

Высокочастотные спектры ЭПР синтетического алмаза и наноалмаза типа Ib при низких температурах

Е. Хацько, М. Кобец, К. Дергачев

*Фізико-технічний інститут низких температур ім. Б.І. Веркина НАН України
пр. Леніна, 47, г. Харків, 61103, Україна
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua*

А. Кулбицкас, Л. Растениене, Р. Вайшнорас

*Литовский эдукологический университет, факультет физики и химии,
ул. Студентов, 39, г. Вильнюс, ЛТ-08106, Литва*

Статья поступила в редакцию 19 августа 2013 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса обнаружены и изучены спектры поглощения алмаза и наноалмаза типа Ib на парамагнитных центрах до и после облучения высокоэнергетическими электронами с энергией 2 МэВ в широком диапазоне частот (70–120 ГГц) и температур (4,2–90 К). Показано, что в алмазе наблюдаются линии поглощения спектра ЭПР, обусловленные наличием ростового иона-катализатора Ni^{1+} и парамагнитным одиночным центром азота N^0 . В наноалмазе наблюдаются линии поглощения спектра ЭПР центров с оборванными связями на поверхности монокристаллитов (поверхностные дефекты) и боковые линии, которые связаны с проявлением сверхтонкого взаимодействия в спектре.

Методом електронного парамагнітного резонансу виявлено і вивчено спектри поглинання алмазу і наноалмазу типу Ib на парамагнітних центрах до і після опромінення високоенергетичними електронами з енергією 2 МеВ в широкому діапазоні частот (70–120 ГГц) та температур (4,2–90 К). Показано, що в алмазі спостерігаються лінії поглинання спектра ЕПР, які обумовлені наявністю ростового іона-катализатора Ni^{1+} і парамагнітного одиночного центра азоту N^0 . В наноалмазі спостерігаються лінії поглинання спектра ЕПР центрів з обірваними зв'язками на поверхні монокристалітів (поверхневі дефекти) та бокові лінії, які пов'язані із збудженням ліній надтонкої взаємодії в спектрі.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
33.35.+r Электронный резонанс и релаксация;
78.67.Bf Нанокристаллы и наночастицы.

Ключевые слова: ЭПР спектры, алмаз, примеси, нанокристаллы и наночастицы.

Современная электроника требует развития технологий получения новейших материалов, способных сохранять физические свойства в экстремальных условиях: работа при высоких температурах, в космосе, ядерных реакторах и биомедицине. К таким уникальным материалам, в первую очередь, относится алмаз с его высокой теплопроводностью и полупроводниковыми свойствами [1], устойчивость к радиации которого превосходит традиционные полупроводники на один–два порядка.

Новейшие технологии позволяют выращивать при высоких температурах и давлениях синтетические ал-

мазы, которые заменяют природные в микроэлектронике, квантовой оптике, спинтронике. Например, алмазы различного структурного качества применяются для изготовления детекторов ионизирующих излучений, алмазных наковален, выходных окон для мощных лазеров и др.

Успешное развитие электронного приборостроения на алмазе [2,3] сдерживается недостатком знаний о собственных и примесных дефектах в алмазе. Основной примесью является азот, который занимает определенное положение в решетке кристалла и слу-

жит основным фактором для классификации типов алмазов.

Он создает различные парамагнитные центры в алмазе и существует в форме одиночных атомов азота, замещающих углерод, и находится в нейтральном зарядовом состоянии N^0 (P1-центр или C-дефект), а также в виде кластеров [4,5]. Простейший кластер состоит из двух эквивалентных атомов азота, занимающих соседние углеродные позиции и имеющих один общий неспаренный электрон N_2^+ . В соответствии с собственными и примесными дефектами природные и синтетические алмазы разделяются на несколько типов: Ia, IIa, Ib, IIb, IaA, IaB и др. Число I свидетельствует о концентрации одиночных атомов азота в кристаллах алмаза более $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, число II — о минимальном количестве атомов азота. Буква «а» обозначает окраску алмаза в зелено-желтый цвет, буква «b» — в темно-коричневый.

