

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

На правах рукописи

**КОМАРОВСКИХ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ  
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ, СВЯЗАННЫХ С ВХОЖДЕНИЕМ  
ФОСФОРА, КИСЛОРОДА, ВОДОРОДА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Надолинный Владимир Акимович

Новосибирск – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ .....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Примесь азота в алмазе.....</b>	<b>13</b>
1.1.1. С-центр в алмазе .....	14
1.1.2. А-центр в алмазе .....	15
1.1.3. В-центр в алмазе.....	17
1.1.4. P2-центр в алмазе .....	18
1.1.5. Процесс агрегации примеси азота в алмазе.....	19
<b>1.2. NV-центр в алмазе.....</b>	<b>20</b>
1.2.1. Условия образования NV-центров .....	20
1.2.2. Свойства и применение NV-центров .....	22
<b>1.3. Примесь бора в алмазе .....</b>	<b>24</b>
<b>1.4. Примесь водорода в алмазе .....</b>	<b>25</b>
<b>1.5. Примесь никеля в алмазе .....</b>	<b>28</b>
<b>1.6. Примесь кобальта в алмазе.....</b>	<b>33</b>
<b>1.7. Примесь титана в алмазе.....</b>	<b>35</b>
<b>1.8. Примесь кремния в алмазе.....</b>	<b>39</b>
<b>1.9. Примесь серы в алмазе .....</b>	<b>43</b>
<b>1.10. Примесь фосфора в алмазе.....</b>	<b>44</b>
<b>1.11. Собственные дефекты в алмазе.....</b>	<b>48</b>
1.11.1. Междоузельные атомы и их комплексы .....	49
1.11.2. Плейтлеты .....	51
1.11.3. Вакансии и их комплексы .....	53
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>56</b>
<b>2.1. Электронный парамагнитный резонанс .....</b>	<b>56</b>
<b>2.2. Оборудование и методы исследования .....</b>	<b>63</b>
<b>2.3. Объекты исследования .....</b>	<b>64</b>
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>66</b>
<b>3.1 Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, легированных фосфором .....</b>	<b>66</b>
3.1.1. Введение .....	66
3.1.2. Влияние облучения и отжига на фосфорсодержащие центры в алмазе ..	67
3.1.3. Исследование безазотных алмазов, сильно легированных фосфором .....	74

3.1.4. Выводы.....	80
3.2. Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, синтезированных в карбонатной среде.....	81
3.2.1. Введение .....	81
3.2.2. Исследование кислородсодержащих центров в алмазе.....	82
3.2.3. Исследование водородсодержащего центра в алмазе .....	92
3.2.4. Выводы.....	97
3.3. Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, синтезированных в системе Mg–C.....	98
3.3.1. Введение .....	98
3.3.2. Исследование кремнийсодержащих дефектов в алмазе.....	100
3.3.3. Исследование германий-вакансионного дефекта в алмазе .....	107
3.3.4. Выводы.....	111
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	116

## СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

**CVD** – химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)

**БФЛ** – бесфоновая линия

**ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс

**НРНТ** – высокие давление и температура (high pressure, high temperature)

**ИК-спектроскопия** – инфракрасная спектроскопия

**ФЛ** – фотолюминесценция

**СТС** – сверхтонкая структура

**УФ-диапазон** – ультрафиолетовый диапазон

**ДЭЯР** – двойной электронно-ядерный резонанс

**СВЧ излучение** – сверхвысокочастотное излучение

**CW EPR** – стационарная ЭПР-спектроскопия (continuous wave EPR)

**FT EPR** – Фурье ЭПР-спектроскопия (Fourier transform electron paramagnetic resonance)

**SIMS** – масс-спектрометрия вторичных ионов (secondary ion mass spectrometry)

**СТВ** – сверхтонкое взаимодействие

**EELS** – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (electron energy loss spectroscopy)

Переводные коэффициенты с соответствующим  $g$ -фактором:

$$1 \text{ Гс} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Тл} = 1.3996 \cdot g \text{ МГц} = 4.6686 \cdot 10^{-5} \cdot g \text{ см}^{-1}.$$

$$\text{Для свободного электрона } g = 2.0023, 1 \text{ Гс} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Тл} = 2.8025 \text{ МГц} = 9.3480 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}.$$

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Алмаз является уникальным минералом, выдающиеся свойства которого позволяют ему найти применение в различных областях человеческой деятельности. Огранённый алмаз – бриллиант, является наиболее дорогим драгоценным камнем. Благодаря своей высокой твёрдости алмаз широко используется в промышленности для изготовления абразивных и режущих инструментов. Перспективным считается его использование в полупроводниковой электронике благодаря высокой радиационной и температурной устойчивости. Полупроводниковые устройства на основе алмаза могут быть использованы в сложных радиационных условиях и в электронике высоких мощностей. Также недавно актуальным стало исследование возможности применения точечных дефектов в алмазе при создании квантового компьютера, в квантовой фотонике.

Поскольку широкое разнообразие уникальных свойств этого минерала (оптических, электрических и т.д.) обусловлено присутствием в кристаллической структуре большого количества различных примесных и собственных дефектов, внимание исследователей направлено на изучение особенностей дефектообразования в алмазе. Важнейшей фундаментальной проблемой является исследование взаимосвязи электронного состояния и структуры дефекта с проявляемыми свойствами. Изучение этой взаимосвязи представляет огромный интерес, поскольку позволит целенаправленно получать алмазы с заданными свойствами. Однако имеющиеся в литературе данные по введению различных элементов в структуру алмаза часто носят отрывочный характер. Так, литературные данные по легированию алмаза фосфором являются неполными, основной упор в таких работах делается на получение *n*-типа проводимости в алмазе и возможность практического использования. При этом остаётся неясным, какова структура дефекта, который обеспечивает проводимость *n*-типа, каковы механизмы взаимодействия фосфорных дефектов с другими примесными и радиационными дефектами. Вопрос вхождения кислорода, легирование которым, согласно предположениям, также может приводить к появлению проводимости *n*-типа, вообще остаётся малоизученным. Долгое время парамагнитные центры N3 и OK1, обнаруженные в природных алмазах, считались кислородсодержащими комплексами. Лишь недавно было установлено, что в структуру данных центров на самом деле входит атом титана.

Также интерес представляет поиск и исследование новых оптически активных центров в алмазе. Наиболее изученный оптически активный центр  $NV^-$  имеет ряд недостатков, например, интенсивная фоновая структура в спектре фотолюминесценции. Перспективным по сравнению с ним является оптически активный кремний-вакансионный центр в алмазе. В настоящее время интенсивно исследуются его свойства и электронная структура.

Данная диссертационная работа, посвященная исследованию структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением P, O, N, B, Si и Ge, была выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44 «Фундаментальные основы химии» и в рамках гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054), была поддержана стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в 2016-2017 гг. (СП-2096.2016.5), премиями им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2014, 2015 и 2016 гг. (ИНХ СО РАН), а также была отмечена 1ым местом на конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия (ИНХ СО РАН).

**Степень разработанности темы.** В зарубежной и отечественной литературе, посвященной легированным алмазам, проявляющим полупроводниковые свойства, большое количество внимания в настоящее время уделяется созданию экспериментальных микроразмерных устройств различного типа (диод Шоттки, транзистор и т.д.) на основе алмаза. Для получения проводимости *p*-типа алмаз легируют бором, а для получения проводимости *n*-типа алмаз легируют фосфором. Таким образом, большая часть публикаций имеет практическую направленность и посвящена совершенствованию процесса послойного роста методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). При этом, к настоящему моменту была опубликована лишь небольшая серия работ, в которых была изучена природа и структура фосфорсодержащих центров и их взаимодействие с другими примесными дефектами. Это объясняет выбор темы данной работы, в которой исследуются структура и электронное состояние фосфорсодержащих центров. В данной работе также уделяется внимание водород- и

кислородсодержащим центрам в алмазе, так как, согласно предположению, легирование алмаза водородом или кислородом также может приводить к появлению проводимости *n*-типа.

Другим актуальным направлением в алмазной тематике является исследование оптически активных центров. Наиболее изученным оптически активным центром на данный момент является NV-центр, однако недавно был обнаружен новый оптически активный центр SiV. Данный центр в отличие от NV-центра обладает узкой и интенсивной бесфононной линией (**БФЛ**) со слабой фононной структурой в спектре фотolumинесценции. В настоящий момент ведутся интенсивные работы по изучению строения и электронной структуры кремний-вакансионного центра. Следует отметить, что в работах по оптически активным центрам значительное внимание уделяется именно созданию различных наноструктур, фотонных кристаллов с внедрёнными оптически активными центрами. В рамках настоящей работы были исследованы структура и электронное состояние новых оптически активных кремний- и германий-содержащих центров.

**Целью** данной работы является изучение природы, структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением в структуру дефекта атомов фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- изучение методом электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) кристаллов алмаза, полученных в результате синтеза при высоких давлениях и температуре (**НРНТ** синтез) в системе P–C с различной концентрацией примесного фосфора как с добавлением Al в качестве геттера азота, так и без него;
- исследование методом ЭПР и инфракрасной (**ИК**) спектроскопии характерных дефектов в кристаллах алмаза, полученных в результате НРНТ синтеза в карбонатной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением воды;
- исследование методом ЭПР и фотolumинесценции (**ФЛ**) характерных дефектов в кристаллах алмаза, полученных в результате НРНТ синтеза в системе Mg–C, где Mg выступал в роли катализатора, с вариацией различных примесных элементов Ge, Si, B.

**Научная новизна.** Научная новизна работы состоит в том, что при исследовании неразрушающим высокочувствительным методом ЭПР алмазов, синтезированных в различных ростовых средах на беспрессовом аппарате типа разрезная сфера

(«БАРС»), получены новые результаты об особенностях вхождения в структуру алмаза примесей фосфора, кислорода, кремния и германия:

- установлено, что в результате отжига при температуре 2300°C происходит трансформация азотно-фосфорных парамагнитных центров NP1, NP2, NP3 в соответствующие центры NP4, NP5, NP6 со структурой атом фосфора в двойной полувакансии;

- показано, что фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 являются эффективными центрами захвата вакансий: облучение с последующим отжигом алмазов, содержащих центры NP4, NP5 и NP6, приводит к образованию нового парамагнитного центра NP7 со структурой восьмивакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора;

- на основании данных ЭПР установлено, что в HPHT алмазах, синтезированных в системе P–C с высоким содержанием P и добавлением Al в качестве геттера азота, появляются два новых фосфорных парамагнитных центра NP8 и NP9. Для кристаллов алмаза с высоким содержанием примеси фосфора впервые обнаружено проявление в спектрах ЭПР электронов проводимости;

- на основании данных ЭПР показано, что в результате синтеза алмаза при HPHT условиях в карбонатной системе кислород входит в алмазную кристаллическую решётку с образованием парамагнитных центров OX1, OX2, OX3;

- на основании данных ЭПР и ИК-спектроскопии показано, что в результате синтеза алмаза при HPHT условиях в карбонатной системе с добавлением воды, образуется новый парамагнитный дефект, для которого предложена модель в виде вакансии, в структуре которой находятся атом кислорода и водорода;

- на основании данных ЭПР и ИК-спектроскопии показано, что в результате синтеза алмаза при HPHT условиях в системе Mg–C с добавлением Si и B образуется новый парамагнитный центр SiB со структурой атом кремния и атом бора в соседних узлах кристаллической решётки. Впервые показано, что система 720 нм в спектрах фотолюминесценции алмаза является проявлением парамагнитного центра SiB в алмазе;

- впервые на основании данных ЭПР по сверхтонкой структуре (СТС) от изотопа <sup>73</sup>Ge показано, что в результате синтеза алмаза при HPHT условиях в системе Mg–C с добавлением Ge в ростовую среду образуется парамагнитный дефект со

структурой двойной полувакансии, в центре которой находится атом германия (GeV-центр).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Исследование структуры и электронного состояния электрически и оптически активных центров в алмазе не только представляет фундаментальный интерес, но и может дать важную информацию для практического применения данных дефектов.

Знание природы и структуры образующихся примесных дефектов, их спинового состояния позволяет предсказать наличие или отсутствие полупроводниковых свойств при легировании алмаза, а также разработать технологию по получению полупроводникового алмаза с заданными свойствами. Наиболее важные результаты получены при исследовании легированных фосфором алмазов. Как было показано, фосфор образует комплексные дефекты с азотом. Поэтому наличие примеси азота препятствует формированию *n*-типа проводимости при легировании алмаза фосфором.

Исследование структуры и электронного состояния новых оптически активных центров в алмазе представляет интерес в связи с их перспективностью в приложениях квантовой оптики в качестве однофотонных источников излучения. Изучение в данной работе новых кремний и германий содержащих центров, проявляющихся в спектрах ФЛ, расширяет возможности по практическому использованию оптически активных центров в алмазе.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Объектами исследования в данной работе выступали синтетические алмазы, полученные в результате ростовых экспериментов на установке высокого давления типа «Разрезная сфера» в различных ростовых системах: в системе P–C с различной концентрацией примесного фосфора как с добавлением Al в качестве геттера азота, так и без него; в карбонатной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением воды; в системе Mg–C, где Mg выступал в роли катализатора, с вариацией различных примесных элементов Ge, Si, B.

В качестве основного метода исследования была выбрана спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Данный метод является неразрушающим, высокочувствительным и позволяет изучать электронное состояние, структуру и механизм образования парамагнитных дефектов. Методика, используемая для описания точечных дефектов, была отработана ранее на различных системах, и нашла широкое применение для характеристики алмаза.

Дополнительно для характеристики образцов использовались метод ИК-спектроскопии и метод фотолюминесценции.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- при высокой температуре происходит трансформация азотно-фосфорных дефектов в алмазе NP1, NP2, NP3, где атом фосфора находится в замещающем положении, в NP4, NP5, NP6, где атом фосфора находится в структуре двойной полувакансии, соответственно;
- в НРНТ алмазах, сильно легированных фосфором, проявляются два новых типа парамагнитных центров NP8, NP9, которые могут отвечать за появление проводимости *n*-типа в алмазе;
- в НРНТ алмазах, синтезированных в карбонатной системе, кислород образует серию парамагнитных дефектов OX1, OX2, OX3, VОН. Вхождение кислорода в алмазную кристаллическую решётку подтверждается тем, что при введении в ростовую среду изотопа <sup>17</sup>O происходит уширение линий спектра ЭПР за счёт неразрешённой СТС от <sup>17</sup>O;
- оптическая система с БФЛ 720 нм обусловлена проявлением парамагнитного кремнийсодержащего дефекта SiВ со структурой атом кремния и атом бора в соседних узлах кристаллической решётки;
- примесь германия входит в алмазную кристаллическую решётку с образованием нейтрального дефекта со структурой атом германия в двойной полувакансии. Данный центр имеет электронное состояние со спином  $S=1$  и характеризуется симметрией дефекта D<sub>3d</sub>.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных в данной работе результатов обусловлена применением комплекса высокочувствительных спектральных физико-химических методов исследования (ЭПР, ИК-спектроскопия и фотолюминесценция), отработанных ранее на других дефектах в алмазе. Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину свойств изучаемых парамагнитных центров. Результаты исследований обсуждались с ведущими учеными на 12 российских и международных конференциях, на основании полученных материалов были опубликованы 7 статей в рецензируемых российских и международных изданиях.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на 12 российских и международных научных конференциях: Hasselt Diamond Workshop 2013 (Hasselt,

Belgium, 2013), Modern development of magnetic resonance 2013 (Kazan, 2013), Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённая памяти профессора Станислава Валериановича Земскова (Новосибирск, 2013), 2-я Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (Новосибирск, 2013), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 100-летию со дня рождения академика Льва Моисеевича Гиндина (Новосибирск, 2013), Hasselt Diamond Workshop 2014 (Hasselt, Belgium, 2014), III School for young scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Novosibirsk, 2014), Modern development of magnetic resonance 2014 (Kazan, 2014), Hasselt Diamond Workshop 2015 (Hasselt, Belgium, 2015), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия (Новосибирск, 2015), Hasselt Diamond Workshop 2016 (Hasselt, Belgium, 2016), Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016 (Irkutsk, 2016).

**Публикации.** По материалам исследований было опубликовано 7 статей в рецензируемых российских и международных изданиях (все публикации относятся к журналам, входящим в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science).

**Личный вклад автора.** А. Ю. Комаровских непосредственно участвовал в постановке и решении задач, представленных в диссертации. Автор лично проводил эксперименты по регистрации спектров ЭПР на приборе Varian E-109, находящемся в ИНХ СО РАН, эксперименты на приборе Bruker Elexsys E580 (МТЦ СО РАН) проведены с помощью и совместно с соавторами опубликованных статей. Полученные результаты интерпретировались лично автором и обсуждались совместно с соавторами публикаций и научным руководителем.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертация посвящена исследованию взаимосвязи между структурой дефектов и их физическими свойствами и соответствует п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 233 наименования. Работа изложена на 135 страницах и содержит 73 рисунка.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе предоставлен краткий обзор основных примесных и собственных дефектов в алмазе. Поскольку данная диссертация посвящена характеристике парамагнитных центров в алмазе, этот обзор, главным образом, посвящён парамагнитным точечным дефектам.

### 1.1. Примесь азота в алмазе

Многочисленные исследования показали, что азот является основной примесью в большинстве природных алмазов, при этом он отвечает за его ключевые физические свойства. Примесный азот входит в алмазную кристаллическую решетку в виде дефектов различной природы. Современная физическая классификация алмазов, основанная на количестве и степени агрегации примесного азота, делит кристаллы алмаза на 4 типа [1, 2].

#### 1. Алмаз типа Ia.

Это наиболее распространённый тип природных алмазов (98%). Алмазы данного типа содержат большое количество примесного азота (~0.3%), причем азот находится в кристаллах в виде агрегационных дефектов – А- и В-центров (их подробное описание будет дано ниже). Содержание и концентрация данных дефектов обычно оценивается по поглощению в ИК-спектроскопии. А- и В-центры являются диамагнитными.

#### 2. Алмаз типа Ib.

Алмазы этого типа очень редко встречаются среди алмазов природного происхождения (0.1%). Однако почти все синтетические алмазы относятся к типу Ib. Для этого типа алмаза характерно наличие азота в форме одиночных замещающих атомов (С-центров) с концентрацией достигающей 500 ppm. С-центр проявляется в ИК-спектрах поглощения и является парамагнитным.

#### 3. Алмаз типа IIa.

Алмазы типа IIa сравнительно редко встречаются среди природных алмазов (1-2%). Такие алмазы содержат незначительное количество примесного азота.

#### 4. Алмаз типа IIb.

Природные алмазы типа IIb являются исключительно редкими, наиболее часто они встречаются среди алмазов кимберлитовой трубки Премьер, Южная Африка. Та-

кие алмазы обладают очень низкой концентрацией примесного азота (концентрация примесного азота ещё ниже, чем у алмазов типа Па), это приводит к тому, что некоторые акцепторные борные дефекты остаются нескомпенсированными. Такие кристаллы алмаза имеют *p*-тип проводимости. Примесный бор образует точечные дефекты в виде одиночного замещающего атома бора, проявляющиеся в ИК-спектрах поглощения.

Остановимся на основных типах азотных дефектов поподробнее.

