

## ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CVD АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ

О. Н. Поклонская

*Белорусский государственный университет, poklonski@bsu.by*

Методом электронного парамагнитного резонанса выявлено наличие областей магнитного упорядочения в поликристаллических CVD алмазных пленках, облученных быстрыми реакторными нейтронами флюенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Установление условий проявления магнитной активности немагнитных полупроводниковых материалов, у которых химические связи между атомами формируются *s*- и *p*-электронами внешних электронных оболочек, актуально для полупроводниковой магнитоэлектроники (см. обзоры [1, 2]).

Цель работы – исследовать парамагнетизм CVD-пленок алмаза, содержащих большую концентрацию радиационных дефектов – радикалов (нескомпенсированных магнитных моментов электронов).

### ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались свободные поликристаллические алмазные пленки, выращенные в СВЧ-плазме в смесях  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  [3]. Толщина пленок составляла 0,4 мм, площадь  $5 \times 2 \text{ мм}^2$ , размеры зерен (кристаллитов) до 100 мкм. Пленки CVD-алмаза облучались нейтронами флюенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (методика облучения описана в [4]).

Регистрация ЭПР образцов алмаза проводилась на спектрометре «RadioPan SE/X-2543» с резонатором  $H_{102}$  в *X*-диапазоне при комнатной температуре, в темноте, на воздухе. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного (СВЧ) излучения в резонаторе – 70 мВт. Поляризуемое спины постоянное магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0,1 мТл. В спектрометре частота клистрона (генератора СВЧ) автоматически стабилизировалась по частоте резонатора с исследуемой пленкой алмаза и регистрировалась частотомером ЧЗ-34. Скорость сканирования индукции постоянного магнитного поля *B* при регистрации парамагнитного резонанса не превышала 10 мТл/мин. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения, использовался кристалл рубина (*ru*), закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность ЭПР-спектрометра составляла  $3 \cdot 10^{12}$  спин/мТл. Относительная погрешность определения фактора спектроскопического расщепления (*g*-фактора)  $\Delta g/g \approx 2 \cdot 10^{-5}$  оценивалась по методике [5].

Особенностью спектра ЭПР пленок поликристаллического CVD-алмаза, облученных нейтронами флюенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , являются (см. рис. 1) новые изотропные парамагнитные центры разных типов (или центры одного типа), дающие низкополевую ( $g_l \approx 2,7$ ) и высокополевую ( $g_h \approx 1,7$ ) линии в спектре. Центральная линия ( $g = 2,0025$ ) наряду с линиями от P1-центров (атомов азота в C-форме) проявлялись в ЭПР исходных (необлученных) пленок алмаза, однако их и амплитуды, и ширины были в десятки раз меньше, чем эти же параметры центральной линии в облученных нейтронами пленках. Амплитуда сигнала ЭПР поликристаллической алмазной пленки *A* нормировалась на амплитуду сигнала рубина  $A_{ru}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Центральная линия спектра ЭПР имеет ширину  $\Delta B_{pp} = 3,3$  мТл, что примерно в 7 раз больше ширины линии, характерной для оборванных C–C-связей. Такие сигналы ЭПР скорее характерны для ферромагнитных примесей, но исследуемые CVD-алмазы таких примесей не содержат. Величина  $g$ -фактора электрона обусловлена, в основном, его спиновым магнитным моментом [6], однако, в измеряемой величине  $g$ -фактора могут проявляться магнитные поля окружения [7].

Рассмотрим этот вопрос с учетом того обстоятельства, что в облученных нейтронами пленках поликристаллического алмаза возможно образование очагов аморфного углерода. Учтем далее, что  $g$ -факторы органических радикалов (в том числе и в алмазе) при их незначительной концентрации практически изотропны и лишь незначительно отличаются от  $g \approx 2,0023$  [7]. К тому же, если неспаренный электрон локализован на неуглеродном атоме, например, на атоме азота, то отклонения от  $g \approx 2,0023$  также незначительны.