Особое место в исследовании алмаза и наноалмаза занимают азотно-вакансионные дефекты, представляющие собой атом азота и вакансию в соседних узлах кристаллической решетки, так называемые (N^0-V^-) -центры (NV-центры) [6]. Отрицательно заряженный (N^0-V^-) -центр образует спиновую пару $S = 1$. NV-центры создаются в основном при помощи облучения высокоэнергетическими электронами, протонами и нейтронами. Для успешного практического применения алмаза необходимы формирование регулярных и стабильных дефектов и возможность управления их свойствами. Стабильный NV-центр в алмазе является перспективным для создания приборов атомных размеров, которые могут работать при комнатных температурах.

Дефектно-примесная структура алмаза сильно зависит от условий выращивания и внешних воздействий. При минимальных скоростях выращивания достигается равномерное распределение P1-центров в структуре алмаза, которая соответствует кубической симметрии. Радиационно-термические технологии позволяют, сохраняя химический состав алмаза, изменять структуру и магнитные свойства его дефектов [7]. Стабильные NV-центры формируются облучением протонами, электронами и нейтронами.

В данное время идет поиск оптимальных энергий облучения и количество NV-центров, которые создали бы условия для широкого применения синтетических наноалмазов и алмазов в микроэлектронике и медицине.

Ранее мы провели экспериментальные исследования спектров ЭПР монокристаллов алмаза и наноалмаза типа Ib, облученных протонами с энергией 9 МэВ в течение 15 мин в 3-сантиметровом диапазоне длин волн [8]. Внешнее магнитное поле для монокристалла ориентировалось вдоль направления [111]. Температуры измерения 300 и 150 К. Кроме парамагнитных центров азота, обнаружены линии поглощения в спектре ЭПР, обусловленные NV-центрами.

В настоящей работе исследуется алмаз и наноалмаз типа Ib, облученный электронами с энергией 2 МэВ в течение одного месяца. Облучение высокоэнергетическими электронами не создает очагов аморфной фазы, а приводит к образованию только точечных дефектов, формируются стабильные NV-центры. Фотография исследуемого кристалла алмаза приведена на рис. 1.

Цель данной работы — обнаружение и сравнительное исследование спектров ЭПР облученных и необлученных кристаллов синтетического алмаза и наноалмаза (тип Ib) методом высокочастотной ЭПР спектроскопии при низких температурах 4,2–90 К. Сведения о спектрах ЭПР алмаза и наноалмаза данного типа при низких температурах в литературе отсутствуют.

Резонансные измерения выполнены в диапазоне частот 70–120 ГГц при помощи спектрометра прямого усиления со сверхпроводящим соленоидом в широком интервале температур (4,2–100 К). Максимальное магнитное поле 75 кЭ (7,5 Тл). Образец помещался в круглый резонатор на специальное устройство в виде грибка, с помощью которого можно проводить исследование угловых зависимостей. Снаружи резонатора намотана печька для температурных измерений. Резонансное поглощение возбуждалось перпендикулярно поляризованным СВЧ полем. Внешнее магнитное поле **H** для монокристалла алмаза ориентировалось параллельно грани куба [100]. Все спектры ЭПР, которые показаны на рисунках, записаны без накопления сигнала.

Синтез и рост монокристаллов синтетического алмаза типа Ib проводились методом «разрезная сфера» при высоком давлении и градиенте температур с применением различных металлов-катализаторов. В нашем случае использовалась никельсодержащая ростовая система. Заметим, что влияние ферромагнитной остаточной примеси, как в качественном, так и количественном аспектах, на электронную подсистему дефектов не изучено, что сдерживает применение синтетических алмазов в электронике.



Рис. 1. Внешний вид облученного электронами монокристалла алмаза, использованного для исследования.