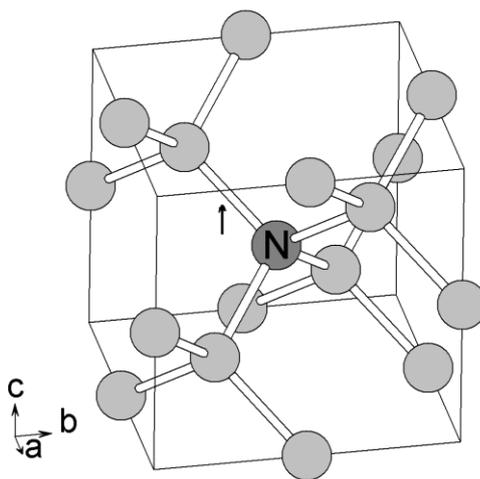
### 1.1.1. С-центр в алмазе

С-центр в алмазе представляет собой дефект в виде нейтрального одиночного замещающего атома азота (в номенклатуре Аммерлана соответствует парамагнитному центру P1 [3]). С-центр был первым примесным дефектом в алмазе, структуру которого удалось определить. В работе [4] (1959 г.) была изучена серия природных кристаллов алмаза методом ЭПР. Был обнаружен спектр ЭПР С-центра и определены его параметры спин-гамильтониана: изотропный *g*-фактор равный  $g=2.0024$ , СТС от одного атома азота  $A(^{14}\text{N})_{\parallel}=40.8$  Гс,  $A(^{14}\text{N})_{\perp}=29.2$  Гс и СТС от одного атома углерода  $A(^{13}\text{C})_{\parallel}=60.8$  Гс,  $A(^{13}\text{C})_{\perp}=25.3$  Гс. Спектр имеет аксиальную симметрию с осью направленной вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Для дефекта была предложена структура в виде замещающего атома азота (рис. 1). Неспаренный электрон локализован на антисвязывающей орбитали между атомом азота и одним из четырех ближайших атомов углерода, при этом спиновая плотность в основном находится на атоме углерода. Теоретические расчёты в работе [5] показали, что связь между атомом углерода и атомом азота длиннее ковалентной связи между атомами углерода в алмазной решётке на ~30%.

Дефект в виде нейтрального одиночного замещающего атома азота проявляется в ИК-спектрах поглощения. Концентрация азота в форме таких дефектов может быть определена исходя из величины пика поглощения с максимумом при  $1130 \text{ см}^{-1}$  согласно формуле:

$$[N_{\text{зам}}] = 25 \times \mu_{\text{зам}}(1130 \text{ см}^{-1}), \quad (1)$$

где  $[N_{\text{зам}}]$  – концентрация в ppm,  $\mu_{\text{зам}}$  – коэффициент поглощения в  $\text{см}^{-1}$  [6]. К спектру поглощения данного дефекта относится также узкая линия с максимумом при  $1344 \text{ см}^{-1}$ , которая, как было показано в работе [7], относится к локализованной колебательной моде нейтрального замещающего атома азота.



**Рис. 1.** Схематическое изображение С-центра в алмазе

Дефект в виде нейтрального одиночного замещающего атома азота имеет глубокий донорный уровень в зоне проводимости. Согласно экспериментальным и теоретическим данным он расположен на 1.5-1.7 эВ ниже края зоны проводимости (запрещённая зона алмаза 5.5 эВ) [8, 9]. Дефект в виде нейтрального одиночного замещающего атома азота может выступать в роли донора электрона для других дефектов. Положительно заряженный замещающий атом азота является диамагнитным дефектом и не может быть зарегистрирован методом ЭПР. Как было показано в работе [10], дефект в виде положительно заряженного замещающего атома азота проявляется в ИК-спектре поглощения пиком с максимумом при  $1332\text{ см}^{-1}$ , который сопровождается также пиками с максимумами  $1046\text{ см}^{-1}$  и  $950\text{ см}^{-1}$ . Для оценки концентрации данного дефекта используется коэффициент поглощения для пика с максимумом при  $1332\text{ см}^{-1}$  согласно формуле:

$$[N_{\text{зам}}^+] = 5.5 \times \mu_{\text{зам}}^+(1332\text{ см}^{-1}), \quad (2)$$

где  $[N_{\text{зам}}^+]$  – концентрация в ppm,  $\mu_{\text{зам}}^+$  – коэффициент поглощения в  $\text{см}^{-1}$  [10].

### 1.1.2. А-центр в алмазе

А-центр является одним из наиболее распространённых дефектов в природных алмазах. В работе [11] было установлено, что А-центр характеризуется тригональной симметрией. Было предположено, что А-центр имеет структуру пары атомов азота в соседних узлах кристаллической решётки (рис. 2).

А-центр проявляется в ИК-спектрах поглощения в виде ряда широких линий. Для оценки концентрации А-центра используется коэффициент поглощения наиболее интенсивной линии с максимумом при  $1282\text{ см}^{-1}$  согласно формуле:

$$[A] = 16.5 \times \mu_A (1282\text{ см}^{-1}), \quad (3)$$

где  $[A]$  – концентрация в ppm,  $\mu_A$  – коэффициент поглощения в  $\text{см}^{-1}$  [12]. Также А-центр поглощает электромагнитное излучение в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, край поглощения  $\sim 310\text{ нм}$ .

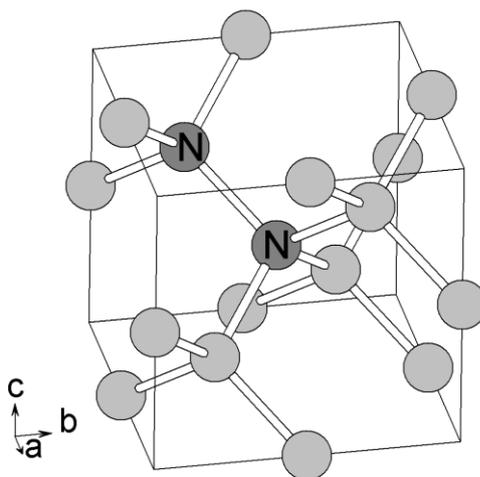


Рис. 2. Схематическое изображение А-центра в алмазе

А-центр является диамагнитным, поэтому он не может быть изучен методом ЭПР. Однако при облучении кристаллов алмаза, характеризующихся наличием А-центров, светом в УФ области (энергия фотона больше, чем 3.0 эВ) был обнаружен парамагнитный дефект W24, который был исследован при помощи методов ЭПР и двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР). В результате анализа экспериментальных данных были определены параметры спин-гамильтониана центра W24: изотропный  $g$ -фактор равный  $g=2.0025$ , СТС от двух эквивалентных атомов азота  $A(^{14}\text{N})_{\parallel}=155.26\text{ МГц}$ ,  $A(^{14}\text{N})_{\perp}=81.51\text{ МГц}$ . Спектр характеризуется аксиальной симметрией с осью направленной вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$ . Было предположено, что центр W24 имеет структуру пары эквивалентных атомов азота в соседних узлах кристаллической решётки  $[\text{N-N}]^+$  и образуется при облучении в результате ионизации А-центра [13].

### 1.1.3. В-центр в алмазе

В-центр (употребляется также В1-центр) является агрегационным азотным дефектом. Данный дефект не имеет поглощения в видимой и УФ областях спектра. Ранее предполагалось, что оптический центр N9 (система пиков с наиболее интенсивным пиком при 236 нм) относится к В-центру в спектрах поглощения. Однако позднее данная гипотеза была опровергнута [14].

В ИК-спектрах поглощения В-центр проявляется в виде системы линий (пик при  $1332\text{ см}^{-1}$ , плато  $1320 - 1230\text{ см}^{-1}$ , наиболее интенсивный пик при  $1175\text{ см}^{-1}$ ). Концентрация азота в форме В-центров может быть определена исходя из величины поглощения на  $1282\text{ см}^{-1}$  согласно формуле:

$$[B] = 79.4 \times \mu_B(1282\text{ см}^{-1}), \quad (4)$$

где  $[B]$  – концентрация в ppm,  $\mu_B$  – коэффициент поглощения в  $\text{см}^{-1}$  [15]. Следует отметить, что поскольку азотные С-, А-, В-центры проявляются в одной области ИК-спектра, при анализе их концентраций в алмазе обычно требуется аккуратное разложение экспериментального ИК-спектра поглощения на составляющие.

Считается, что В-центр в алмазе имеет структуру четырёх атомов азота в первой координационной сфере вакансии (рис. 3). В работе [16] были выполнены расчёты по моделированию дефекта используя теорию функционала плотности. Было установлено, что колебательные моды, рассчитанные используя данную модель, хорошо согласуются с экспериментальными спектроскопическими данными.

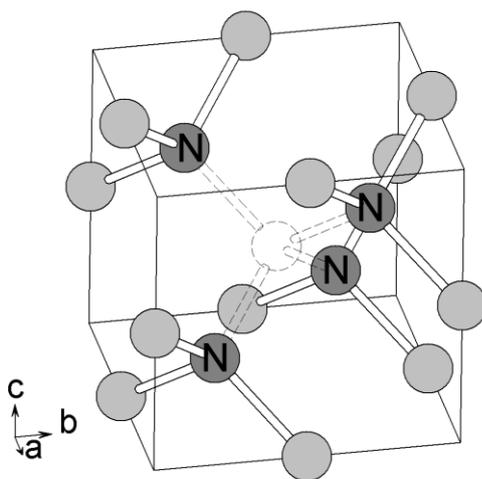


Рис. 3. Схематическое изображение В-центра в алмазе

### 1.1.4. P2-центр в алмазе

P2-центр в алмазе – парамагнитный центр, имеющий структуру в виде трёх атомов азота в первой координационной сфере вакансии. Данный центр является результатом агрегации азота в алмазе и наблюдается в алмазах только наряду с другими агрегационными азотными дефектами: А- и В-центрами.

P2-центр является парамагнитным, это один из первых центров, обнаруженных методом ЭПР в алмазе (1959 г.) [17]. Однако поскольку спектр обладает сложной структурой, долгое время не удавалось его проанализировать. В работе [18] в результате анализа спектров ЭПР были определены параметры спин-гамильтониана данного центра:  $g_{\parallel}=2.0025$ ,  $g_{\perp}=2.0031$ , центр характеризуется СТС от трёх эквивалентных атомов азота  $A(^{14}\text{N})_1=3.46\times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ,  $A(^{14}\text{N})_2=2.95\times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ,  $A(^{14}\text{N})_3=3.04\times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ ,  $Q=1.03\times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ . Направление  $g_{\parallel}$  совпадает с направлением [111],  $A(^{14}\text{N})_1$  отклонён на  $124^\circ$  от [111],  $A(^{14}\text{N})_2$  отклонён на  $34^\circ$  от [111],  $A(^{14}\text{N})_3$  перпендикулярен плоскости  $(\bar{1}10)$ ,  $Q$  параллельно  $A_1$ . В работе [19] был проведён анализ СТС изотопа  $^{13}\text{C}$  для центра P2:  $A(^{13}\text{C})_{\parallel}=144\text{ Гс}$ ,  $A(^{13}\text{C})_{\perp}=62\text{ Гс}$  (направление  $A(^{13}\text{C})_{\parallel}$  совпадает с  $\langle 111 \rangle$ ). Было обнаружено, что СТС, соответствующая изотопу  $^{13}\text{C}$ , близка для центров P1 и P2, и для обоих дефектов  $\sim 70\%$  спиновой плотности локализовано на атоме углерода. Таким образом, было сделано предположение о том, что центр имеет структуру трёх атомов азота вблизи вакансии, основная плотность неспаренного электрона находится на четвёртом удалённом атоме углерода (рис. 4).

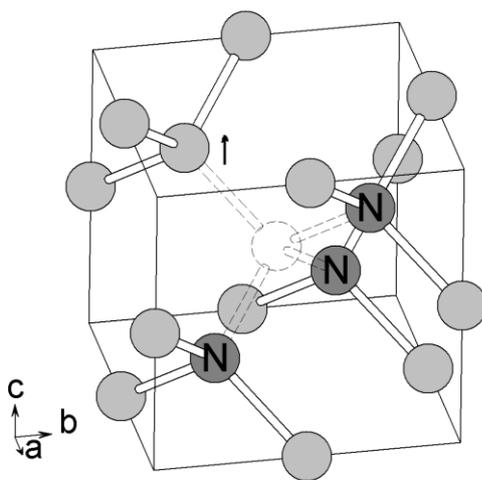


Рис. 4. Схематическое изображение P2-центра в алмазе

P2-центр проявляется в оптических спектрах: данный дефект соответствует системе поглощения-люминесценции с линией 2.985 эВ [20].

### **1.1.5. Процесс агрегации примеси азота в алмазе**

В природных алмазах основные типы азотных дефектов (С-, А-, В-, P2-центры) встречаются в различных пропорциях относительно друг друга. Было сделано предположение, что азот изначально входит в алмазную кристаллическую решётку в виде одиночных замещающих атомов. Эти атомы азота при высоких давлениях и температурах медленно диффундируют друг к другу и образуют агрегационные дефекты.

Первая работа по изучению агрегации азотных дефектов была опубликована в 1977 г. [21]. Было проведен отжиг образцов в температурном интервале 1873 – 2273К при давлении 55 – 65 кбар. Установлено, что в результате отжига алмазов, которые изначально содержали азот только в виде одиночных замещающих атомов, в спектрах поглощения в ИК и видимой областях появляются А-центры, а также небольшое количество P2-центров. В работе [22] была исследована агрегация азота в алмазе, при этом для увеличения скорости диффузии примесных атомов азота перед отжигом кристаллы алмаза были подвержены облучению электронами с энергией 2 МэВ. Отжиг проводился в интервале температур 1200 – 2200°C при давлении 8.5 ГПа. На основании полученных результатов была предложена следующая последовательность агрегации азота в алмазе. На первой стадии одиночные замещающие атомы агрегируют и образуют А-центры и небольшое количество P2-центров. На второй стадии в результате диффузии А-центров образуются В-центры и плейтлеты.

В работе [23] кинетика процесса агрегации азота была исследована более подробно. Такие исследования являются важными, поскольку алмаз может быть рассмотрен как индикатор высоких давлений и температур, и, зная относительную концентрацию примесных азотных дефектов, можно оценить температуру и длительность природных процессов роста. В работе [23] была проведена серия отжигов кристаллов алмаза, которая показала, что агрегация А-центров из одиночных атомов может быть описана как реакция второго порядка с энергией активации 5 эВ. Установлено, что для процесса агрегации В-центров из А-центров также применима кинетика второго порядка, однако точно определить энергию активации данного процесса не удалось. По оценке она составляет 6.5 эВ [1].

Известно, что P2-центры образуются в процессе агрегации азота совместно с В-центрами и плейтлетсами. Поэтому долгое время считалось, что P2-центр является побочным продуктом агрегационной последовательности, рассмотренной выше. Однако последнее исследование процесса агрегации примеси азота в синтетических алмазах [24] показало, что P2-центр также может появляться в результате диссоциации В-центров на С- и P2-центры при очень высоких температурах (свыше 2500°C).

Значительное количество P2-центров содержится только в тех природных алмазах, которые содержат В-центры. В работе [25] было показано, что в результате пластических деформаций может происходить разрушение агрегационных А- и В-центров, в результате чего порождаются С- и P2-центры в алмазе. Был сделан вывод о том, что именно пластические деформации являются основным источником P2-центров в природных алмазах.

## **1.2. NV-центр в алмазе**

### **1.2.1. Условия образования NV-центров**

В 1965 г. было обнаружено, что в результате облучения электронами с последующим отжигом при температуре выше 900К алмазов, содержащих С-центры, в спектрах поглощения образцов появляется линия 637 нм (1.945 эВ). В работе [26] (1976 г.) было проведено детальное исследование этого центра. Было осуществлено одноосное сжатие и показано, что бесфононная линия порождается переходом между основным состоянием А и возбужденным состоянием Е центра, обладающего тригональной симметрией. Поскольку 900К - это температура, при которой вакансии в алмазе становятся подвижными [27], было предположено, что центр имеет структуру в виде вакансии и атома азота в ближайших узлах кристаллической решётки [26].

Методом ЭПР было проведено исследование образцов, которые были подвержены последовательному облучению и отжигу при аналогичных условиях [28]. После отжига при температуре 900К был обнаружен ранее неизвестный спектр ЭПР. Новый парамагнитный центр характеризуется изотропным  $g$ -фактором  $g=2.0028$ , спином  $S=1$ , обладает тригональной симметрией с расщеплением в нулевых полях  $D=2.88$  ГГц. При этом в спектре ЭПР проявляется СТС  $A\approx 0.8$  Гс от одного ядра с  $I=1$  со 100% содержанием, что даёт основание предположить, что в структуре центра присутствует азот. Была обнаружена СТС от трёх эквивалентных атомов углерода

$A(^{13}\text{C})_{\parallel}=73.2$  Гс,  $A(^{13}\text{C})_{\perp}=43.9$  Гс, направление  $A(^{13}\text{C})_{\parallel}$  близко к оси третьего порядка  $\langle 111 \rangle$ . Данный спектр ЭПР был отнесён к отрицательно заряженному центру, в котором атом азота и вакансия находятся в соседних углеродных положениях ( $\text{NV}^-$  центр). В данной работе спектр ЭПР наблюдался только в случае оптического возбуждения образца, откуда был сделан вывод о том, что сигнал порождается долгоживущими возбуждёнными состояниями [28]. Оценка, выполненная на основе найденных параметров СТС, показала, что спиновая плотность локализована в основном на трёх атомах углерода, расположенных рядом с вакансией [28]. Данные результаты были подтверждены выполненными позднее вычислениями по теории функционала плотности [29].

В работе [30]  $\text{NV}^-$  центр наблюдался в ЭПР без оптической накачки. Бесфононная линия 637 нм была отнесена к переходу  $^3\text{A} \rightarrow ^3\text{E}$ .

Также было обнаружено, что для алмазов типа Ib после облучения и отжига совместно с линией 637 нм часто наблюдается линия 575 нм (2.156 эВ) [31, 32, 33]. Были проведены исследования с использованием одноосного сжатия, на основании которых было установлено, что бесфононная линия 575 нм порождается переходами с основного состояния E на возбуждённое состояние A в тригональном дефекте [32]. Сходства между центром 575 нм и центром 637 нм дали основание авторам работы [33] отнести новый оптически активный центр к азотсодержащему дефекту, включающему одну или большее количество вакансий.

Исследования спектров поглощения алмазов типа Ib после последовательного облучения нейтронами и отжига при температуре 900К показало, что существует некоторое пороговое значение дозы облучения, при превышении которого интенсивность пика при 637 нм начинает уменьшаться с ростом дозы облучения. При этом появляется линия с максимумом 575 нм, которая увеличивается с ростом дозы облучения [34]. Этот эффект был объяснён различными зарядовыми состояниями азот-вакансионного дефекта, центры 637 нм и 575 нм были отнесены к структурам  $\text{NV}^-$  и  $\text{NV}^0$ , соответственно. При низких дозах облучения образующиеся вакансии захватываются атомами азота, при этом оставшиеся замещающие атомы азота являются донорами электрона, что приводит к образованию отрицательно заряженных центров  $\text{NV}^-$ . При некоторой дозе облучения не остаётся C-центров, которые могли бы быть вовлечены в перенос заряда, что приводит к формированию нейтрально заряженных дефектов  $\text{NV}^0$ .

Позднее было установлено, что центры  $NV^-$  и  $NV^0$  могут образовываться не только в результате облучения и последующего отжига алмазов типа Ib, но и в процессе CVD роста [35], таким образом, показано, что возможен не только механизм образования центра посредством диффузии вакансии к замещающему азоту, но и формирования центра как единого целого в процессе роста кристаллов.