Итак, примем в качестве гипотезы, что в поликристаллической пленке CVD-алмаза (облученной реакторными нейтронами) образуются области с повышенной концентрацией радикалов (нескомпенсированных спинов электронов). Эту разупорядоченную область, следуя работе [8], будем называть ферроном в диамагнитной [9] алмазной матрице. Предположим далее, что эта область обладает магнитным упорядочением (ферромагнитным или антиферромагнитным) и может быть охарактеризована магнитной проницаемостью  $\mu_f = 1 + \chi_f$ , где  $\chi_f$  – магнитная восприимчивость феррона. Полагаем, что ферроны достаточно удалены друг от друга и их магнитным взаимодействием можно пренебречь. Ясно, что внутри феррона, на его внешней поверхности и вдали от него есть нескомпенсированные спины с одинаковыми  $g$ -факторами ( $g \approx 2,0027$ ), как и во многих углеродных материалах [1, 7].

Следуя схеме учета [10] проявления в спектре ЭПР неоднородного распределения магнитной активности исследуемых пленок, рассмотрим какие величины  $g$ -факторов будут иметь эти три вида радикалов (см. рис. 2). Если напряженность внешнего магнитного поля равна  $H$ , то напряженность размагничивающего поля  $H_d = N(\mu_f - 1)H_i$ , где  $N$  – размагничивающий фактор,  $H_i = H - H_d$  – напряженность магнитного поля внутри феррона. Тогда для напряженности и индукции магнитного поля внутри феррона имеем:  $H_i = H/[1 + N(\mu_f - 1)]$ ,  $B_i = \mu_f \mu_0 H_i$ , где  $\mu_0$  – магнитная постоянная. С учетом этого условие регистрации парамагнитного резонанса  $\eta\omega = g\mu_B B$  внутри феррона принимает вид:

$$\eta\omega = g\mu_B \frac{\mu_f \mu_0 H}{1 + N(\mu_f - 1)} = g_f \mu_B \mu_0 H, \quad (1)$$

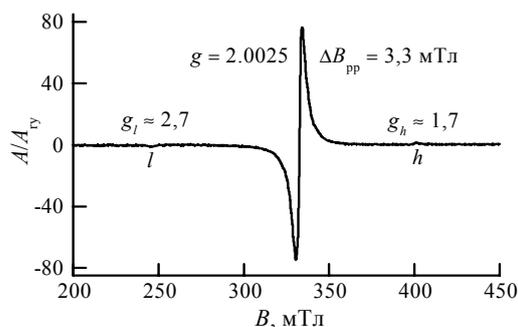


Рис. 1. Сигнал ЭПР поликристаллического CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом  $3 \cdot 10^{18}$  см $^{-2}$ . Время регистрации 4 мин, мощность СВЧ-излучения 56 мВт, плоскость пленки перпендикулярна направлению индукции  $B$  магнитного поля

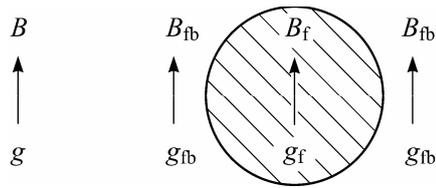


Рис. 2. Модель феррона (области скопления радикалов, иначе оборванных С–С-связей в поликристаллической алмазной матрице);  $B$  – индукция внешнего магнитного поля,  $B_f$  – индукция магнитного поля в ферроне,  $B_{fb}$  – индукция магнитного поля на границе феррона и матрицы;  $g$ ,  $g_f$ ,  $g_{fb}$  – соответствующие трем областям  $g$ -факторы (факторы спектроскопического расщепления)

где  $\eta = h/2\pi$  – постоянная Планка,  $\omega$  – угловая частота СВЧ-поля внутри измерительного  $H_{102}$ -резонатора ЭПР-спектрометра,  $g_f$  – эффективный  $g$ -фактор радикалов внутри феррона,  $\mu_B$  – магнетон Бора.