Алмазы выращивались без принудительного внедрения азота, и парамагнитные центры существуют в виде одиночных атомов азота (P1-центры), замещающих углерод. Самый распространенный в природе изотоп азота ^{14}N . Поэтому все образовавшиеся при росте кристаллов P1-центры азота в основном относятся к этому изотопу.

На рис. 2 показаны обнаруженные линии поглощения спектра ЭПР на парамагнитных центрах (P1-центры) в необлученном (а) и облученном электронами (б) синтетических алмазах типа Ib на частотах 104,8 и 72,2 ГГц при температуре 4,2 К. Как видно на рисунке, в исследуемых кристаллах наблюдаются по две линии поглощения в спектре ЭПР: интенсивные и слабоинтенсивные (масштаб развертки по магнитному полю $M = 168$ Э/мм). Величина поглощения в обоих образцах практически одинакова.

На рис. 3 показан вид спектра ЭПР облученного алмаза для нескольких частот при температуре 4,2 К. В этом диапазоне частот (70–120 ГГц) наблюдаются две резонансные линии поглощения: слабоинтенсивная и интенсивная. Запись спектра соответствует масштабу $M = 40$ Э/мм по оси x .

Слабоинтенсивная изотропная линия ЭПР наблюдается во всем частотном интервале для обоих исходных

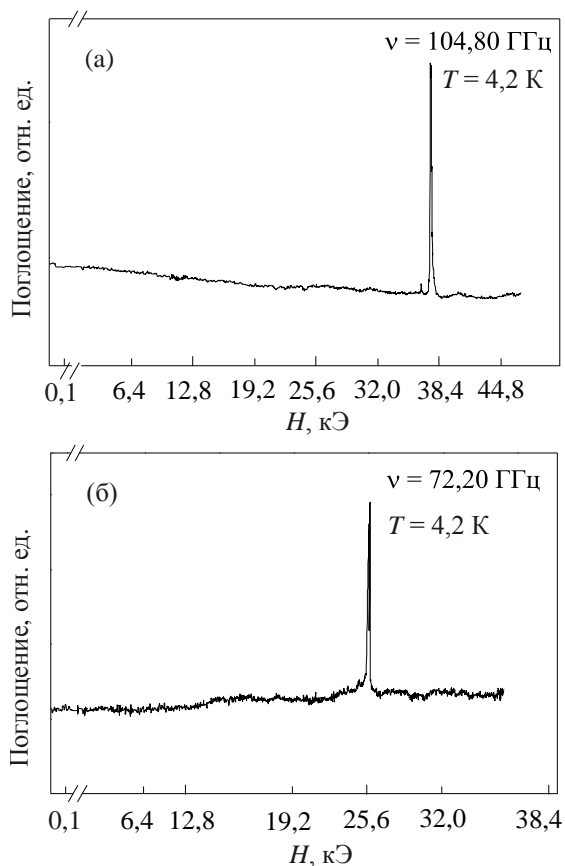


Рис. 2. Спектры ЭПР необлученного (а) и облученного (б) электронами монокристалла алмаза на частотах 104,8 и 72,2 ГГц соответственно. $\mathbf{H} \parallel [100]$, $T = 4,2$ К.