На рис. 5 показано схематическое изображение структуры NV-центра.

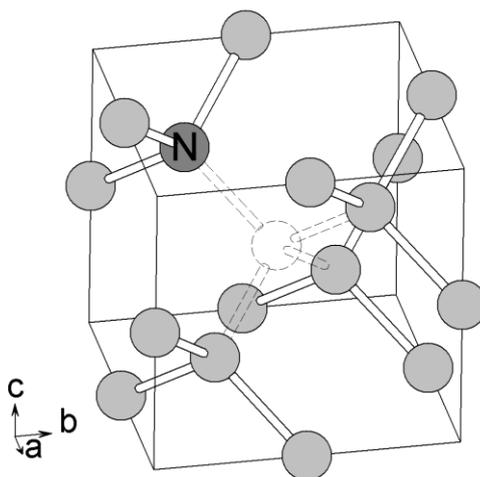


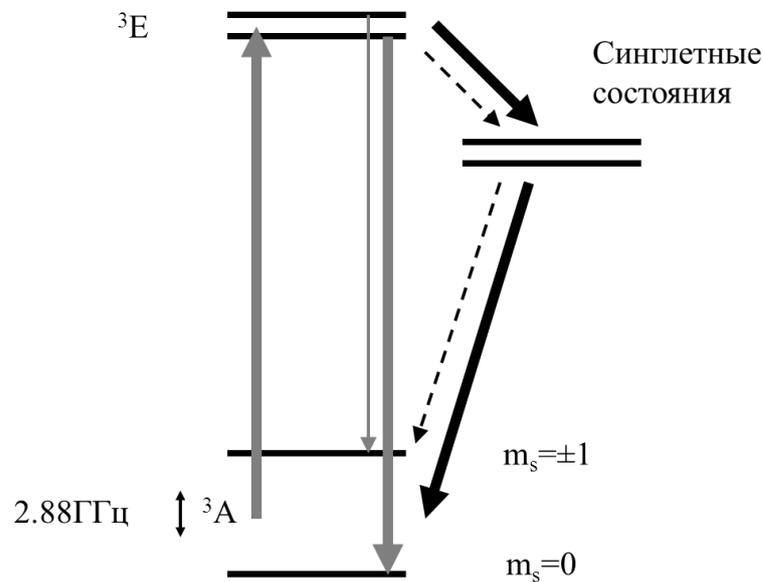
Рис. 5. Схематическое изображение NV-центра в алмазе

### 1.2.2. Свойства и применение NV-центров

$NV^-$  центр обладает уникальными физическими характеристиками. Его характерной особенностью являются большие времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации при комнатной температуре ( $\sim 1$  мс и  $\sim 10$  мкс, соответственно) [36]. В работе [37] было достигнуто время спин-спиновой релаксации равное 0.6 с при температуре 77К.

Другим очень важным свойством  $NV^-$  центра является его спин-зависимый характер люминесценции. Он испускает люминесценцию в красной области только при возбуждении из основного состояния с проекцией спина  $m_s=0$ . Переменное электромагнитное поле с частотой 2.88 ГГц (сверхвысокочастотное излучение (СВЧ)) равной резонансной частоте перехода между электронными спиновыми состояниями NV центра  $^3A(m_s=0)$  и  $^3A(m_s=\pm 1)$  вызывает перераспределение спиновой заселённости между этими уровнями [38].

$NV^-$  центр обладает уникальными фотокинетическими свойствами. При возбуждении оптических переходов между основным  $^3A$  и возбужденным  $^3E$  состояниями, которые происходят с сохранением проекции  $m_s$  электронного спина, имеют место излучательные переходы из состояния  $^3E$  в состояние  $^3A$  с сохранением проекции спина и безизлучательные переходы из состояния  $^3E$  в состояние  $^3A$  через синглетные состояния (рис. 6). Фотокинетические свойства  $NV^-$  центра таковы, что после нескольких циклов возбуждения-эмиссии  $NV^-$  центр с высокой вероятностью (порядка 90%) переходит в электронное спиновое состояние с проекцией спина  $m_s=0$  (то есть происходит поляризация) [38].



**Рис. 6.** Схема оптических переходов в  $NV^-$  центре. Толщина линий соответствует скорости процессов. Показан микроволновый переход между спиновыми подуровнями основного состояния центра [38, 39, 40]

Таким образом, поскольку  $NV^-$  центр обладает большим временем спиновой релаксации, возможно реализовать инициализацию, поляризацию и измерение спинового состояния центра (эти операции были осуществлены, например, в работе [41]),  $NV^-$  центр может быть использован в качестве кубита в твердотельных квантовых компьютерах. Дефект  $NV^-$  является оптически активным, поэтому данный центр может быть использован также в качестве источника одиночных фотонов. Для улучшения оптических характеристик  $NV^-$  центра рассматриваются различные наноразмерные гибридные системы, фотонные кристаллы с имплантированными одиночными  $NV^-$  дефектами [42, 43].

### 1.3. Примесь бора в алмазе

Алмазы, содержащие нескомпенсированный примесный бор в форме одиночных замещающих атомов (рис. 7), относятся к типу Шв. Цвет таких кристаллов обычно варьируется от голубого до синего. Природные бриллианты с такой окраской являются чрезвычайно редкими, и, соответственно, одними из самых дорогих.

Бор является акцептором электрона в алмазе: у атома бора на внешней электронной оболочке на один электрон меньше чем у атома углерода. Точечный дефект в форме одиночного замещающего атома бора имеет мелкий акцепторный уровень в запрещенной зоне (0.37 эВ), что делает алмаз типа Шв полупроводником *p*-типа. В оптическом спектре мелкий акцепторный уровень порождает сплошное поглощение, которое начинается около  $2985\text{ см}^{-1}$  и постепенно уменьшается к УФ области спектра, придавая кристаллу голубую окраску [44, 45].

В ИК-спектрах поглощения центр проявляется в виде системы пиков с максимумами 0.305, 0.348, 0.363 эВ [45, 46]. Используя интегральную интенсивность наиболее интенсивного пика при 0.348 эВ, возможно оценить концентрацию нескомпенсированных примесных атомов бора [47].

Несмотря на то, что у атома бора на внешней электронной оболочке на один электрон меньше, чем у атома углерода, и поэтому дефект в виде замещающего атома бора должен быть парамагнитным, на практике исследователи столкнулись с рядом трудностей в изучении данного дефекта методом ЭПР. Из-за близкого положения акцепторного уровня к валентной зоне оказалось, что необходимо учитывать орбитальный момент неспаренного электрона, который не равен нулю. Кроме того, внутренние напряжения внутри кристалла, хаотичные по направлению и величине, приводят к искажению системы уровней, причем величина этих искажений сравнима с зеемановским расщеплением уровней. Таким образом, вследствие хаотичного характера напряжений происходит уширение резонансных линий и соответствующее понижение интенсивности спектра вплоть до невозможности его регистрации. Кроме того, скорость спин-решеточной релаксации данного дефекта такова, что для получения спектра ЭПР необходима очень низкая температура.

В работе [48] методом ЭПР исследованы природные кристаллы алмаза типа Шв при температуре  $T < 4\text{ К}$ . Для того, чтобы уменьшить влияние хаотических внутренних напряжений, образцы снимались при одноосном сжатии. В результате экспериментов

был обнаружен уширенный спектр, соответствующий эффективному спину  $J=3/2$  с параметрами спин-гамильтониана, зависящими от величины магнитного поля и механического напряжения. По аналогии с примесными акцепторными дефектами в кремнии данный спектр был отнесён к нейтральному бору.

Также были проведены многочисленные теоретические исследования дефекта со структурой замещающего атома бора. В работе [49] полуэмпирические расчёты показали, что данный центр действительно имеет мелкий акцепторный уровень 0.36 эВ. В работе [50] моделирование по теории функционала плотности показало, что дефект в виде замещающего атома бора является устойчивым, рассчитанная частота одной из колебательных мод соответствует эксперименту.

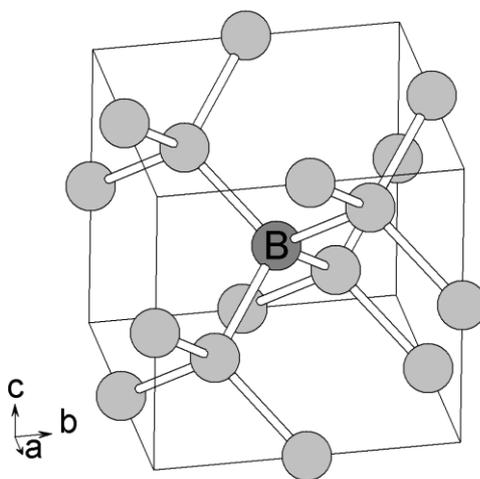


Рис. 7. Схематическое изображение замещающего атома бора

#### 1.4. Примесь водорода в алмазе

Как показали исследования методом масс-спектрометрии, водород является одним из наиболее распространённых примесных элементов в природных алмазах. Его концентрация в различных формах может достигать 1 ат.%. Таким образом, многие исследователи считают, что водород играет важную роль в процессе кристаллизации алмаза [51, 52].

В ИК-спектрах поглощения кристаллов алмаза С-Н колебания обычно проявляются в области  $2750 - 3300 \text{ см}^{-1}$ . Считается, что пики с максимумами  $1405 \text{ см}^{-1}$  и  $3107 \text{ см}^{-1}$ , встречающиеся в ИК-спектрах поглощения природных и синтетических алмазов, относятся к изгибному и валентному колебаниям С-Н связи [53, 54]. Для

проверки данного предположения был проведен эксперимент по НРНТ синтезу алмазов с изотопом  $^{13}\text{C}$ . Обогащение изотопом  $\text{C}^{13}$ , как и ожидалось, приводит к сдвигу полос  $1405\text{ см}^{-1}$ ,  $3107\text{ см}^{-1}$ , при этом сдвиг соответствует связи атома водорода с одним атомом углерода [55].

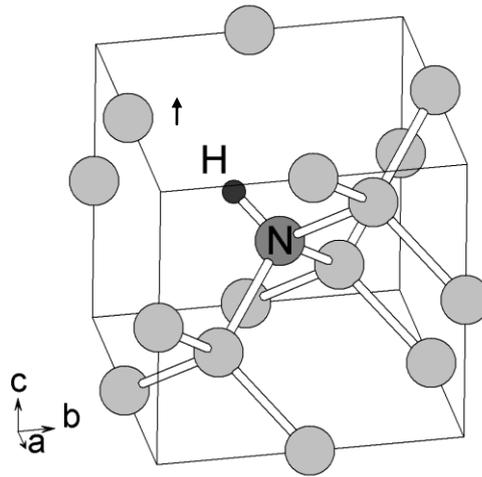
В работе [56] рассматривалась возможность наличия в структуре дефекта, отвечающего за полосы поглощения  $1405\text{ см}^{-1}$  и  $3107\text{ см}^{-1}$ , атома азота. На основании расчетов по теории функционала плотности была предложена модель дефекта в виде  $\text{VN}_3\text{H}$  центра. Однако поскольку при обогащении синтетических кристаллов изотопом азота  $^{15}\text{N}$  изотопного сдвига не было обнаружено, справедливость данной модели остаётся под вопросом [57].

Были проведены теоретические расчёты водородсодержащих дефектов различной природы. В работах [58, 59] показаны различные возможные структуры водородсодержащих центров в алмазе. К их числу относятся водород-вакансионные центры  $\text{VH}_n$ , при  $n$  равном от единицы до четырех, а также бор-водородные, фосфор-водородные, азот-водородные и сера-водородные дефекты.

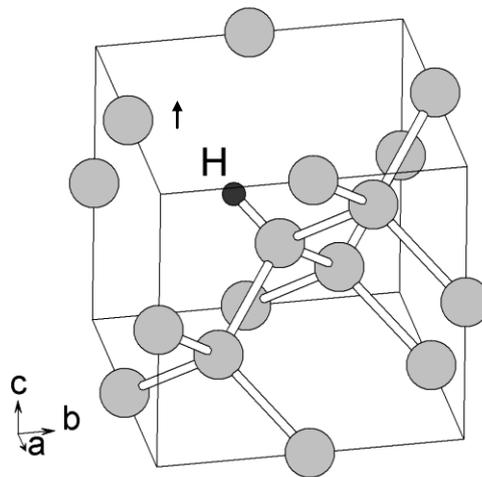
Так как изотоп водорода  $^1\text{H}$  имеет ядерный момент  $I=1/2$  с природным содержанием около 100%, ЭПР является удобным методом для изучения вхождения водорода в алмаз. Исследования методом ЭПР поликристаллических CVD алмазов выявили два спектра Н1 и Н2 с интенсивными запрещёнными переходами. После тщательного анализа эти спектры были отнесены к водородсодержащим центрам, характеризующимся СТС от одного атома водорода:  $S=1/2$ ,  $I=1/2$ ,  $g=2.0028$ ,  $A_{\parallel}=27.5\text{ МГц}$ ,  $A_{\perp}=-5.5\text{ МГц}$  и  $S=1/2$ ,  $I=1/2$ ,  $g=2.0028$ ,  $A_{\parallel}=17.9\text{ МГц}$ ,  $A_{\perp}=-2.2\text{ МГц}$ , соответственно. Был сделан вывод о том, что эти спектры связаны с образованием связи водород-углерод на границах кристаллических зёрен или в среде между ними [60, 61, 62].

В результате исследования монокристаллических CVD алмазов были выявлены также и другие парамагнитные водородсодержащие центры. В легированных изотопом  $^{15}\text{N}$  образцах был обнаружен и исследован неизвестный ранее спектр ЭПР [63]. В результате анализа было установлено, что центр обладает аксиальной симметрией по  $\langle 111 \rangle$  и характеризуется сверхтонким взаимодействием с одним ядром  $^1\text{H}$  и одним ядром  $^{15}\text{N}$ :  $S=1/2$ ,  $g_{\parallel}=2.0034$ ,  $g_{\perp}=2.0030$ ,  $A(^1\text{H})_{\parallel}=13.69\text{ МГц}$ ,  $A(^1\text{H})_{\perp}=-9.05\text{ МГц}$ ,  $A(^{15}\text{N})_{\parallel}=\pm 2.94\text{ МГц}$ ,  $A(^{15}\text{N})_{\perp}=\pm 3.10\text{ МГц}$ . Спектр, соответствующий изотопу  $^{14}\text{N}$  в структуре дефекта, также наблюдался в экспериментальных спектрах, однако он характеризуется более сложной структурой, и его оказалось трудно проанализировать.

На основании полученных данных было предположено, что атом водорода в структуре дефекта входит в структуру азот-вакансионного центра, образуя связь с атомом азота (рис. 8), такая структура центра обеспечивает его тригональную симметрию. Согласно предложенной модели основная спиновая плотность локализована на оборванных связях трёх ближайших к дефекту атомов углерода. Дефект наблюдается в спектрах ЭПР в отрицательно заряженном состоянии.



**Рис. 8.** Схематическая структура дефекта NVH [63]



**Рис. 9.** Схематическая структура дефекта VH [64]

В работе [64] в монокристаллических CVD алмазах был выявлен ранее не наблюдавшийся спектр ЭПР со следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0034$ ,  $g_{\perp}=2.0023$ ,  $D=\pm 2706$  МГц,  $|A(^1\text{H})_{\parallel}|=1.10$  МГц,  $|A(^1\text{H})_{\perp}|=1.95$  МГц, центр характеризуется аксиальной симметрией относительно  $\langle 111 \rangle$ . На основании получен-

ных данных было предположено, что в структуре центра атом водорода занимает положение в вакансии, образуя связь с одним из атомов углерода (рис. 9). Основная спиновая плотность находится на оборванных связях трёх ближайших атомов углерода. Дефект наблюдается в спектрах ЭПР в отрицательно заряженном состоянии.

В последние годы прикладываются усилия для получения алмазов с *n*- и *p*-типом проводимости для изготовления полупроводниковых устройств. Оказалось, что водород влияет на примесную проводимость алмаза, и, таким образом, является технологически важной примесью. Было экспериментально показано, что электронные переходы в ИК-спектрах поглощения, относящиеся к акцепторному бору, исчезают при обработке алмазной плёнки водородной плазмой [65, 66]. При этом пассивация водородом донорного фосфора в алмазных гомоэпитаксиальных плёнках, легированных фосфором, не происходит [67].

### 1.5. Примесь никеля в алмазе

Долгое время стоял вопрос о возможности вхождения не только лёгких (азот, водород, бор), но и тяжёлых атомов в кристаллическую решётку алмаза. Несмотря на то, что по данным различных аналитических методов в составе включений найдена практически вся таблица Менделеева, достоверных данных о вхождении в форме точечных дефектов каких либо атомов, помимо азота, водорода, бора, не было.

При синтезе алмаза при высоких давлениях и температурах такие металлы, как никель, кобальт или железо обычно добавляются в ростовую среду в качестве катализаторов для увеличения скорости роста алмаза из графитовой системы. Именно в НРНТ алмазах, синтезированных в никельсодержащих системах, впервые в 1971 г. был обнаружен и изучен спектр ЭПР никельсодержащего парамагнитного центра [68]. Поскольку естественное содержание изотопа никеля  $^{61}\text{Ni}$  с магнитным ядром составляет 1.2%, кристаллы были синтезированы в обогащённой  $^{61}\text{Ni}$  системе, что позволило обнаружить сверхтонкую структуру, относящуюся к одному атому никеля, и, таким образом, однозначно отнести новый центр к никельсодержащему. Спектр был описан спин-гамильтонианом со следующими параметрами:  $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ,  $g=2.032$ ,  $A(^{61}\text{Ni})=6.5$  Гс. Небольшой размер изученных кристаллов, к сожалению, не позволил исследовать угловую зависимость спектра, таким образом, структура центра осталась неизвестной.

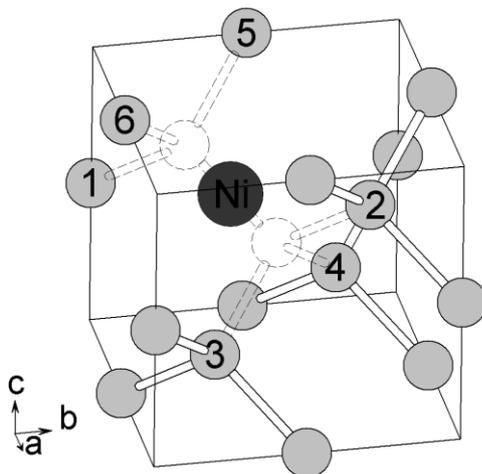
Долгое время работа [68] оставалась единственным экспериментальным подтверждением вхождения никеля в алмаз. Только в 1990 году развитие техники синтеза алмаза позволило получить НРНТ кристаллы, легированные никелем, достаточно крупные для того, чтобы можно было исследовать угловую зависимость спектра никелевого центра. В работе [69] для изучения образцов был использован метод стационарной ЭПР-спектроскопии (**CW EPR**), а также метод импульсной Фурье ЭПР-спектроскопии (**FT EPR**). В результате исследования были получены параметры СТС для изотопов  $^{13}\text{C}$  находящихся в первой и второй координационных сферах атома никеля. Было установлено, что спектр соответствующий  $g$ -фактору  $g=2.0319$  характеризуется спином  $S=3/2$  и относится к замещающему атому никеля  $\text{Ni}^{\cdot-} (3d^7)$ . В работе [70] было показано, что данный парамагнитный центр соответствует оптическому центру с бесфононной линией 2.51 эВ в спектрах поглощения.

