Лапчук. Письма в ЖЭТФ **80** 880 (2004).