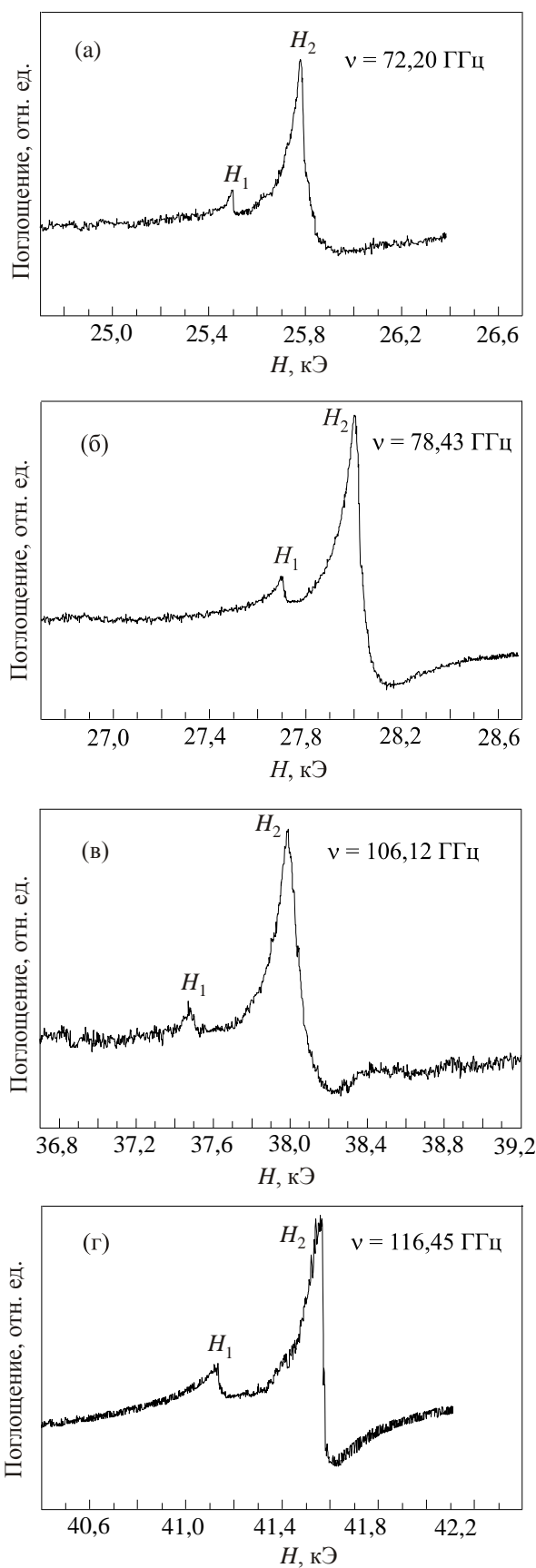


Рис. 3. Спектры ЭПР облученного высокоэнергетическими электронами алмаза на нескольких частотах. $\mathbf{H} \parallel [100]$, $T = 4,2$ К.

кристаллов. Мы предполагаем, что природа этих линий обусловлена присутствием ростовой примеси металла-катализатора иона никеля. Анализ полученных экспериментальных данных по частотной зависимости резонансного поглощения показывает, что средняя величина g -фактора спектроскопического расщепления $g_1 = 2,023$, а ширина этой линии по магнитному полю ~ 30 Э. Наличие изотропного спектра ЭПР из одной линии и малая величина $g_1 = 2,023$ дает основание предположить, что наблюдаемый спектр характерен для чисто спинового состояния иона никеля Ni^{1+} с конфигурацией $3d^9$ и эффективным спином $S = 1/2$ [9], который находится в высокосимметричном тетраэдрическом положении, замещающая углерод в решетке алмаза. После облучения кристалла высокоэнергетическими электронами спектр примеси никеля не претерпел заметных изменений. Отметим, что в работе [10] авторы сообщают о наблюдениях в спектрах ЭПР алмаза типа Iab линии поглощения иона Ni^{2+} с шириной 30 мТл и $g = 6$.

Интенсивный сигнал, который наблюдается во всем экспериментальном диапазоне частот при температуре 4,2 К, мы связываем с возбуждением парамагнитного P1-центра, состоящего из одной компоненты, обусловленной зеемановским расщеплением с $g_2 = 2,0027$.

Следует отметить, что вид спектра на рис. 3 отличается от спектра, представленного в работе [8]. Мы связываем это отличие с ориентацией внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ и температурой эксперимента (4,2 К), т.к. анизотропия спектров одиночных центров отсутствует, константы же сверхтонкого взаимодействия имеют сильную анизотропию.