Успехи в выращивании легированных никелем кристаллов алмаза подтолкнули учёных к попыткам варьирования состава ростовой среды с целью внедрения в алмазную кристаллическую решётку других тяжёлых атомов (поскольку из тяжёлых атомов к тому времени достоверно удалось установить только вхождение атома никеля в структуру алмаза). В работе [71] авторы помимо  $\text{Ni}$  добавляли в ростовую среду также такие элементы, как  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ . Методом ЭПР вхождение в алмазную решётку ионов других переходных металлов не было установлено. Однако были обнаружены два новых спектра NIRIM1 ( $S=1/2$ ,  $g=2.0112$ ) и NIRIM2 ( $S=1/2$ ,  $g_{\parallel}=2.3285$ ,  $g_{\perp}\approx 0$ ). Спектр NIRIM1 был отнесён к междуузельному  $\text{Ni}^+ (3d^9)$ . Спектр NIRIM2 – к междуузельному  $\text{Ni}^+ (3d^9)$  с расположенной вблизи вакансии или примесным атомом компенсатором заряда. Как было установлено позднее в работе [72], парамагнитный центр NIRIM2 в оптических спектрах соответствует системе с бесфононной линией 1.404 эВ в спектрах поглощения.

Работы по оптическим исследованиям различных кристаллов алмаза показали, что существует большое количество линий в алмазе, связанных с вхождением примеси никеля [70, 73]. Было предположено, что такое разнообразие никельсодержащих центров может быть объяснено тем, что происходит агрегирование никеля с другими дефектами с образованием различных более сложных комплексов.

Для подтверждения данного предположения в работе [74] был проведён НРНТ синтез кристаллов алмаза в никельсодержащей системе при температуре 1750К и давлении 5.5 ГПа, с последующим отжигом при 2150К и 5.5 ГПа. Было обнаружено,

что в результате отжига в спектре фотолуминесценции появляются хорошо известные системы S2 и S3; а в спектрах ЭПР при комнатной температуре появляется сложная система линий, которая, как было выяснено, является суммой двух новых спектров. Первый спектр NE1 характеризуется параметрами спин-гамильтониана:  $S=1/2$ ,  $g$ -тензором  $g_1=2.1282$ ,  $g_2=2.0070$ ,  $g_3=2.0908$ , и СТС от двух эквивалентных атомов азота  $A(N_1)_1=58.5$  МГц,  $A(N_1)_2=40.0$  МГц,  $A(N_1)_3=40.6$  МГц и  $A(N_2)_1=58.5$  МГц,  $A(N_2)_2=40$  МГц,  $A(N_2)_3=40.6$  МГц [75]. Анализ параметров спин-гамильтониана показал, что данный спектр обусловлен центром со структурой атома  $Ni^+$  в двойной полувакансии, координированной двумя эквивалентными атомами азота в позициях 1 и 2, соответственно (рис. 10). В англоязычной литературе для дефектов с такой структурой принят термин *split-vacancy structure*.



**Рис. 10.** Основной структурный фрагмент никель-азотных центров в алмазе [76]

Исследование второго спектра NE2 [74] показало, что данный низкосимметричный спектр характеризуется  $S=1/2$ ,  $g$ -тензором:  $g_1=2.1301$ ,  $g_2=2.0100$ ,  $g_3=2.0931$ , и СТС от трёх атомов азота:  $A(N_1)_1=58.8$  МГц,  $A(N_1)_2=39.8$  МГц,  $A(N_1)_3=39.5$  МГц,  $A(N_2)_1=52.4$  МГц,  $A(N_2)_2=33.0$  МГц,  $A(N_2)_3=35.0$  МГц и  $A(N_3)_1=4.9$  МГц,  $A(N_3)_2=9.8$  МГц,  $A(N_3)_3=6.9$  МГц [75]. Анализ распределения спиновой плотности показал, что данный центр схож по структуре с центром NE1, низкая симметрия его обусловлена дополнительным атомом азота в позиции 3, соответственно.

При понижении температуры до 77К [74] был обнаружен дополнительный спектр ЭПР NE3 со спином  $S=1/2$ , анизотропным  $g$ -тензором:  $g_1=2.0729$ ,  $g_2=2.0100$ ,  $g_3=2.0476$ , и СТС от трёх атомов азота:  $A(N_1)_1=44.8$  МГц,  $A(N_1)_2=34.7$  МГц,

$A(N_1)_3=32.2$  МГц,  $A(N_3)_1=18.6$  МГц,  $A(N_3)_2=14$  МГц,  $A(N_3)_3=14$  МГц и  $A(N_4)_1=18.6$  МГц,  $A(N_4)_2=14$  МГц,  $A(N_4)_3=14$  МГц [75]. СТС относится к атомам азота, находящимся в позициях 1, 3, 4 соответственно.

Анализ большого количества природных и синтетических алмазов, проведенный в работе [74], позволил установить, что оптические системы S2 и S3 являются оптическими аналогами центров ЭПР NE2 и NE1 соответственно. Дополнительная система с бесфононной линией 523.2 нм в спектре фотолюминесценции, как было показано, вероятно, коррелирует с NE3 центром. Был сделан важный вывод о том, что никель является одной из широко распространённых примесей в природных алмазах.

Работа [74], в которой были описаны три новых никельсодержащих парамагнитных дефекта, стимулировала более детальное исследование дефектообразования в алмазе с участием примесного никеля. В работе [77] в кристаллах алмаза, синтезированных при условиях, аналогичных условиям в работе [74], был обнаружен новый спектр NE4 помимо слабых NE1 – NE3 спектров. Спектр NE4 характеризуется спином  $S=1/2$  и анизотропным  $g$ -тензором:  $g_1=2.0988$ ,  $g_2=2.0227$ ,  $g_3=2.0988$ . Как видно, спектр характеризуется аксиальной симметрией, при этом ось симметрии параллельна  $\langle 111 \rangle$ . Для данного парамагнитного центра была предложена модель в виде иона никеля  $Ni^+$  в структуре двойной полувакансии. Было показано, что центр NE4 может соответствовать колебательной системе 882 нм в спектрах люминесценции.

Проведенный в работе [77] отжиг при температуре 2100К и давлении 5.5 ГПа привёл к тому, что никелевый спектр с  $g$ -фактором  $g=2.031$  исчез, а спектр NE4 уменьшился в интенсивности. В то же время интенсивность спектров NE1 – NE3 увеличилась. При этом оказалось, что концентрация никеля, оцененная из интенсивности спектров ЭПР после отжига, на порядки меньше, чем концентрация, оценённая из интенсивности исходных спектров ЭПР никелевых центров. Для того чтобы выяснить, в каких формах находится оставшийся никель, были проведены опыты с фото-возбуждением. В результате возбуждения с длиной волны  $\lambda \leq 360$  нм в спектрах ЭПР при комнатной температуре был обнаружен низкосимметричный спектр NE5 со спином  $S=1/2$ , анизотропным  $g$ -тензором:  $g_1=2.0329$ ,  $g_2=2.0898$ ,  $g_3=2.0476$ , и СТС от двух эквивалентных атомов азота предположительно в позициях 1 и 2:  $A(N_1)_1=34.2$  МГц,  $A(N_1)_2=27.4$  МГц,  $A(N_1)_3=25.0$  МГц и  $A(N_2)_1=34.2$  МГц,  $A(N_2)_2=27.2$  МГц,  $A(N_2)_3=25.0$  МГц [75].

В результате возбуждения с длиной волны  $\lambda \leq 360$  нм в спектрах ЭПР при 77К проявляется два других новых центра NE6 ( $g_1=1.995$  ( $g_1 \parallel \langle 110 \rangle$ ),  $g_2=2.0207$  ( $g_2 \parallel \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ ) и  $g_3=2.0109$  ( $g_3 \parallel \langle 001 \rangle$ )) и NE7 ( $g$ -фактор значительно больше 2) со спином  $S=1/2$  [77]. Центр NE6 не имеет разрешённой СТС, центр NE7 характеризуется СТС от одного атома азота (6 – 10 Гс в зависимости от ориентации). К сожалению, угловую зависимость NE7 не удалось исследовать ввиду наложения на другие спектры. Предполагается, что центры NE6, NE7 связаны с вхождением иона  $Ni^+$  в структуру дефектов.

В работе [76] было проведено дополнительное исследование структуры и электронного состояния никельсодержащих центров. Методом ЭПР была изучена серия синтетических НРНТ кристаллов алмаза, выращенных в среде, обогащённой 5%  $^{13}C$ , и серия природных кристаллов алмаза. Эксперименты по синтезу были проведены при температуре 1650 – 1750К и давлении 5.5 ГПа, последующий отжиг осуществлён при температуре 2300К и давлении 5.5 ГПа. В результате тщательного исследования как в отожжённых синтетических образцах, так и в природных кристаллах был обнаружен новый спектр ЭПР NE8 со спином  $S=1/2$ , анизотропным  $g$ -тензором:  $g_1=2.0439$ ,  $g_2=2.1722$ ,  $g_3=2.0476$ , и СТС от четырёх эквивалентных атомов азота в позициях 2, 3, 4, 5:  $A(N_2)_1=A(N_3)_1=A(N_4)_1=A(N_5)_1=31.9$  МГц,  $A(N_2)_2=A(N_3)_2=A(N_4)_2=A(N_5)_2=21.8$  МГц,  $A(N_2)_3=A(N_3)_3=A(N_4)_3=A(N_5)_3=21.0$  МГц [75]. Анализ большого количества природных и синтетических кристаллов показал, что центр NE8 отвечает за люминесценцию с БФЛ 793 нм.

Исследование СТС изотопа  $^{13}C$  подтвердило выдвинутые ранее модели парамагнитных центров NE1 и NE2 [76]. Было показано, что в результате отжига атом никеля с большим атомарным радиусом выталкивает соседний атом углерода в междоузельное положение, что приводит к образованию центра NE4 со структурой атома никеля в двойной полувакансии. Дальнейшее повышение температуры приводит к активации диффузии примесного азота, в результате чего происходит его захват структурным фрагментом  $VNiV$  с образованием различных азотно-никелевых дефектов. Также в статье [76] был обсуждён вопрос о зарядовом состоянии никельсодержащих комплексов с точки зрения формализма, предложенного в работах [78, 79] для описания электронного состояния ионов переходных металлов в полупроводниках.

В более поздней работе был описан ещё один никель-азотный центр NE9 [75]. Данный парамагнитный центр обладает спином  $S=1/2$  и характеризуется аксиальной

симметрией по  $\langle 111 \rangle$ . Поскольку в спектрах ЭПР NE9 обладает СТС от трёх эквивалентных атомов азота, для данного дефекта предполагается модель в виде трёх атомов азота около атома никеля в структуре двойной полувакансии.

В работе [80, 81] были изучены НРНТ алмазы, синтезированные при температуре  $1600^\circ\text{C}$  и давлении 5.5 ГПа в никельсодержащей системе с добавлением титана в качестве геттера азота. Помимо уже известного спектра NIRIM1 был обнаружен новый спектр со следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0235$ ,  $g_{\perp}=2.0020$ ,  $D=-171$  ГГц. Центр имел аксиальную симметрию с осью симметрии параллельной  $\langle 111 \rangle$ . Анализ формы линии спектра ЭПР показал, что она обусловлена плохо разрешённой СТС от одного атома  $^{11}\text{B}$ . Для данного парамагнитного центра было предложено несколько возможных структур, одна из которых - замещающие атом Ni и атом B в соседних углеродных положениях алмазной решётки.

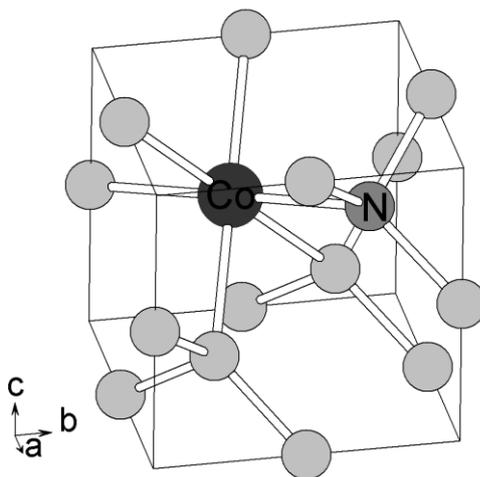
В более поздней теоретической работе [82] была предпринята попытка проанализировать, используя теорию функционала плотности, все различные рассмотренные модели никельсодержащих центров. Было показано, что модель в виде отрицательно заряженного атома никеля в замещающем положении была предложена верно. В то же время модели центров NIRIM1 и NIRIM2 не согласуются с теоретическими расчётами. Расчёты согласуются с предложенной структурой центров NE4 и NE8, в то время как модель центра NE1 не была однозначно подтверждена.

Следует также отметить, что помимо синтеза из расплава с никелем при высоких давлениях и температурах, также было осуществлено внедрение атомов никеля посредством ионной имплантации. В спектрах люминесценции таких образцов наблюдалась известная система 885 нм, соответствующая парамагнитному центру NE4 со структурой атома никеля в двойной полувакансии [83, 84].

### 1.6. Примесь кобальта в алмазе

Первая работа по внедрению кобальта в алмаз была проведена в 1975 году [85]. В синтетическом НРНТ алмазе, выращенном в кобальтовой системе, методом ЭПР был зарегистрирован парамагнитный центр, связанный с вхождением иона  $\text{Co}^{2+}$  в междоузельное положение. Центр характеризуется  $g$ -фактором  $g_{\parallel}=4.117$ ,  $g_{\perp}=4.43$ . Доказательством природы центра послужило наблюдение СТС от ядра кобальта с  $I=7/2$  и константами  $A_{\parallel}=245$  МГц,  $A_{\perp}=260$  МГц.

Поскольку никель и кобальт близки по своим физическим и химическим характеристикам, ожидалось, что особенности их дефектообразования в алмазе схожи. Поэтому после обнаружения различных никель-азотных комплексов в НРНТ алмазах были проведены аналогичные исследования алмазов, синтезированных в различных кобальтсодержащих средах. В работе [86] для ростовых алмазов, синтезированных в кобальтсодержащих системах, были обнаружены множество колебательных систем в спектрах фотолюминесценции с бесфононными линиями 1.989, 2.135, 2.207, 2.277, 2.367 и 2.590 эВ, которые были отнесены к проявлению кобальта в алмазе. Отжиг при температурах активации диффузии примесного азота 1500 – 1800°С (при давлении 6 ГПа) приводит к образованию множества новых полос. Таким образом, был сделан вывод о том, что для кобальта, вероятно, существует множество различных агрегационных дефектов с другими примесными атомами, и прежде всего с азотом.



**Рис. 11.** Модель кобальтсодержащего центра O4 [87]

В работе [87] в спектрах ЭПР НРНТ кристаллов алмаза, синтезированных в кобальтсодержащей системе, был обнаружен низкосимметричный спектр O4, характеризующийся спином  $S=1/2$ ,  $g$ -тензором:  $g_{xx}=1.8438$ ,  $g_{yy}=1.7045$ ,  $g_{zz}=2.3463$ , и СТС от одного атома  $^{59}\text{Co}$ :  $|A_{xx}|=180$  МГц,  $|A_{yy}|=163$  МГц,  $|A_{zz}|=248$  МГц. Широкие линии нового спектра дали основание предположить, что имеется неразрешённая СТС от близкорасположенного атома азота. На основании симметрии парамагнитного центра для дефекта (по аналогии с никельсодержащими центрами) предлагается модель в виде комплекса  $[\text{CoC}_5\text{N}]^-$  (рис. 11).

Для исследования процесса агрегации примесных кобальта и азота была осуществлена работа по отжигу НРНТ кристаллов алмаза, синтезированных в кобальтсодержащей системе [75]. В ростовых алмазах, синтезированных при температуре 1500-1600°C, никаких кобальтовых спектров ЭПР не было обнаружено. Предполагается, что при данных температурах синтеза кобальт в состоянии  $Co^+$  находится в замещающем положении и не даёт спектр ЭПР. Однако в результате отжига образцов при температуре 1900°C в спектрах ЭПР образцов был обнаружен как спектр O4, так и два новых низкосимметричных спектра NLO2 и NWO1 со спином  $S=1/2$  и сверхтонкой структурой от  $^{59}Co$  с  $I=7/2$ :  $g_1=2.3277$ ,  $g_2=1.7982$ ,  $g_3=1.7149$ ,  $A_1=230.8$  МГц,  $A_2=183.9$  МГц,  $A_3=161.2$  МГц и  $g_1=2.3363$ ,  $g_3=1.9458$ ,  $A_1=248$  МГц,  $A_3=187.4$  МГц. Было предположено, что отжиг при температуре 1900°C приводит к тому, что атом Co занимает положение в структуре двойной полувакансии, при этом кобальтовый структурный фрагмент захватывает при этом несколько атомов азота. Несмотря на то, что были синтезированы кристаллы в системе с 100% обогащением изотопом  $^{15}N$ , что позволило существенно сузить линии спектров O4, NLO2 и NWO1, СТС от азота так и не была разрешена. Авторы объясняют это низкой спиновой плотностью на атомах азота в структуре дефектов. Отжиг при температуре 2300°C приводит к исчезновению всех кобальтовых спектров, что может быть объяснено захватом дополнительных атомов азота в результате отжига и образованием диамагнитной конфигурации.

В работе [88] была предпринята попытка подтвердить предложенные модели кобальтсодержащих центров с точки зрения расчетов по теории функционала плотности, однако ни одна структура центров: из работы [85], а также центров O4, NLO2, NWO1 [87, 75], не была подтверждена, в отличие от никельсодержащих центров, где основные предложенные структурные модели соответствовали теоретически предсказанным.

### **1.7. Примесь титана в алмазе**

Хотя титан является одним из наиболее распространённых геттеров азота в НРНТ синтезе, титансодержащие парамагнитные центры долгое время были неизвестны.

В настоящее время наиболее известными титансодержащими парамагнитными центрами, обнаруженными в алмазе, являются центры N3 и ОК1. Несмотря на то, что данные центры в спектрах ЭПР были найдены более сорока лет назад [89, 90, 91],

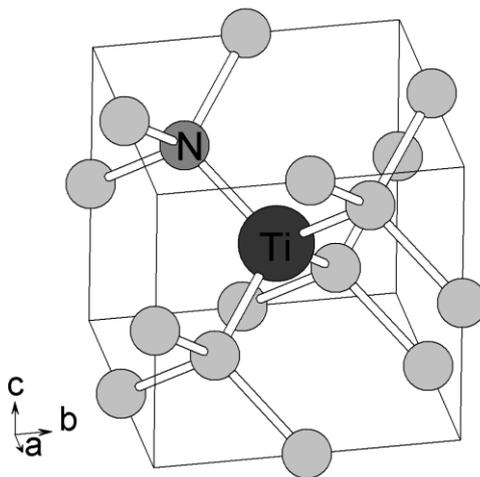
долгое время велась дискуссия относительно природы данных дефектов [92, 93, 94]. Это связано с тем, что спектры N3 и ОК1 характеризуются наличием СТС от одного атома азота с низкой спиновой плотностью на атоме азота, и вплоть до последнего времени структура данных центров не была определена.