Если радикал (электрон с нескомпенсированным магнитным моментом) находится на внешней поверхности феррона, где проявляется размагничивающее поле  $H_d$  феррона, то условие парамагнитного резонанса с учетом (1) принимает вид:

$$\eta\omega = g\mu_B \frac{\mu_0 H}{1 + N(\mu_f - 1)} = g_{fb}\mu_B\mu_0 H,$$

где  $g_{fb}$  – эффективный  $g$ -фактор радикалов на поверхности и в ближайшей окрестности феррона.

Для парамагнитных радикалов, находящихся вдали от феррона, условие резонанса имеет стандартный вид:

$$\eta\omega = g\mu_B\mu_0 H, \quad (3)$$

где  $g$  –  $g$ -фактор радикала в диамагнитной алмазной матрице (рис. 2) вдали от феррона,  $\mu_0 H$  – индукция внешнего магнитного поля в центре  $H_{102}$ -резонатора.

Из сравнения формул (1) и (2) находим, что отношение эффективных  $g$ -факторов радикала внутри феррона и на его поверхности равно  $g_f/g_{fb} = g_l/g_h = \mu_f$ .

Итак, если принять, что  $g$ -фактор радикалов на поверхности  $g_{fb}$  равен  $g_h$  и тех же радикалов внутри феррона  $g_f$  равен  $g_l$ , то можно определить магнитную восприимчивость феррона  $\chi_f = \mu_f - 1$ .

Так как по развиваемой модели для поликристаллических пленок CVD-алмаза, облученных нейтронами (см. рис. 1 и 2),  $g_f = g_l \approx 2,7$ , а  $g_{fb} = g_h \approx 1,7$ , то из формул (1)–(3) получаем:  $\mu_f \approx 1,6$ ,  $N \approx 0,3$ , т. е. размагничивающий фактор феррона близок к размагничивающему фактору шара ( $N = 1/3$ ; см. [11]). Это обстоятельство может служить косвенным подтверждением того, что области скопления радиационных магнитоактивных дефектов в облученных нейтронами поликристаллических алмазных пленках имели шарообразную форму.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных результатов позволяет предположить (см. обзор [12]), что в облученных нейтронами (флюенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) пленках поликристаллического алмаза возникают метастабильные состояния как электронной, так и атомной структуры. Предложена модель, связывающая появление новых линий в ЭПР-спектре ( $g$ -факторы 2,7 и 1,7) с неоднородным распределением в пленках алмаза магнитоактивных радиационных дефектов.

Работа выполнена в рамках ГНТП «Кристаллические и молекулярные структуры» и гранта БРФФИ Ф10Д-002.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова, Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 6. С. 641.
2. Ивановский, А. Л. Магнитные эффекты в немагнитных *sp*-материалах, индуцированные *sp*-примесями / А. Л. Ивановский // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 10. С. 1083.
3. Ralchenko, V. Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: effects of gas flow rate / V. Ralchenko [et al.] // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. № 2–5. P. 189.
4. Karkin, A. E. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond / A. E. Karkin [et al.] // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 3. P. 033204.
5. Шабалин, С. А. Прикладная метрология в вопросах и ответах / С. А. Шабалин. М.: Изд-во стандартов, 1990. 192 с.
6. Демков, Ю. Н. О магнитных моментах атомов и молекул, обусловленных аномальным магнитным моментом электрона / Ю. Н. Демков, Т. К. Ребане // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 5. С. 714.
7. Маклочлан, К. А. Магнитный резонанс / К. А. Маклочлан. М.: Химия, 1976. 144 с.
8. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 833.
9. Давыдов, С. Ю. О магнитной восприимчивости широкозонных полупроводников / С. Ю. Давыдов, С. К. Тихонов // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 30. № 4. С. 695.
10. Поклонский, Н. А. Измерение методом ЭСР размагничивающего поля на поверхности металлических образцов / Н. А. Поклонский, Т. М. Лапчук, Н. И. Горбачук // Журнал прикладной спектроскопии. 2001. Т. 68. № 4. С. 419.
11. Боровик, Е. С. Лекции по магнетизму / Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер. М.: Физматлит, 2005. 512 с.
12. Gatteschi, D. Molecular magnetism, status and perspectives / D. Gatteschi [et al.] // Solid State Sci. 2008. V. 10. № 12. P. 1701.