Нами также исследованы температурные зависимости спектра ЭПР облученного алмаза типа Ib на частоте 72,2 ГГц в диапазоне температур 4,2–100 К. Для иллюстрации результатов на рис. 4 приведены наиболее характерные записи спектров поглощения для температур 4,2; 25; 90 К. Видно, что слабоинтенсивная изотропная линия ЭПР наблюдается в поле $H_1 = 25,55$ кЭ во всем температурном интервале для исходного кристалла и, как мы уже говорили, связана с примесью металла-катализатора иона никеля.

При $T = 4,2$ К наблюдается одиночная интенсивная линия поглощения в спектре ЭПР, связанная с парамагнитным центром азота. Повышение температуры до 25 К способствует образованию триплетной структуры. Центральная линия в спектре с резонансным полем $H_2 = 25,790$ кЭ и $g_2 = 2,0027$ соответствует P1-центрам азота. Боковые линии $H_3 = 25,765$ кЭ и $H_4 = 25,815$ кЭ, по нашему мнению, обусловлены сверхтонким взаимодействием. P1-центры азота соответствуют изотопу азота ^{14}N , ядерный спин которого равен 1, поэтому в спектре всегда возбуждаются три линии поглощения. Константа сверхтонкого взаимодействия $A \sim 25$ Э. Заметим, что триплетная структура проявляется в области температур 15–40 К. При возрастании температуры

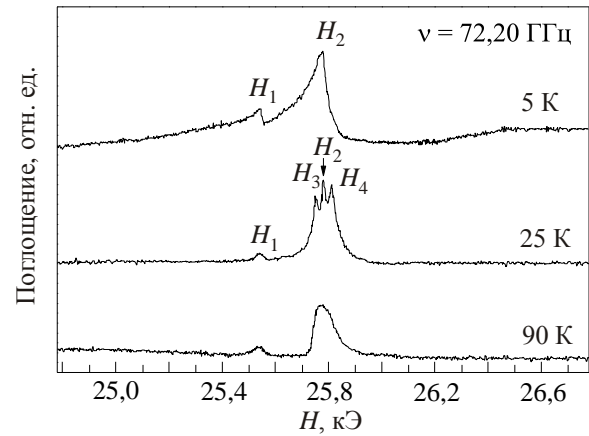


Рис. 4. Спектры ЭПР облученного электронами алмаза при разных температурах. $\mathbf{H} \parallel [100]$, $\nu = 72,2$ ГГц; $H_1 = 25,55$ кЭ, $H_2 = 25,790$ кЭ, $H_3 = 25,765$ кЭ и $H_4 = 25,815$ кЭ.

от 50 до 100 К резонансные пики уширяются, и триплетная структура не наблюдается. Видны только две линии поглощения, как и при $T = 4,2$ К. Уширение резонансных линий и, как следствие, наблюдение в спектре ЭПР одиночной линии при температурах 4,2 и 90 К мы пока объяснить не можем.

Однако можно предположить следующее. 1. В облученном алмазе существует много других центров азота, отличных от P1-центров. При изменении температуры они могут проявляться в резонансе с другими константами сверхтонкого взаимодействия — наблюдается уширение резонансной линии. 2. Константы сверхтонкого взаимодействия в алмазе зависят от температуры, интервалы полей компонент изменяются, и нарушается эквидистантность сверхтонкой структуры. В спектрах будет наблюдаться одна резонансная линия. Температурная зависимость констант сверхтонкого взаимодействия исследована, например, в работе [11].

Следующие измерения были проведены на порошках алмаза типа Ib (наноалмаз с размером кристаллитов от нанометров до 150 мкм). В эксперименте использовались две полиэтиленовые ампулки с навесками необлученного наноалмаза массой 31 мг и облученного электронами наноалмаза массой 14 мг. На рис. 5 приведены обнаруженные линии поглощения спектров ЭПР для парамагнитных центров наноалмаза при температуре 5 К на частоте 70,2 ГГц (масштаб развертки магнитного поля $M = 20$ Э/мм). Видно, что в обоих образцах наблюдается триплетная структура спектра ЭПР, состоящая из интенсивной центральной линии и симметрично расположенных относительно нее слабых сателлитов. Заметим, что при данной температуре линия поглощения в объемных монокристаллах алмаза не имеет структуры. Кроме этого, в магнитном поле $H_1 = 24,71$ кЭ в спектре ЭПР наноалмаза обнаружена слабоинтенсивная линия с $g_1 = 2,023$, которая принадлежит иону-катализатору никелю.