В работе [89] для данных центров были предложены модели в виде азот-вакансионных NV и NV<sub>2</sub> центров. Позднее с развитием представлений о структуре азотных центров в алмазе данные модели дефектов были исключены из рассмотрения. Низкая спиновая плотность неспаренного электрона на атоме азоте для обоих центров предполагает, что основная спиновая плотность неспаренного электрона локализована на атоме (или атомах) с ядерным моментом равным нулю. Поэтому в работах [90, 91] было сделано предположение о том, что центры ОК1 и N3 в своей структуре содержат атом кислорода. Химические методы анализа кристаллов, содержащих центры N3 и ОК1, подтверждают наличие в них примеси кислорода. Однако кислород является широко распространённым элементом и обнаруживается практически во всех кристаллах алмаза.

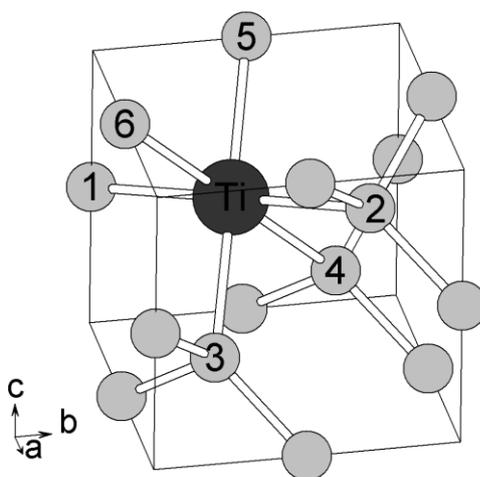
В работе [92] при исследовании серии природных кристаллов алмаза было выяснено, что парамагнитные центры ОК1 и N3 наблюдаются в кристаллах, выросших в средах с повышенным содержанием соединений титана. Из эклогита ксенолита были выделены и изучены более ста природных кристаллов алмаза. Практически все исследуемые кристаллы содержали парамагнитные центры ОК1 и N3. В этой работе было показано, что центр ОК1 наблюдается в люминесценции в виде полосы S1, а парамагнитный центр N3 имеет оптический аналог в люминесценции в виде системы с БФЛ 440.3 нм. Спектры N3 и ОК1 были тщательно исследованы методом ЭПР, определены их параметры спин-гамильтониана:  $g_1=2.0022$ ,  $g_2=2.0025$ ,  $g_3=2.0020$ ,  $A_1=3.12$  МГц,  $A_2=4.28$  МГц,  $A_3=3.12$  МГц ( $g_2$  отклонён на  $32^\circ$  от [011],  $A_2$  отклонён на  $26^\circ$  от [011],  $g_1$  параллелен  $[0\bar{1}1]$ ) и  $g_1=2.0031$ ,  $g_2=2.0019$ ,  $g_3=2.0025$ ,  $A_1=15.48$  МГц,  $A_2=21.66$  МГц,  $A_3=15.19$  МГц ( $g_2$  отклонён на  $40^\circ$  от [011],  $A_2$  отклонён на  $20^\circ$  от [011],  $g_1$  параллелен  $[0\bar{1}1]$ ). Для центра ОК1 была обнаружена СТС предположительно относящаяся к атому титана с  $A=1.55$  МГц. Исследования химического состава ксенолита показали очень высокое содержание соединений титана. Анализ химического состава включений в алмазе соответствовал составу ксенолита, в котором росли кристаллы.

По аналогии с никель и кобальтсодержащими центрами было предположено, что титан образует титан-азотные агрегационные дефекты. Это соображение подтолкнуло исследователей к проведению экспериментов по синтезу алмазов в системах с титаном с последующим отжигом [93]. Было поставлено два синтеза, в одном из которых титан присутствовал в системе в виде пластинки, а во втором – в мелкодисперсном виде. В синтезированных при температуре 1400°C и давлении 5.5 ГПа кристаллах в спектрах ЭПР наблюдался только примесный азот (центр P1). Но в результате отжига при температуре 1950°C кристалла, выращенного в системе с мелкодисперсным титаном, в люминесценции появляется система 440.3 нм, соответствующая парамагнитному центру N3. Последующие исследования спектров ЭПР позволили обнаружить для центра N3 СТС от изотопов титана  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$ :  $A_1=7.84$  МГц,  $A_2=11.2$  МГц,  $A_3=7.84$  МГц [95]. Направления главных значений  $A$ -тензора для атома титана совпадают с направлениями главных значения  $A$ -тензора для атома азота в структуре дефекта. Кроме этого, анализ фононной структуры спектра люминесценции с БФЛ 440.3 нм позволил рассчитать массу примесного атома в структуре центра N3, равную массе титана ( $m=48$  а.е). Исходя из параметров спин-гамильтониана центров, было сделано предположение о том, что центр N3 имеет структуру пары TiN в соседних углеродных положениях, а центр ОК1 имеет структуру двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере (рис. 12, 13).

В работе [96] были проведены тщательные исследования по отжигу природных кристаллов алмаза, содержащих титановые центры ОК1 и N3. В результате отжига при температуре 2200°C (при 7 ГПа), происходит изменение относительной интенсивности спектров ЭПР и ФЛ данных центров. Наблюдается уменьшение относительной интенсивности спектра N3 и увеличение относительной интенсивности спектра ОК1. Данный результат подтверждает выдвинутое предположение о том, что центр ОК1 (со структурой атом титана в двойной полувакансии) образуется из центра N3 (со структурой атом титана и атом азота в соседних углеродных положениях) за счет релаксации напряжения вокруг атома титана при смещении одного из соседних атомов в междоузельное положение (как, например, происходит для примесного атома никеля).



**Рис. 12.** Модель парамагнитного центра N3 [92]



**Рис. 13.** Модель титан-азотного центра ОК1 в алмазе со структурой атом титана в двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере [92]

Исследования природных кристаллов алмаза позволили также обнаружить дополнительный титановый спектр ЭПР – NU1. Центр характеризуется следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1/2$ ,  $I=1$ ,  $A_{xx}(N)=22.5$  Гс,  $A_{yy}(N)=19.5$  Гс,  $A_{zz}(N)=20.55$  Гс,  $g_{xx}=2.0043$ ,  $g_{yy}=2.0032$ ,  $g_{zz}=2.0020$ . Главные значения  $g$ - и  $A$ -тензора направлены параллельно  $[100]$ ,  $[011]$  и  $[01\bar{1}]$ , соответственно. Исходя из симметрии этого парамагнитного центра, для него предлагается модель в виде атома титана в структуре расщепленной по  $\langle 100 \rangle$  междоузельной конфигурации. Атом азота, как предполагается, является вторым атомом в этой структуре расщепленной конфигурации. Центр коррелирует с колебательной системой с бесфононной линией 485 нм, и как показал анализ, в колебания вовлечены два атома с суммарной массой  $m=14$  а.е и  $m=49$  а.е, что соответствует атомам азота и титана [95].

Предпринимались попытки, используя теорию функционала плотности, теоретически просчитать возможность вхождения атомов титана или кислорода в структуру парамагнитных центров N3 и OK1, однако однозначных результатов как для кислород-содержащих, так и для титан-содержащих моделей не было получено [94].

### 1.8. Примесь кремния в алмазе

Впервые кремнийсодержащие дефекты были обнаружены в синтетических алмазах В.С. Вавиловым с соавторами в 1980 году по их проявлению в катодолюминесценции в виде системы 737 нм (1.68 эВ) [97]. В этих исследованиях дефекты были обнаружены в поликристаллических пленках алмаза, выращенных на кремниевой подложке. Тот факт, что люминесценция 737 нм обусловлена кремниевым дефектом, в последствие было доказано экспериментами по ионной имплантации в работе [98].

В работах [99, 100] было показано, что при облучении электронами кремнийсодержащих CVD алмазов с последующим отжигом при температуре подвижности вакансии (свыше 700°C) интенсивность линии люминесценции 737 нм возрастает. Это дало основание утверждать, что центр, отвечающий за люминесценцию 737 нм, содержит кремний и вакансию. Вопрос относительно электронного состояния этого центра заключается в его зарядовом состоянии. Предположение об отрицательном заряженном состоянии дефекта было выдвинуто в работе [98], где было показано, что люминесценция 737 нм наблюдается только при наличии в кристаллах алмаза высокой концентрации примесного азота, который часто выступает в качестве донора электрона.

Существование различных электронных состояний кремний-вакансионного дефекта SiV послужило основанием для детального исследования этих центров методом ЭПР. Так, в работах [101, 102, 103] было показано, что нейтральный кремниевый центр характеризуется спектром ЭПР KUL1 (электронный спин  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0040$ ,  $g_{\perp}=2.0035$ ,  $D=354$  Гс и  $E=0$ , ось симметрии направлена параллельно кристаллографическому направлению  $\langle 111 \rangle$ ).

Позднее более детальные исследования спектра KUL1 [104] позволили проанализировать угловую зависимость для СТС от одного атома кремния  $^{29}\text{Si}$ :  $I=1/2$  ( $A_{\parallel}=28.5$  Гс,  $A_{\perp}=27.0$  Гс) и СТС от шести эквивалентных атомов  $^{13}\text{C}$ :  $I=1/2$  ( $A_{\parallel}=23.8$  Гс,  $A_{\perp}=10.8$  Гс). Было показано, что примерно 75% спиновой плотности локализовано на шести атомах углерода. Полученные данные послужили основанием для модели этого

центра в виде двойной полувакансии, в центре которой находится атом кремния, центр имеет симметрию  $D_{3d}$  (рис. 14). Следует отметить, что такая структура соответствует особенностям дефектообразования для атомов с большим радиусом, таким как Ni, Co, Ti и др.

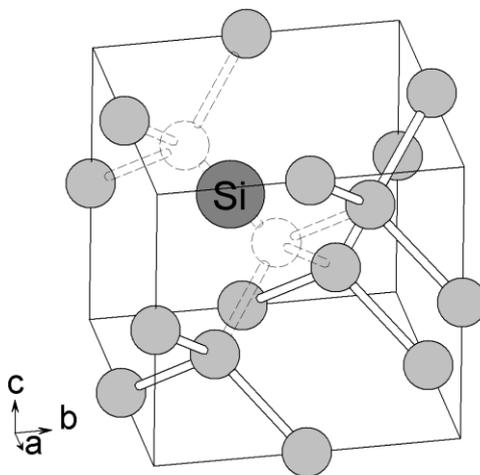
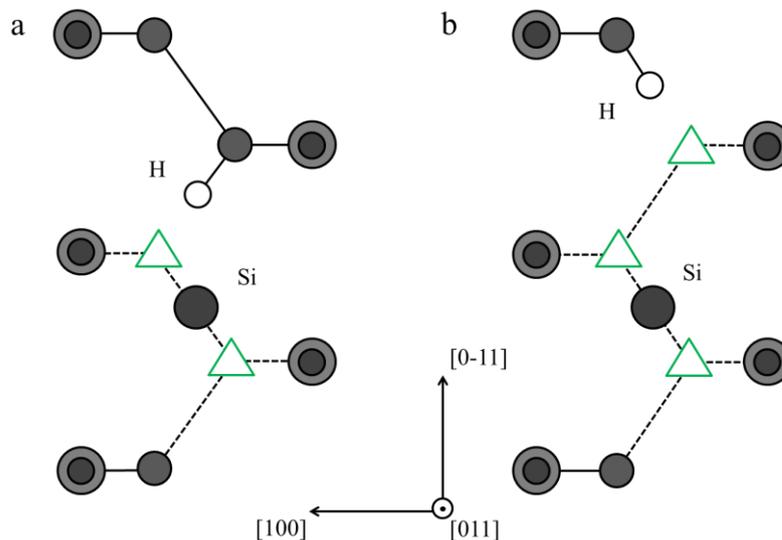


Рис. 14. Структура кремний-вакансионного центра в алмазе [104]

Ожидалось, что в спектрах ЭПР также должен проявляться отрицательно заряженный кремний-вакансионный дефект, отвечающий за систему 737 нм в люминесценции. В работах [102, 103] сообщалось о наблюдении такого центра KUL8 в спектрах ЭПР (электронный спин  $S=1/2$ ,  $g_1=2.00368$ ,  $g_2=g_3=2.00336$ , ось симметрии направлена вдоль  $\langle 111 \rangle$ ). Для подтверждения предположения о структуре и электронном состоянии кремний-вакансионных центров в алмазе в работе [105] были проделана серия экспериментов по перезарядке центров  $SiV^0$  и  $SiV^-$ . Идея данного исследования заключалась в том, что облучение светом в УФ области спектра и отжиг приводят к перезарядке кремний-вакансионных центров. В данной работе было установлено, что нейтральному центру  $SiV^0$  соответствует система 1.31 эВ в люминесценции. Однако увидеть спектр ЭПР отрицательно заряженного кремний-вакансионного центра KUL8 не удалось.

В работе [103] в CVD монокристаллических пленках алмаза был обнаружен низкосимметричный кремниевый центр KUL3 характеризующийся СТС от одного атома водорода  $^1H$ . В работе [104] был проведён более тщательный анализ данного спектра ЭПР, в частности определены параметры СТС  $^{29}Si$ :  $S=1/2$ ,  $g_1=2.0054$ ,  $g_2=2.0048$ ,  $g_3=2.0030$ ,  $A(^{29}Si)_1=\pm 76.1$  МГц,  $A(^{29}Si)_2=\pm 81.1$  МГц,  $A(^{29}Si)_3=\pm 79.1$  МГц,

$A(^1\text{H})_1 = \mp 7.9$  МГц,  $A(^1\text{H})_2 = \pm 4.7$  МГц,  $A(^1\text{H})_3 = \pm 7.3$  МГц. Был сделан вывод о том, что этот центр представляет собой базовый структурный фрагмент – атом кремния в двойной полувакансии, при этом наиболее удаленная от кремния оборванная связь углерода скомпенсирована атомом водорода (рис. 15).



**Рис. 15.** Предложенная модель центра а) KUL3 и б) WAR3 в алмазе. Треугольниками обозначены вакансии, крупные и мелкие кружки соответствуют атомам углерода перед и за плоскостью (011), соответственно [106]

В работе [106] в гомоэпитаксиальном CVD алмазе был обнаружен и исследован другой низкосимметричный парамагнитный центр в алмазе, характеризующийся проявлением СТС от одного атома кремния  $^{29}\text{Si}$  и одного атома водорода  $^1\text{H}$ . Новый спектр WAR3 был описан спин-гамильтонианом со следующими параметрами:  $S=1/2$ ,  $g_1=2.0036$ ,  $g_2=2.0034$ ,  $g_3=2.0027$ ,  $A(^{29}\text{Si})_1 = \pm 92.4$  МГц,  $A(^{29}\text{Si})_2 = \pm 95.7$  МГц,  $A(^{29}\text{Si})_3 = \pm 96.1$  МГц,  $A(^1\text{H})_1 = \mp 2.9$  МГц,  $A(^1\text{H})_2 = \pm 2.3$  МГц,  $A(^1\text{H})_3 = \pm 0.4$  МГц. Анализ параметров спин-гамильтониана позволил предположить структуру центра в форме атома кремния в дивакансии, где одна из оборванных связей атома углерода скомпенсирована атомом водорода (рис. 15). В работе также была подтверждена модель кремний-водородного центра WAR3 с точки зрения квантовохимических расчётов.

В теоретической работе [107] было осуществлено моделирование различных кремний-вакансионных комплексов, используя теорию функционала плотности. Было установлено, что экспериментально определенные параметры спин-гамильтониана центров KUL1 и KUL3 хорошо согласуются с рассчитанными параметрами спин-

гамильтониана. Также было подтверждено, что система 1.68 эВ в люминесценции относится к  $\text{SiV}^-$  дефекту.

Интерес к центру  $\text{SiV}^-$  обусловлен, прежде всего, возможностью его использования в качестве аналога оптически активного NV-центра. Хотя характерные времена релаксации спинового состояния дефекта  $\text{SiV}^-$  меньше, чем для дефекта  $\text{NV}^-$ , он обладает важным преимуществом. В отличие NV-центра, который характеризуется широким спектром фотолюминесценции со слабой БФЛ 637 нм, спектр фотолюминесценции  $\text{SiV}^-$  имеет узкую БФЛ 737 нм и слабоинтенсивную колебательную часть спектра. В настоящий момент усилия исследователей направлены на попытки использовать центр  $\text{SiV}^-$  в качестве источника одиночных фотонов в различных гибридных квантовооптических системах [108].

Следует отметить, что кремний-вакансионные дефекты наблюдались не только в CVD алмазах. Например, в работе [109] система 1.68 нм в спектрах люминесценции была найдена для природных алмазов типа Ia после последовательного облучения нейтронами и отжига при температуре подвижности вакансии. Полученные результаты позволяют предположить, что кремний, как один из наиболее распространённых элементов, входит в алмазную кристаллическую решётку в различных формах, в том числе в виде точечного дефекта со структурой замещающего атома кремния. Предполагается, что в результате идентичности электронных оболочек такие дефекты будут оптически неактивными и непарамагнитными. Данная теория подтверждается экспериментальными наблюдениями, в частности, в работе [105] при исследовании CVD алмазов, легированных кремнием, методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) было установлено, что основная часть атомов кремния не образует оптически активных центров  $\text{SiV}^0$ ,  $\text{SiV}^-$ , вероятно, находясь в замещающем положении.

Также удалось получить легированные кремнием алмазы в процессе НРНТ синтеза. В работе [110] в НРНТ образцах, синтезированных в системах с кремнием с использованием металлических катализаторов Ni, Ti, Co и т.д., были обнаружены кремнийсодержащие дефекты, отвечающие за люминесценцию 737 нм. Важно, что данный оптический центр наблюдался для кристаллов, которые были синтезированы в кремнийсодержащей среде с металлами, которые, как было показано ранее, выступают в качестве геттера азота. Недавно в НРНТ образцах, синтезированных в системе Mg–C, в спектре люминесценции также был обнаружен центр 737 нм [111]. Авторами этой работы был сделан вывод о том, что в их экспериментах по синтезу кремний яв-

ляется неконтролируемой примесью, при этом магний, выступая в качестве геттера азота, приводит к появлению кремнийсодержащих дефектов в спектрах люминесценции. Таким образом, оптически активные кремниевые центры, ответственные за люминесценцию 737 нм, наблюдаются не только в азотсодержащих алмазах, но и в безазотных алмазах. Известно, что примесный азот в структуре алмаза обычно выступает в роли донора электрона. Таким образом, вопрос о зарядовом состоянии центра люминесценции 1.68 эВ остаётся открытым.

### 1.9. Примесь серы в алмазе

Применение алмаза в полупроводниковой электронике всегда считалось очень перспективным. Однако алмаз обладает широкой запрещенной зоной (5.5 эВ), поэтому нелегированный алмаз является изолятором.

Алмаз легируют бором для получения проводимости *p*-типа (акцепторный уровень 0.37 эВ). Долгое время не могли получить алмаз с *n*-типом проводимости. Поскольку у азота на внешней электронной оболочке на один электрон больше, чем у углерода, он рассматривался в качестве претендента для создания *n*-типа проводимости в алмазе. Однако центры со структурой замещающего атома азота образует глубокие уровни в запрещённой зоне (донорный уровень 1.5-1.7 эВ). Одним из кандидатов на создание *n*-типа проводимости в алмазе считался фосфор. Однако продолжительное время не получалось вырастить удовлетворительного качества кристаллы алмаза, легированные фосфором.

В связи с этим в 1999 году была предпринята попытка получить проводимость *n*-типа в алмазе допированием серой [112], как элементом с дополнительными электронами на внешней электронной оболочке по сравнению с углеродом. Авторам удалось вырастить CVD монокристаллические алмазные плёнки в среде с добавлением H<sub>2</sub>S, при этом сообщалось о том, что полученные пленки демонстрируют проводимость *n*-типа с уровнем энергии серосодержащего дефекта 0.38 эВ до дна зоны проводимости.

Однако дополнительные исследования образцов из работы [112] (измерение эффекта Холла, исследование методом SIMS) показали, что авторы наблюдали на самом деле проводимость *p*-типа, полученную в результате наличия неконтролируемой примеси бора в алмазе [113].

В работе [114] 1986 года описывался парамагнитный центр W31, обнаруженный в природных алмазах типа Ib, имеющий СТС от одного атома серы  $^{33}\text{S}$  (ядерный спин  $3/2$ ). Центр характеризуется электронным спином  $1/2$  и аксиальной симметрией с осью параллельной  $\langle 111 \rangle$ :  $g_{\parallel}=2.0020$ ,  $g_{\perp}=2.0025$ ,  $A_{\parallel}=367.3$  Гс,  $A_{\perp}=369$  Гс. Дефект был отнесён к атому серы в междоузлии. Поскольку центр обладает электронным спином  $S=1/2$ , авторы предполагали, что атом серы находится в состоянии  $S^+$ .

Учитывая результаты исследований дефектов, содержащих в своей структуре большие примесные атомы, такая модель для парамагнитного центра W31 не представляется верной. В 2008 году был проведён теоретический анализ, используя расчет по теории функционала плотности, обнаруженного центра W31 [115]. Было установлено, что спектр W31 соответствует отрицательно заряженному дефекту со структурой атома серы в двойной полувакансии. Такое описание, с одной стороны, удовлетворяет представлению о том, как входят в алмазную кристаллическую решётку примесные атомы с большими размерами. С другой стороны, поскольку центр, как предполагается, отрицательно заряжен, становится понятна его роль в качестве акцептора электронов как в исходной работе [114], где центр был обнаружен в алмазе, содержащем большое количество примесного азота, так и при попытке получить проводимость  $n$ -типа в алмазе.

### 1.10. Примесь фосфора в алмазе

Интерес к фосфорсодержащим дефектам вызван, прежде всего, возможностью создания проводимости  $n$ -типа в алмазе. Как уже было сказано ранее, исследователи столкнулись в этом вопросе с рядом трудностей. Осуществлялись попытки получить проводимость  $n$ -типа ионной имплантацией фосфора в алмаз с последующим отжигом [116]. Однако такая технология, с одной стороны, не удобна с точки зрения практического применения для получения однородного проводящего материала, с другой стороны, созданные радиационные дефекты могут влиять на физические и электрические свойства алмаза. В работе [117] было показано, что вакансионно-фосфорный дефект (со структурой атом фосфора в двойной полувакансии) имеет глубокие уровни в запрещённой зоне алмаза, таким образом, полученный фосфорный центр является электрически неактивным.

Таким образом, наиболее перспективной технологией для получения алмаза с  $n$ -типом проводимости является метод CVD синтеза. Однако в этом случае исследо-

ватели столкнулись с рядом трудностей при создании материала с *n*-типом проводимости удовлетворительного качества. Только в конце девяностых годов был осуществлён синтез легированных фосфором {111} гомоэпитаксиальных плёнок алмаза, обладающих *n*-типом проводимости [118, 119]. Как известно, качество нарощенных {111} слоёв намного хуже, чем {100}, однако {111} поверхность в процессе роста вбирает в себя большее количество примесей [120]. В качестве примесного газа в работах [118, 119] использовался фосфин –  $\text{PH}_3$ . Было установлено, что проводимость обусловлена донорным уровнем на расстоянии 0.6 эВ от дна зоны проводимости. Позже исследователям удалось вырастить в системе с добавлением фосфина *n*-проводящую {100} алмазную плёнку [121].

Исследование легированных фосфором алмазных плёнок с *n*-типом проводимости показало, что более 90% фосфора занимают замещающее положение [119]. Таким образом, было сделано предположение о том, что именно фосфор в замещающем положении порождает проводимость. Данное предположение основывается также на том, что у атома фосфора на внешней электронной оболочке на один электрон больше, чем у углерода.

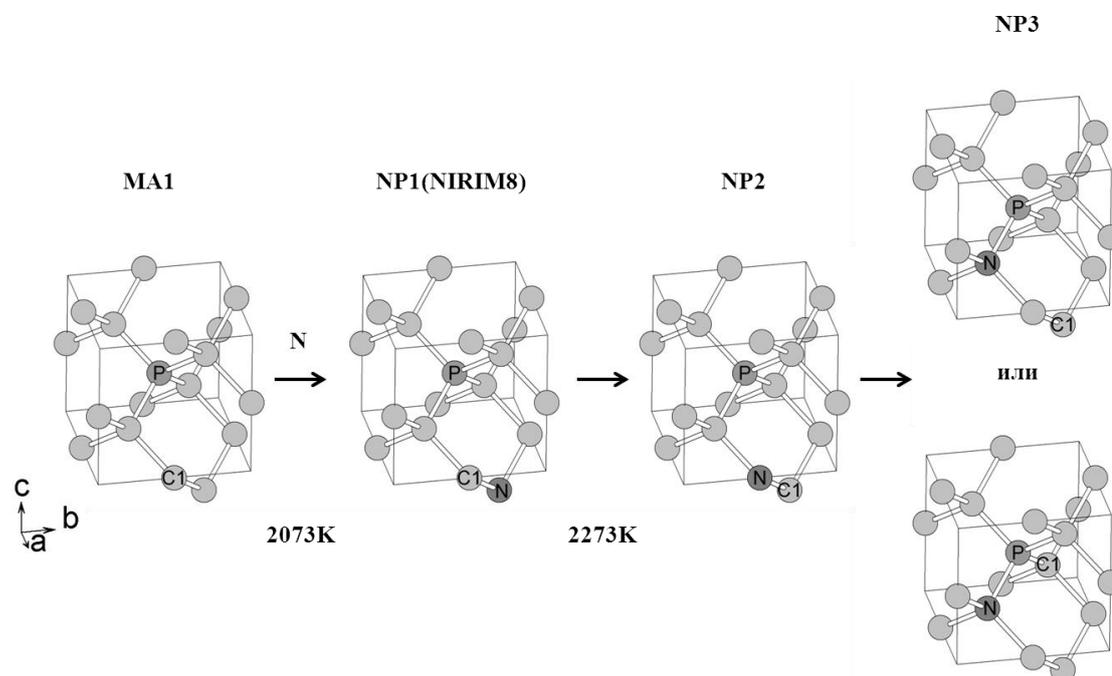
К настоящему времени существует целый ряд работ, посвящённых исследованию фосфорных центров в алмазе. Поскольку фосфор имеет на внешней электронной оболочке на один электрон больше, чем углерод, и у фосфора существует только один стабильный изотоп  $^{31}\text{P}$  ( $I=1/2$ ), метод ЭПР является подходящим методом для исследования фосфорсодержащих дефектов в алмазе. В 1994 году для плёнок поликристаллического алмаза, допированных фосфором методом ионной имплантации, был обнаружен парамагнитный центр с  $S=1/2$ ,  $g=2.0023$  и СТС от одного атома фосфора с изотропной константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $A(\text{P})=27$  Гс [122]. В результате имплантации ионами фосфора алмаза типа Па при низкой температуре (-170°C) и последующего отжига при температуре 1400°C методом ЭПР в алмазе был обнаружен центр с близкими параметрами [123]. В работе [124] приведены данные ЭПР по порошкообразному образцу синтетического алмаза, выращенного с добавками фосфора. Наряду со спектром ЭПР замещающего азота авторы наблюдали практически изотропный центр с  $S=1/2$  и СТС от одного атома фосфора с параметрами спин-гамильтониана  $g=2.0025$  и  $A_{\parallel}=23.2$  Гс,  $A_{\perp}=19.6$  Гс. Данный дефект был назван МА1. В работе [125] при гелиевых температурах в алмазе, легированном фосфором, обнаружен новый фосфорсодержащий центр с симметрией  $D_{2h}$  и параметрами спин-гамильтониана:

$A_{\parallel}=56.8$  Гс,  $A_{\perp}=11.4$  Гс и  $g_{\parallel}=1.9905$ ,  $g_{\perp}=2.0057$ . В работе [126] были приведены спектры ЭПР монокристалла алмаза, выращенного в фосфорсодержащей среде при высоких давлении и температуре. Авторы предполагают, что обнаруженный спектр ЭПР (NIRIM8) обусловлен сверхтонкой структурой от ядер фосфора и азота. Но ни параметры спектра ЭПР, ни модель фосфорсодержащего центра не были приведены. В работе [127] был обнаружен электрически детектируемый магнитный резонанс от двух аксиально-симметричных по  $\langle 111 \rangle$  фосфорсодержащих парамагнитных центров в алмазной монокристаллической плёнке, возможно, определяющих  $n$ -тип проводимости. Параметры одного из центров  $A_{\parallel}=21.2$  Гс,  $A_{\perp}=15.8$  Гс,  $g_{\parallel}=2.0042$  и  $g_{\perp}=2.0026$ . Второй центр ( $A_{\parallel}=410$  Гс,  $A_{\perp}=365$  Гс,  $g=2.006$ ) больше удовлетворяет условию создания проводимости  $n$ -типа благодаря большой спиновой плотности на атоме фосфора (19%).

В серии работ [128, 129] было проведено тщательное исследование методом ЭПР НРНТ алмазов, синтезированных в фосфорсодержащей среде при температуре 1600-1800°C. Образцы подвергались НРНТ отжигу в диапазоне температур 1800–2300°C. Из порошкообразных спектров были определены параметры спингамильтониана центра МА1  $g=2.0025$ ,  $A(P)_{\parallel}=23.2$  Гс,  $A(P)_{\perp}=19.6$  Гс,  $A(C_1)_{\parallel}=181.3$  Гс,  $A(C_1)_{\perp}=139.2$  Гс, и показано, что МА1 центр имеет структуру замещающего атома фосфора, причём основная плотность неспаренного электрона локализована на атоме углерода  $C_1$ , достаточно удаленном от атома фосфора, где решетка слабо искажена. Проведенные исследования влияния высокотемпературного отжига показали, что центры Р1 и МА1 от одиночных замещающих атомов азота и фосфора при повышении температуры отжига имеют тенденцию агрегировать друг с другом, образуя азотно-фосфорные пары (рис. 16): центр NP1 ( $g_1=2.00243$ ,  $g_2=2.0028$ ,  $g_3=2.0026$ ,  $A(P)_1=20.8$  Гс,  $A(P)_2=20.2$  Гс,  $A(P)_3=21.8$  Гс,  $A(N)_1=40.8$  Гс,  $A(N)_2=31.0$  Гс,  $A(N)_3=30.0$  Гс); центр NP2 ( $g=2.0025$ ,  $A(P)_{\parallel}=23.4$  Гс,  $A(P)_{\perp}=20.9$  Гс,  $A(N)_{\parallel}=64.2$  Гс,  $A(N)_{\perp}=30.9$  Гс); центр NP3 ( $g=2.0025$ ,  $A(P)_{\parallel}=174.8$  Гс,  $A(P)_{\perp}=182.3$  Гс,  $A(N)_{\parallel}=1.0$  Гс,  $A(N)_{\perp}=3.3$  Гс). Причем, при низких температурах отжига образуются азотно-фосфорные пары, разделенные двумя атомами углерода (центр NP1 (или NIRIM8)). При повышении температуры отжига происходит сближение атомов азота и фосфора друг к другу (центр NP2) вплоть до образования тесной азотно-фосфорной пары в ближайших углеродных положениях (центр NP3). Такое поведение объясняется

с одной стороны наличием движущей силы – кулоновского взаимодействия, за счет переноса электрона с атома фосфора на атом азота. С другой стороны, повышение температуры отжига позволяет преодолевать возрастающий энергетический барьер при движении атома азота к атому фосфору, обусловленному большим напряжением вокруг атома фосфора из-за его большого атомарного радиуса.

Такие особенности образования азотно-фосфорных дефектов были предсказаны теоретически в работе [130]. Было показано, что примесь азота по отношению к примеси фосфора играет роль акцептора электрона. Кроме этого, в этой работе было показано, что при термической активации диффузии примесного азота азот и фосфор могут агрегировать в тесную пару.



**Рис. 16.** Трансформация азотно-фосфорных дефектов в результате отжига при высоких температурах 1800-2000°C (давление 7 ГПа) [129]

Интересно, что при наличии в структуре центров NP1 – NP3 двух атомов пятой группы, все три центра имеют электронное состояние с электронным спином  $S=1/2$ . Это означает, что центры NP1 – NP3 находятся в положительно заряженном состоянии, т. е. один электрон этой пары должен быть захвачен акцептором. Таким акцептором в данной системе выступает примесный азот. В теоретической работе [131] было рассчитано положение уровня энергии для отрицательно заряженного состояния за-

мещающего азота  $N^+$ , которое оказалось расположено близко к уровню примесного азота в нейтральном состоянии.

Отжиг образцов при температуре  $2300^\circ\text{C}$  приводит к трансформации сложных азотно-фосфорных дефектов, появляются два новых парамагнитных центра: NP4 ( $g_1=2.0009$ ,  $g_2=2.0012$ ,  $g_3=2.00047$ ,  $A(P)_1=54.56$  Гс,  $A(P)_2=38.38$  Гс,  $A(P)_3=38.0$  Гс) и NP5 ( $g_{||}=2.00087$ ,  $g_{\perp}=2.0009$ ,  $A(P)_{||}=65.22$  Гс,  $A(P)_{\perp}=10.24$  Гс), в которых примесный атом фосфора находится в структуре двойной полувакансии. Из литературных данных известно, что для примесных атомов с большим радиусом структура двойной полувакансии является наиболее стабильной. Спектры ЭПР дефектов NP4 и NP5 характеризуются СТС только от одного атома фосфора. При этом центр NP5 является диамагнитным, переходит в парамагнитное состояние только при рентгеновском возбуждении и отжигается при  $500^\circ\text{C}$ . Для центра NP4 парамагнетизм центра определяется неспаренным электроном на атоме углерода. Данный результат согласуется теоретической работой [117], где было показано, что для дефекта со структурой атом фосфора в двойной полувакансии на атоме фосфора находится пренебрежимо малая спиновая плотность. В случае центра NP5 из-за наличия атома азота в структуре дефекта происходит перенос электрона с атома азота на оборванную связь углерода, делая этот центр диамагнитным. При рентгеновском возбуждении происходит захват электрона на ловушку, переводя центр в парамагнитное состояние.

Таким образом, существующее в настоящий момент описание дефектообразования с участием примесного фосфора носит отрывочный характер. Для создания электронных устройств на основе алмаза [132, 133, 134] важно понимание особенностей формирования фосфорных дефектов, знание термической и радиационной устойчивости полупроводниковых материалов.

### 1.11. Собственные дефекты в алмазе

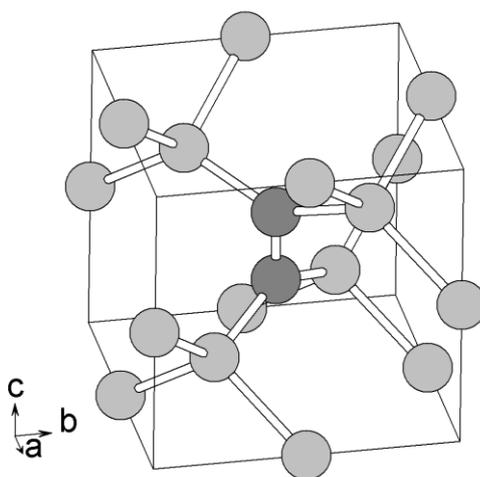
Собственные точечные дефекты в алмазе обычно появляются в результате облучения кристалла высокоэнергетическими частицами, такими как электроны, нейтроны и др. Причём это облучение может быть осуществлено не только в лабораторных условиях, но и в процессе роста в природных условиях. Основными радиационными дефектами в алмазе являются междоузельные атомы и вакансии, причём в результате облучения они обычно образуются в виде пар – вакансия и междоузельный атом (френкелевские пары).

### 1.11.1. Междоузельные атомы и их комплексы

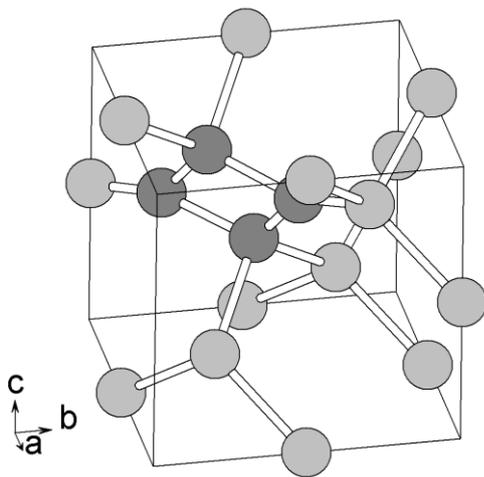
Дефекты в виде одиночных междоузельных атомов углерода в алмазе обладают высокой подвижностью. В работе [135] было показано, что междоузельные атомы в алмазе мигрируют безактивационно при температурах вплоть до температуры жидкого азота. Благодаря своей подвижности междоузельные атомы, захватываясь различными кристаллическими дефектами, могут образовывать сложные центры [136]. Кроме того, междоузельный углерод, двигаясь по решетке алмаза, может взаимодействовать с примесными атомами, выталкивая их в междоузельное положение [137].

Одним из простейших дефектов, образующихся в результате взаимодействия междоузельных атомов углерода с атомами решётки, является дефект R2 со структурой расщеплённой конфигурации по  $\langle 100 \rangle$ . Этот дефект был тщательно исследован методом ЭПР: центр характеризуется  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0021 \parallel [100]$ ,  $g_{\perp}=2.0019 \perp [100]$ ,  $D=\pm 4173$  МГц [138, 139, 140], что позволило определить его структуру в виде расщепленной по  $\langle 100 \rangle$  междоузельной конфигурации (рис. 17).

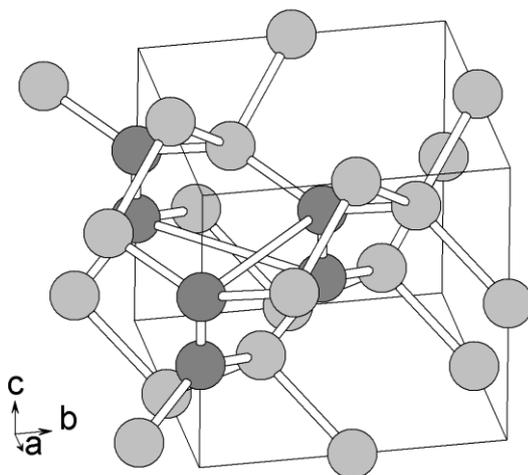
В спектрах оптического поглощения центр R2 характеризуется системой с бесфононной линией 1.685 нм [141]. Дефект не проявляется в спектрах люминесценции.