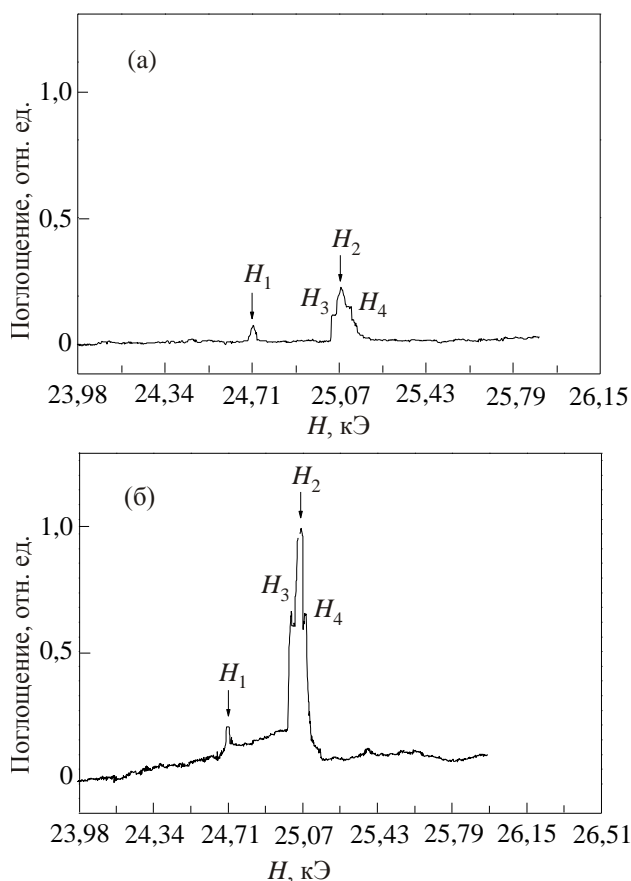


Рис. 5. Спектры ЭПР наноалмаза до (а) и после (б) облучения электронами. $T = 4,2$ К; $\nu = 70,2$ ГГц, $H_1 = 24,710$ кЭ, $H_2 = 25,070$ кЭ, $H_3 = 25,047$ кЭ и $H_4 = 25,093$ кЭ.

Центральные, интенсивные пики в спектрах ЭПР соответствуют резонансному полю $H_2 = 25,07$ кЭ и электронному g -фактору $g_2 = 2,0027$, как в облученном, так и необлученном наноалмазе. Они принадлежат P1-центрам азота.

Известно, что в нанопорошках появляется дополнительно линия поглощения ЭПР от поверхностных центров (оборванные связи на поверхности материала) [12]. Резонансные магнитные поля P1-центров и поверхностных центров почти совпадают. Наложение сигналов одиночных атомов азота и интенсивного сигнала поверхностных центров приводит к сильному увеличению суммарной интенсивности поглощения.

Наблюдение сателлитов, по нашему предположению, связано со сверхтонким взаимодействием, так как в порошке алмаза отсутствует зависимость от ориентации магнитного поля. Резонансное поле равно $H_3 = 25,047$ кЭ и $H_4 = 25,093$ кЭ. Константа сверхтонкого взаимодействия в порошке $A = 23$ Э. Отметим, что в работе [13] авторы изучали порошок природного алмаза методом ЭПР и интерпретировали боковые линии в спектре наличием азотных пар.