**Рис. 17.** Схематическая модель центра R2. Отмечены атомы, формирующие расщеплённую по  $\langle 100 \rangle$  междоузельную конфигурацию [140]



**Рис. 18.** Схематическая модель центра R1. Отмечены атомы, формирующие двойную расщеплённую по  $\langle 100 \rangle$  междоузельную конфигурацию [142]

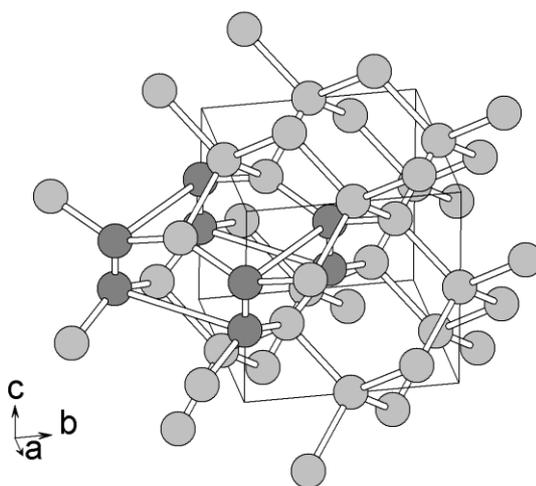


**Рис. 19.** Схематическая модель центра O3. Отмечены атомы, формирующие дефект со структурой тройной расщеплённой по  $\langle 100 \rangle$  междоузельной конфигурации [143]

Поскольку образованные в результате облучения междоузельные атомы обладают высокой подвижностью, они могут агрегировать с образованием крупных комплексов из двух или трёх расщеплённых междоузлий. В спектрах ЭПР в результате облучения помимо R2 спектра проявляются спектры R1 ( $S=1$ ,  $g_1=2.0018 \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $g_2=2.0019 \parallel [110]$ ,  $g_3=2.0025 \parallel [001]$ ,  $D_1=1408.6$  МГц соответствует направлению  $[90^\circ, 315^\circ]$ ,  $D_2=-2805.4$  МГц соответствует направлению  $[107.4^\circ, 45^\circ]$ ,  $D_3=1396.8$  МГц соответствует направлению  $[17.4^\circ, 45^\circ]$ ) и O3 ( $S=1$ ,  $g_1=2.0021 \parallel [100]$ ,  $g_2=2.0026 \parallel [010]$ ,  $g_3=2.0022 \parallel [001]$ ,  $D_1=458.2$  МГц соответствует направлению  $[90^\circ, 0^\circ]$ ,  $D_2=350.3$  МГц соответствует направлению  $[71.5^\circ, 90^\circ]$ ,  $D_3=-808.6$  МГц соответствует направлению  $[-18.5^\circ, 90^\circ]$ ). Центры R1 и O3, как было предположено из анализа пара-

метров спин-гамильтониана, соответствуют структуре из двух и трёх междоузельных атомов углерода (рис. 18, рис. 19) [138, 139, 142, 143].

Следует отметить, что хотя предложенные структуры центров R1 и O3 являются достаточно сложными, их модели (также как и модель центра R2) были подтверждены при помощи теоретических расчётов по теории функционала плотности: была рассчитана геометрия центров, при этом полученные значения  $D$ -тензора хорошо согласовывались с экспериментальными данными [144]. Было предположено, что расщеплённые междоузлия агрегируют вплоть до образования дефектов  $I_4$ , состоящих из четырёх расщеплённых междоузлий (рис. 20) [144].



**Рис. 20.** Вероятная модель агрегационного дефекта из четырёх междоузлий. Отмечены атомы, формирующие дефект [144]

### 1.11.2. Плейтлеты

Большинство природных алмазов содержат протяжённые плоские дефекты в плоскости  $\{100\}$ , которые называются плейтлеты. Их размер изменяется от нескольких нанометров до микрометров. Крупные плейтлеты могут наблюдаться в оптический микроскоп посредством наблюдения их люминесценции [145].

Выяснение природы данных дефектов представляет большой интерес для исследователей. В течение долгого времени плейтлеты предположительно относили к крупным комплексам азота, образующимся в результате агрегации атомов азота при высоких температурах [22, 23]. Однако прямое измерение концентрации азота в плейтлетах при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии элект-

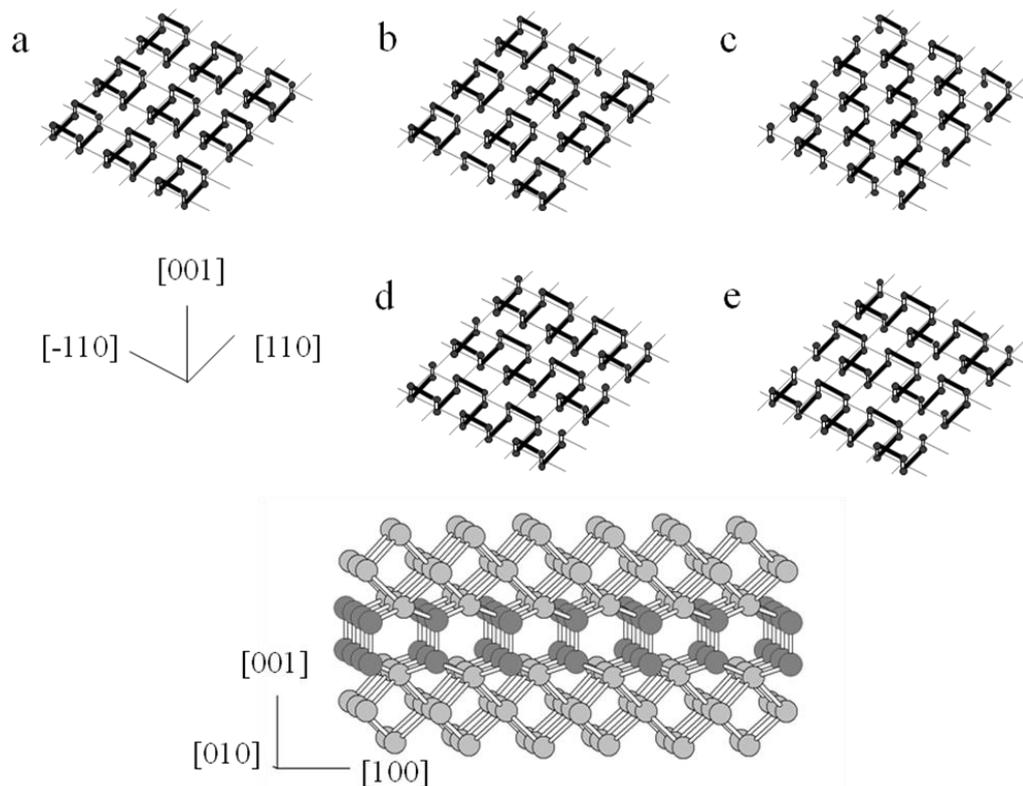
тронами (**EELS**) показало, что концентрация азота очень низка [146]. В настоящее время для плейтлетсов принята модель в виде массива междоузельных атомов углерода.

Теоретически анализируя структуру и электронное состояние междоузельных агрегационных дефектов, авторы работы [144] установили, что наиболее стабильным является дефект в виде четырёх междоузлий, для которого нет нескомпенсированных связей, и искажения кристаллической структуры являются минимальными. Такие свойства дефекта  $I_4$ , как думают авторы, предполагает возможную связь с плейтлетсами. Авторы работы считают, что плейтлетсы представляют собой массив дефектов  $I_4$  в плоскости  $\{100\}$ . При этом возможны комбинации различных структур, поскольку они близки по энергии [147]. Данная модель учитывает возможность внедрения в структуру плейтлетса атомов азота, входящих в конфигурацию расщеплённых междоузлий (рис. 21).

Поскольку плейтлетсы не образуются в безазотных алмазах в результате облучения электронами с последующим отжигом при высоких давлениях и температурах [22], модель в виде структуры междоузельных атомов углерода долго оставалась под вопросом. В теоретической работе [147] было предположено, что плейтлетсы в процессе роста формируют вакансии, которые принимают участие в формировании В-центров, при этом весь процесс является экзотермическим. Таким образом, азот играет важную роль в формировании плейтлетсов.

В ИК-спектрах поглощения плейтлетсы характеризуются узкими пиками поглощения около  $1360 - 1375$  и  $330 \text{ см}^{-1}$ , при этом положение первого пика зависит от размеров плейтлетсов [146]. Как было показано в теоретической работе [147], такое смещение может быть связано с изменением напряженности структуры плейтлетса в зависимости от его размера.

В спектрах катодолюминесценции и фотолюминесценции плейтлетсы проявляются в виде характерной широкой линии  $1.25 \text{ эВ}$  [146].



**Рис. 21.** Предполагаемая структура плейтлетса. Внизу показан фрагмент кристаллической решётки алмаза, в которой один из (001) слоёв заменён на расщеплённые по [001] междоузлия (*тёмно-серые*). Образование дополнительных связей по [110] и  $[1\bar{1}0]$  не показано. На рисунках (a) – (e) показана плоскость (001) с расщеплёнными междоузлиями, между которыми различным образом формируются дополнительные связи. Каждая такая связь выделена тёмно-серым цветом [147]

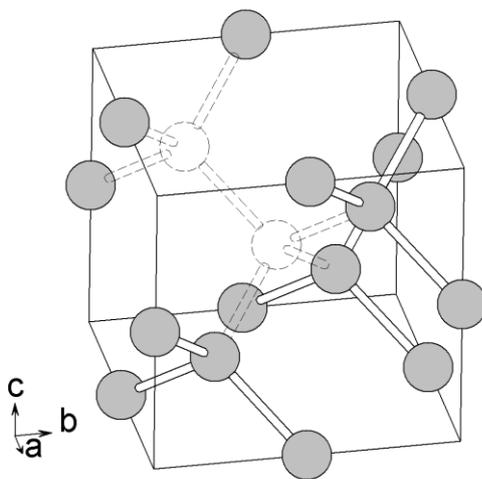
### 1.11.3. Вакансии и их комплексы

Вакансия является одним из наиболее изученных дефектов как экспериментально, так и теоретически. Этот собственный дефект может обладать различными зарядовыми состояниями, при этом от зарядового состояния вакансии зависят проявляемые ей свойства. Спектр поглощения нейтральной вакансии характеризуется серией узких линий обозначаемых GR1 – GR8, линия GR1 (1.673 эВ) является наиболее интенсивной. В спектрах поглощения проявляется также отрицательно заряженная вакансия, которая характеризуется полосой ND1 (3.150 эВ) [136, 148]. Расчёты показывают, что стабильными являются и другие зарядовые состояния  $V^+$ ,  $V^{2+}$  и  $V^{2-}$  [149].

В спектрах ЭПР одиночные вакансии проявляются в виде различных спектров: S1 (спектр относят к отрицательно заряженной вакансии  $V^-$  в основном состоянии), S1\* (спектр относят к отрицательно заряженной вакансии  $V^-$  в возбуждённом состоянии),  $V^0$  (спектр относят к нейтральной вакансии в фотовозбуждённом состоянии),

NIRIM3 (спектр приписывается положительно заряженной вакансии) [3]. Однако поскольку вакансионные дефекты часто служат акцептором электрона для других дефектов, после облучения алмаза электронами обычно наблюдается спектр ЭПР отрицательно заряженной вакансии S1 в виде одиночной линии с параметрами  $S=3/2$ ,  $g=2.0027$  [150, 151].

При отжиге алмаза при температуре  $700^\circ\text{C}$  вакансии становятся подвижными и образуют дефекты в форме дивакансий (рис. 22), которые были исследованы при помощи методов ЭПР и спектроскопии оптического поглощения [152]. Спектр ЭПР дивакансии характеризуется следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1$ ,  $g_1=2.0022$ ,  $g_2=2.0026$ ,  $g_3=2.0013$  и  $D_1=103$  МГц,  $D_2=206$  МГц,  $D_3=310$  МГц. Направления главных значений  $g$ - и  $D$ -тензора следующие:  $g_1 \parallel [90, 315]$ ,  $g_2 \parallel [141, 45]$ ,  $g_3 \parallel [51, 45]$  и  $D_1 \parallel [90, 315]$ ,  $D_2 \parallel [144, 45]$ ,  $D_3 \parallel [54, 45]$ , где  $\Theta$  – угол от  $[001]$  и  $\varphi$  – угол от  $[100]$  в плоскости  $(001)$ . Следует отметить, что вопрос о том, почему происходит искажение аксиальной симметрии дефекта относительно  $\langle 111 \rangle$  остаётся открытым. Также было установлено, что центр соответствует оптической системе TH5 (наиболее интенсивный пик с максимумом  $2.543$  эВ) в спектрах поглощения.



**Рис. 22.** Схематическая модель дивакансионного центра [152]

При повышении температуры отжига происходит отжиг дивакансии и образуются более сложные мультивакансионные дефекты [153, 154]. В результате последовательного поэтапного отжига при температурах  $600 - 1435^\circ\text{C}$  облученных электронами безазотных алмазов была выявлена серия парамагнитных центров со спином  $S=1$ : R5 ( $g_1=2.00205$ ,  $g_2=2.00265$ ,  $g_3=2.00275$ ,  $D_1=-18.90$  мТл,  $D_2=8.75$  мТл,

$D_3=10.15$  мТл); O1 ( $g_1=2.00212$ ,  $g_2=2.00273$ ,  $g_3=2.00299$ ,  $D_1=-7.40$  мТл,  $D_2=3.48$  мТл,  $D_3=3.92$  мТл); R6 ( $g_1=2.00212$ ,  $g_2=2.00273$ ,  $g_3=2.00299$ ,  $D_1=-4.32$  мТл,  $D_2=2.085$  мТл,  $D_3=2.235$  мТл); R10 ( $g_1=2.00212$ ,  $g_2=2.00269$ ,  $g_3=2.00295$ ,  $D_1=-2.71$  мТл,  $D_2=1.325$  мТл,  $D_3=1.385$  мТл); R11 ( $g_1\sim 2.00$ ,  $g_2=2.00278$ ,  $g_3=2.00301$ ,  $D_1=-1.82$  мТл,  $D_2=0.9$  мТл,  $D_3=0.92$  мТл); KUL11 ( $g_1\sim 2.00$ ,  $g_2=2.00279$ ,  $g_3=2.00298$ ,  $D_1=-1.27$  мТл,  $D_2=0.62$  мТл,  $D_3=0.65$  мТл). Данные центры характеризуются отсутствием СТС от примесных атомов, и исходя из низкой симметрии спектров для дефектов была предложена структура в виде вакансионных цепочек различной длины. Расчёты в приближении точечных диполей показали, что параметр тонкой структуры  $D$  центров соответствует длине трёх-, четырёх-, пяти-, шести-, семи- и восьмивакансионной цепочки, соответственно. Помимо данных цепочечных дефектов наблюдались также и другие парамагнитные дефекты, в том числе с симметрией относительно  $\langle 111 \rangle$ , которые могут быть отнесены к иным мультивакансионным комплексам.

Таким образом, было показано, что при отжиге вакансии объединяются с образованием дефектов с цепочечной структурой вплоть до восьмивакансионных цепочек. Также было предсказано образование различных низкосимметричных вакансионных агрегатов, однозначное определение структуры которых является сложной нетривиальной задачей.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе диссертации представлены изученные объекты исследования и описаны использованные методики эксперимента. Поскольку диссертация посвящена исследованию методом ЭПР парамагнитных центров в природных и синтетических алмазах, остановимся на рассмотрении метода ЭПР подробно.

### 2.1. Электронный парамагнитный резонанс

#### Общие сведения

Электронный парамагнитный резонанс – резонансное поглощение СВЧ энергии системой парамагнитных частиц, помещенных во внешнее магнитное поле. Парамагнитный резонанс был открыт Евгением Константиновичем Завойским в 1944 г.

Частица вещества называется парамагнитной при условии, что её суммарный магнитный момент не равен нулю. При отсутствии внешнего магнитного поля у парамагнитного вещества нет макроскопического магнитного момента, поскольку магнитные моменты парамагнитных частиц направлены хаотически друг относительно друга. При приложении внешнего магнитного поля магнитные моменты частиц выстраиваются по направлению поля, таким образом, парамагнетик приобретает макроскопический магнитный момент [155].

К парамагнитным системам относятся:

- свободные радикалы в твёрдой, жидкой и газовых фазах;
- некоторые точечные дефекты в твёрдых телах;
- бирадикалы;
- системы в триплетном состоянии;
- ионы многих переходных и редкоземельных металлов и т.д. [156].

#### Принципы ЭПР спектроскопии

Частица обладает постоянным магнитным моментом, если у неё есть ненулевой момент количества движения. Таким образом, магнитный момент частицы может быть обусловлен наличием орбитального момента электронов, собственного момента (спина) электронов, собственного момента (спина) ядер.

Иначе говоря, полный магнитный момент частицы складывается из магнитных моментов её электронных оболочек и ядер, т.е.  $\mu = \mu_J + \mu_I$ , где  $\mu$  – магнитный момент частицы,  $\mu_J$  – магнитный момент, порождаемый движением электронов,  $\mu_I$  – магнитный

момент, порождаемый ядерным спином. Следует отметить, что ядерный магнетизм существенно слабее электронного, и его вклад в энергию системы обычно учитывается в виде поправки в спин-гамильтониан.

Метод электронного парамагнитного резонанса основывается на эффекте Зеемана – явлении расщепления вырожденных по спиновому состоянию электронных уровней энергии парамагнитных центров в магнитном поле. Энергия магнитной частицы в магнитном поле в общем случае равна:

$$E = -\vec{\mu}\vec{H}, \quad (5)$$

где  $\mathbf{H}$  – напряженность магнитного поля. Известно, что если частица обладает моментом движения  $\mathbf{J}$ , тогда магнитный момент частицы равен  $\vec{\mu} = -\gamma_e \hbar \vec{J} = -g\mu_B \vec{J}$ , где  $\gamma_e$  – гиромагнитное отношение для электрона,  $g$  –  $g$ -фактор (характерный параметр парамагнитной частицы,  $g=2.0023$  для свободного электрона),  $\mu_B = e\hbar / 2mc = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ Эрг} / \text{Гс}$  – магнетон Бора. Тогда в магнитном поле  $\mathbf{H}$  возникает  $2J+1$  эквидистантных уровней энергий (в случае, если поле  $\mathbf{H}$  не способно нарушить спин-орбитальную связь):

$$E = g\mu_B H M_J, \quad (6)$$

где  $M_J$  – магнитное квантовое число  $J \geq M_J \geq -J$  [157].

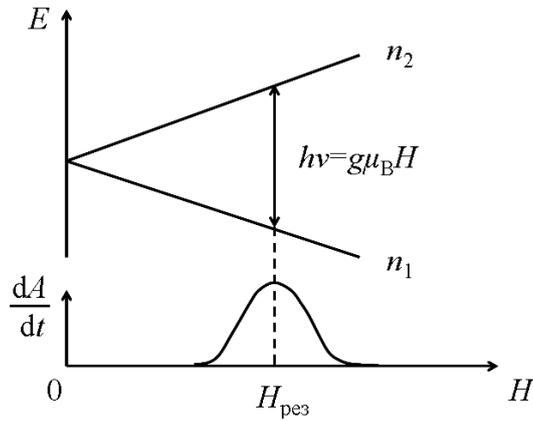
Рассмотрим вещество, состоящее из парамагнитных частиц, характеризующихся наличием одного неспаренного электрона. Пусть электрон не обладает орбитальным моментом ( $\mathbf{L}=0$ ). Как уже обсуждалось, во внешнем магнитном поле происходит расщепление электронного уровня вырожденного по спину (рис. 23). Энергия электронов с проекцией спина  $M_S=-1/2$  меньше, чем энергия электронов с проекцией  $M_S=+1/2$ . Разность между этими уровнями энергии:

$$\Delta E = g\mu_B H. \quad (7)$$

При включении внешнего магнитного поля происходит расщепление электронных энергетических уровней с перераспределением заселенности в соответствии со статистикой Больцмана, где отношение заселённости нижнего уровня  $n_1$  к заселённости верхнего уровня  $n_2$  определяется выражением:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{g\mu_B H}{kT}}, \quad (8)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура (К).