К сожалению, линии поглощения, связанной с NV-центрами в облученном алмазе и наноалмазе, мы не наблюдаем. Возможно, энергии облучения 2 МэВ недостаточно для образования нужного количества устойчивых и регулярных NV-центров. Влияние облучения электронами на наноалмаз в нашем эксперименте проявляется в изменении интенсивности линий поглощения спектра ЭПР. Интенсивность поглощения облученного наноалмаза значительно больше (растет количество поверхностных дефектов), чем у необлученного (см. рис. 5), хотя масса облученного образца меньше массы необлученного. Это подтверждается и измерением намагниченности на СКВИД-магнитометре (неопубликованные данные).

Таким образом, можно утверждать, что в области температур 4,2–100 К для облученного электронами монокристалла алмаза типа Ib регистрируются в ЭПР следующие центры: ростовой структурный парамагнитный центр ионов никеля, одиночный азотный P1-центр, линии спектра сверхтонкого взаимодействия в области температур 15–40 К.

Для необлученного и облученного электронами наноалмаза при 4,2 К наблюдается парамагнитный центр ионов никеля, триплетная структура спектра ЭПР. Центральная линия в спектре обусловлена одиночными атомами азота и центрами с оборванными связями на поверхности материала. Возбуждение боковых линий в наноалмазе связано с проявлением сверхтонкого взаимодействия.

Работа частично поддержана украинско-литовскими проектами №№ М/344-2012 и М/245-2013 и ТАП ЛУ 03/2012.

1. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and A.E. Alexenko, *Braz. J. Phys.* **30**, 471 (2000).
2. C.J.H. Wort and R.S. Balmer, *Materials Today* **11**, 22 (2008).
3. S. Dannefaer, *Phys. Status Solidi C* **4**, 3605 (2007).
4. Special issue of *Phys. Status Solidi A* **154**, 1–466 (1996).
5. W.P. Messmer and G.D. Watkins, *Phys. Rev. B* **7**, 2568 (1973), and references therein.
6. J.H.N. Loubser and J.A. van Wyk, *Rep. Progr. Phys.* **41**, 1201 (1978); D. Redman, S. Brown, and R. Rand, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3420 (1991).
7. Н.А. Поклонский, Т.М. Лапчук, Н.И. Горбачук, В.А. Николаенко, И.В. Бачучин, *ФТП* **39**, 931 (2005).
8. Р. Вайшнорас, Е. Хацько, М. Кобец, К. Дергачев, *ФНТ* **39**, 1269 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, №11 (2013)].
9. М.И. Самойлович, Г. Н. Безруков, В.П. Бутузов, *Письма в ЖЭТФ* **14**, 551 (1971).
10. Н.А. Поклонский, Г.А. Гусаков, В.Г. Баев, Н.М. Лапчук, *ФТП* **43**, 595 (2009).
11. A. Savitsky, M. Plato, and K. Mobius, *Appl. Magn. Reson.* **37**, 415 (2010).

12. A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, and A.Ya. Vul', *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1993 (2002).
13. П.Г. Баранов, И.В. Ильин, А.А. Солтамова, А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, М.Х. Салахов, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 473 (2009).

The high-frequency ESR spectra of the syntetic diamond and nanodiamonds type Ib at low temperature

E. Khatsko, M. Kobets, K. Dergachev, A. Kulbickas, L. Rasteniene, and R. Vaisnoras

The ESR absorption spectra of nonirradiated and irradiated (by electrons with an energy of 2 MeV) bulk

diamond and nanodiamond powder of type Ib have been studied at a wide range of frequencies (70–120 GHz) and temperature (4.2–90 K) by ESR method. It is shown, that in the ESR spectrum of bulk diamond absorption lines of ion nickel catalyst Ni^{1+} and a paramagnetic single center of the nitrogen N^0 is observed. Absorption lines of the paramagnetic centers with dangling bonds on the nanodiamond surface (surface defects) in the ESR spectra are obtained.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;

33.35.+r Electron resonance and relaxation;

78.67.Bf Nanocrystals and nanoparticles.

Keywords: ESR spectra, impurities, diamond, nanocrystals and nanoparticles.