**Рис. 23.** Зеемановское расщепление электронных энергетических уровней в магнитном поле и резонансное поглощение энергии  $h\nu = \Delta E = g\mu_B H$

При обычно используемых в ЭПР полях  $H$  ( $\sim 10^4$  Гс)  $g\mu_B H/kT \ll 1$ . Поэтому можно разложить выражение (8) в степенной ряд. Учитывая только первый по малости член получим:

$$\frac{n_1}{n_2} = 1 + \frac{g\mu_B H}{kT}. \quad (9)$$

Из-за ненулевой разности населённости уровней с  $M_S = -1/2$  и  $M_S = +1/2$  возникает макроскопическая намагниченность вещества:

$$\vec{M} = \chi_0 \vec{H}, \quad (10)$$

где  $\vec{H}$  – напряженность магнитного поля,  $\chi_0$  – статическая парамагнитная восприимчивость:

$$\chi_0 = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2}{4kT}, \quad (11)$$

$N_0$  – полная концентрация парамагнитных центров. В общем случае для частиц со спином  $S$  магнитная восприимчивость равна:

$$\chi_0 = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT}. \quad (12)$$

Если к системе приложить дополнительное переменное электромагнитное поле  $\vec{H}_{\text{пере}} = \vec{H}_1 \cos(2\pi\nu t)$ , перпендикулярное направлению постоянного поля  $\vec{H}$ , то при приближении энергии квантов к резонансному значению:

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H, \quad (13)$$

с одинаковой вероятностью стимулируются переходы 1-2 (поглощение квантов с энергией  $h\nu$ ), и 2-1 – (излучение квантов с энергией  $h\nu$ ), как показано на рис. 23. При этом также происходят спонтанные переходы 1-2 и 2-1. После установления стационарного состояния получим, что:

$$n_1 - n_2 = \frac{n_0}{1 + 2P\tau_1}, \quad (14)$$

где  $P$  – вероятность перехода под действием переменного электромагнитного поля,  $n_0 = n_1 - n_2$  в отсутствие переменного электромагнитного поля,  $\tau_1$  – характерное время спонтанных переходов, называемое временем спин-решёточной релаксации. При  $n_1 > n_2$  преобладает поглощение переменного электромагнитного поля.

Таким образом, имеют место два противоположных процесса: выравнивание заселённостей магнитных уровней переменным полем и восстановление больцмановского распределения посредством релаксации спинового состояния вследствие взаимодействия с колебаниями решётки. Время спин решёточной релаксации  $\tau_1$  играет важную роль в формировании линии спектра ЭПР. При  $\tau_1 \approx 1/\nu$  ширина линии ЭПР  $\Delta H$  оказывается сравнимой с резонансным полем  $H_{рез}$ . При больших  $\tau_1 \rightarrow \infty$  даже малая мощность переменного электромагнитного поля приводит к насыщению спектра ЭПР (см. формулу (14)).

В общем случае магнитный момент, связанный с орбитальным движением электронов, складывается со спиновым моментом. Тогда  $g$ -фактор парамагнитной частицы определяется формулой Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (15)$$

При  $L=0$ ,  $J=S$  и  $g=2$ . С учётом релятивистских эффектов  $g=2.0023$ , как указывалось выше [158].

### **Спиновый гамильтониан**

При квантовомеханическом описании электронного парамагнитного резонанса рассматривают основное состояние системы, магнитные свойства которого описывают оператором энергии, называемым спиновым гамильтонианом  $H_{сп}$ . Полный гамильтониан системы записывают следующим образом:

$$H = H_0 + H_{сп}, \quad (16)$$

где  $H_0 = T + U$  является суммой кинетической и потенциальной энергии электронов парамагнитного центра в отсутствии внешнего магнитного поля и спин-орбитального взаимодействия. Спиновый гамильтониан  $H_{сп}$  является оператором, зависящим от полного момента количества движения  $J$ . Записывая спиновый гамильтониан, обычно ограничиваются следующими членами:

$$\begin{aligned}
H_{cn} &= H_3 + H_{cdd} + H_{мэя} + H_{квэя} + H_{зя} = \\
&= \mu_B \vec{J} \hat{g} \vec{H} + \vec{J} \hat{D} \vec{J} + \vec{J} \hat{A} \vec{I} + \vec{I} \hat{Q} \vec{I} - \mu_{BN} \vec{H} \hat{g}_N \vec{I},
\end{aligned} \tag{17}$$

где первый член  $H_3$  описывает зеемановское расщепление электронных уровней, второй член  $H_{сдд}$  – расщепление в нулевом поле для  $J > 1/2$  за счёт спинового диполь-дипольного взаимодействия, третий член  $H_{мэя}$  – взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов (в данном случае для одного ядра с ядерным спином  $I$ ), четвёртый член  $H_{квэя}$  – взаимодействие квадрупольного момента ядра с  $I > 1/2$  с градиентом электрического поля на ядре, пятый член  $H_{зя}$  – зеемановское расщепление ядерных уровней. В общем случае параметры  $\hat{g}$ ,  $\hat{D}$ ,  $\hat{A}$ ,  $\hat{Q}$  и  $\hat{g}_N$  являются тензорными величинами. В ЭПР в виду малости обычно пренебрегают химическими сдвигами и анизотропией химических сдвигов, используя  $g_N$  в виде константы.

Следует отметить, что в формулах (16-17) используется суммарный магнитный момент  $\mathbf{J}$ . Обычно системы рассматриваются в основном состоянии, для которых усреднённый по волновым функциям орбитальный магнитный момент  $\langle \mathbf{L} \rangle$  равен 0. Однако поправки второго порядка теории возмущений не равны нулю и могут давать существенный вклад в энергию уже для таких элементов, как азот, кислород и т.д., что существенно усложняет вид спин-гамильтониана, который необходимо рассматривать.

По порядку величины в (16), (17)  $H_0 \approx 10$  эВ,  $H_3 \approx 10^{-4}$  эВ (для  $H \approx 10^4$  Гс),  $H_{сдд} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  эВ,  $H_{мэя} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  эВ,  $H_{зя} \approx 10^{-7}$  эВ (для  $H \approx 10^4$  Гс). Таким образом, задача расчёта энергетических уровней парамагнитных центров обычно решается методом теории возмущений [158].

### Форма линий ЭПР

При рассмотрении магнитного резонанса в веществе вводится такое понятие, как макроскопическая намагничённость  $\mathbf{M}$ , которая в случае парамагнитного вещества подчиняется закону Кюри:

$$\vec{M} = \chi_0 \vec{H} = \frac{N \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT} \vec{H}. \tag{18}$$

Уравнение (18) описывает только стационарное состояние. Для описания временных эффектов в магнитном резонансе применяется классическое представление о движении макроскопического вектора намагничённости:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_e \vec{M} \times \vec{H}. \tag{19}$$

Знак минус соответствует движению электронного магнитного момента. Это уравнение описывает прецессию вектора  $\mathbf{M}$  относительно внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Однако оно не описывает движения к равновесному состоянию, в котором поперечные компоненты намагниченности равны 0, а продольная компонента намагниченности равна  $M_0 = \frac{N\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT} \vec{H}$ . Для описания движения к равновесному состоянию используют уравнения Блоха, в которых формально добавлены члены, описывающие экспоненциальную релаксацию:

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = -\omega M_y - \frac{M_x}{\tau_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \omega M_x - \frac{M_y}{\tau_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1} \end{cases} \quad (20)$$

где  $\omega$  – ларморовская частота,  $\omega = \gamma_e H$ .

Вводятся два параметра, описывающие процесс релаксации системы. Первый параметр  $\tau_1$  – время продольной спин-решёточной релаксации. Данный параметр характеризует процесс релаксации продольной (параллельно направлению внешнего магнитного поля по оси z) компоненты намагниченности  $M_z$ . Другой параметр  $\tau_2$  – время поперечной релаксации, то есть, компонент  $M_x$  и  $M_y$ . Релаксация поперечных компонент  $M_x$  и  $M_y$  определяется локальными магнитными полями, или другими словами спин-спиновым взаимодействием с другими магнитными частицами. Однако такая релаксация также зависит от спин-решёточного взаимодействия, так как при исчезновении поперечных компонент возможна передача энергии от электронных спинов кристаллической решётке.

При включении переменного магнитного поля  $\mathbf{H}_{\text{перем}}$  перпендикулярного  $\mathbf{H}$  происходит поглощение мощности магнитного поля:

$$\frac{dA}{dt} = -\vec{M} \frac{d\vec{H}_{\text{перем}}}{dt}, \quad (21)$$

откуда видно, что поглощаемая мощность переменного электромагнитного поля в ЭПР определяется только поперечными компонентами намагниченности. При этом линия поглощения имеет так называемую форму линии Лоренца:

$$\frac{dA}{dt} \propto \frac{1}{1 + \alpha(H - H_{рез})^2}, \quad (22)$$

где  $\alpha = \tau_2^2 g^2 \mu_B^2 / (1 + \gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)$ . Сигнал поглощения с лоренцевой формой линии называется однородно уширенным. Как видно, вследствие релаксационных процессов поглощение не имеет вид  $\delta$ -функции.

Хотя наблюдаемые линии ЭПР всегда однородно уширены, если величина однородного уширения мала, ширина линий спектра поглощения определяется неоднородным уширением. Неоднородное уширение может быть обусловлено неоднородным внешним магнитным полем, неоднородностью намагниченности в объёме образца, в частности, суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ – взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра соседнего атома). Неоднородное уширение характеризуется гауссовой формой линий поглощения. Экспериментальные спектры ЭПР обычно имеют смешанную форму – промежуточную между гауссовой и лоренцевой.

В металлах или сильно проводящих полупроводниках, когда толщина образца становится сравнима или больше глубины скин-слоя образца, линии ЭПР становятся асимметричными и приобретают характерную форму Дайсона. Величина искажения спектра зависит от скорости обмена энергией между спинами за счет спиновой диффузии [159].

### **Схема ЭПР-спектрометра**

В настоящее время существует непрерывная и импульсная схемы ЭПР экспериментов. В первом случае образец помещается во внешнее магнитное поле, при этом прикладывается непрерывное переменное излучение. Для регистрации резонанса изменяется величина внешнего магнитного поля при неизменной частоте переменного электромагнитного поля. Во втором случае магнитные моменты электронов возбуждаются короткими импульсами, при этом детектируется свободная релаксация магнитных моментов (в простейшем случае). В результате Фурье-преобразования этого сигнала получается спектр ЭПР образца.

Поскольку в данной работе большинство спектров было получено непрерывным методом, остановимся на структурной схеме классического спектрометра ЭПР более подробно. Ниже перечислены основные узлы спектрометра электронного парамагнитного резонанса:

- источник СВЧ излучения;

- СВЧ резонатор, в который помещается образец;
- магнит, создающий постоянное магнитное поле, в которое помещается образец;
- детектор для измерения поглощённой СВЧ энергии;
- система регистрации и записи.

Источником СВЧ колебаний является клистронный генератор или генератор основанный на диоде Ганна. Для передачи СВЧ излучения используются прямоугольные волноводы. Помимо волноводов в состав волноводного тракта входит и резонатор, который располагается между полюсами магнита в области однородного магнитного поля, энергия СВЧ излучения подводится к объемному резонатору. Исследуемый образец при этом помещается в центр резонатора, где напряженность СВЧ поля имеет максимальное значение.

В качестве источника внешнего магнитного поля используются электромагниты. При этом на медленно изменяющееся магнитное поле электромагнита накладывается высокочастотное магнитное поле, создаваемое с помощью дополнительной катушки, концы которой подключены к генератору высокой частоты. Применение высокочастотной модуляции магнитного поля позволяет при детектировании при помощи фильтрации выделить и усилить именно полезный сигнал. При этом при использовании высокочастотной модуляции записывается не зависимость поглощаемой образцом мощности от магнитного поля, а первая производная этой зависимости. Поглощение радиочастотного излучения образцом в момент резонанса регистрируется с помощью специального детекторного СВЧ диода [160].

## **2.2. Оборудование и методы исследования**

Спектры ИК поглощения кристаллов алмаза были сняты на ИК-фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Спектры были предоставлены с.н.с. Куприяновым И. Н. (ИГМ СО РАН).

Спектры фотолюминесценции снимались при 80К на спектрофотометре ДФС-24. Для возбуждения фотолюминесценции использовался диодный лазер с длиной волны 532 нм. Спектры были предоставлены н.с. Юрьевой О. П., к.ф.–м.н. Рахмановой М. И. (ИНХ СО РАН).

Облучение образцов рентгеном проводилось на рентгеновской установке с медным антикатодом (K $\alpha$ -линия соответствует 1.54 Å) при комнатной температуре.

Фото возбуждение в области УФ области спектра было выполнено с помощью ртутной лампы ДРШ-500М с фильтром пропускания 365 нм.

Облучение фосфорсодержащих алмазов электронным пучком осуществлялась на линейном ускорителе электронов: энергия электронов 3.5 МэВ, доза  $5 \times 10^{17}$  е/см<sup>2</sup>, облучение проводилось при комнатной температуре в инертной атмосфере. Облучение проводил к.т.н. Черноусов Ю. Д. (ИХКГ СО РАН).

Образцы отжигались в лабораторной электропечи SNOL 8.2/1100 (диапазон температур 50-1100°C) в инертной атмосфере.

Отжиг при высоких давлениях и температурах проводился на установке «БАРС» д.г.–м.н. Пальяновым Ю. Н. (ИГМ СО РАН).

В работе использовался ЭПР спектрометр Varian E-109. В качестве эталона для расчёта g-факторов использовались следующие вещества: ДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрил-гидразил) и  $Mn^{2+}$  в MgO. Данные, полученные на спектрометре, передавались на персональный компьютер в формате программ Bruker – WinEPR и Simfonia. Программа передачи данных была разработана к.х.н. Богуславским Е. Г. (ИНХ СО РАН).

Часть спектров ЭПР была снята на спектрометре Bruker Eleksys E580 при участии д.ф.–м.н. Федина М. В., к.ф.–м.н. Вебера С. Л. (МТЦ СО РАН).

Были использованы несколько пакетов программ для обработки и моделирования спектров ЭПР: программы Bruker WinEPR и Simfonia [161, 162], а также программный комплекс для Matlab – EasySpin [163]. Программа Simfonia позволяет моделировать спектры ЭПР порошков и растворов. С помощью комплекса EasySpin возможна визуализация и моделирование спектров ЭПР широкого класса образцов: как монокристаллов, так и неориентированных систем.

### **2.3. Объекты исследования**

Все образцы алмазов (более 100 штук) предоставлены лабораторией экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН под руководством д.г.–м.н. Пальянова Ю. Н.

#### **Алмазы, синтезированные в системе P–C**

Эксперименты по синтезу алмаза проведены при высоких давлениях и температурах на беспрессовом аппарате «разрезная сфера» («БАРС») [164]. Были изучены навески микрокристаллов алмаза, выращенных в P–C системе при температуре 1600°C, 1700°C и давлении 7.5 ГПа в течении 40 часов и отожженные при температу-

ре 2300°C при 7.5 ГПа в течении 10 минут. Кристаллы алмаза имеют размер 50-150 мкм. По данным энергодисперсионного анализа содержание примеси фосфора в алмазах составляет порядка 200 ppm.

Для получения проводимости *n*-типа в алмазе представляет интерес введение в структуру алмаза более высоких концентраций фосфора. При этом необходимо контролировать примесь азота, поскольку азот является акцептором электронов для фосфорсодержащих центров. Поэтому были синтезированы образцы в среде с высоким содержанием фосфора, в системе, в которую дополнительно в качестве геттера вводили алюминий. Ростовые эксперименты были проведены при давлении 6.3 ГПа и температуре 1600°C длительностью от 40 до 60 часов. В экспериментах получены кристаллы алмаза размером 50-150 мкм. По данным энергодисперсионного анализа содержание примеси фосфора в данных алмазах составляло около 1000 ppm.

В связи с малым размером кристаллов алмаза полученных в результате спонтанного синтеза в фосфор-углеродной среде для исследования их методом ЭПР использовалась навеска в несколько миллиграмм.

#### **Алмазы, синтезированные в карбонатной среде**

Алмазы были синтезированы на аппарате высокого давления «БАРС» в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  без катализаторов при давлении 6.3 ГПа в интервале температур 1400-1500°C. В экспериментах длительностью 40-60 часов получены алмазы размером 50-150 мкм, а также реализован рост кристаллов на натуральных и искусственных затравочных алмазах типа Па. В зависимости от кристаллографической ориентации граней затравочных кристаллов толщина выросшего слоя изменялась от 50 до 150 мкм. В связи с малым размером кристаллов алмаза спонтанного синтеза для их изучения методом ЭПР была использована навеска микрокристаллов алмаза.

#### **Алмазы, синтезированные в системе Mg–C**

Эксперименты по синтезу кристаллов алмаза проведены на аппарате высокого давления «БАРС». В качестве растворителя-катализатора использовался Mg-расплав, а в качестве источника углерода – графитовую ампулу. Дополнительно в ростовую среду вводились примесные элементы Si, Ge, В. Эксперименты проведены при давлении 7.5 ГПа в интервале температур 1700-1800°C. Время ростовых экспериментов составляло от десятков минут до нескольких часов. Размер полученных монокристаллов алмаза порядка одного миллиметра.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, легированных фосфором

#### 3.1.1. Введение

Поскольку у фосфора на один электрон на внешней электронной оболочке больше, чем у углерода, дефекты, связанные с вхождением фосфора в алмазную кристаллическую решётку, являются подходящими для их исследования методом ЭПР. Данный метод обладает рядом преимуществ, поскольку он является неразрушающим, высокочувствительным и позволяет получить уникальную информацию о структуре дефекта. Как уже было описано в главе «Литературный обзор», к настоящему моменту было опубликовано множество работ, в которых методом ЭПР исследованы кристаллы алмаза, допированные фосфором, причём как методом ионной имплантации, так и в процессе синтеза. Одной из важнейших работ является работа [124], где методом ЭПР в порошкообразном образце синтетического алмаза, выращенного с добавками фосфора, был обнаружен центр MA1, имеющий структуру одиночного замещающего атома фосфора. Позднее было установлено, что легирование алмаза фосфором приводит к появлению *n*-типа проводимости, и в проводящих допированных фосфором алмазах 90% фосфора находится в замещающем положении [119].

В работе [126] при исследовании монокристалла алмаза, выращенного в фосфорсодержащей среде, был обнаружен сложный спектр ЭПР, который авторы отнесли к проявлению сверхтонкой структурой от ядер фосфора и азота (центр NIRIM8).

Подробные исследования взаимодействия азотной и фосфорной примесей были проведены в серии работ [128, 129, 165, 166]. Было установлено, что непосредственно после синтеза при температуре 1600°C (7 ГПа) в кристаллах алмаза наблюдались спектры ЭПР замещающего азота (P1-центр) и замещающего фосфора (MA1-центр). Последовательный отжиг при температурах 1800°C и 2000°C и давлении 7 ГПа в течение 2-х часов приводит к тому, что примесный азот диффундирует к фосфорному дефекту, образуя фосфорно-азотные пары, разделенные двумя и одним углеродными атомами и тесные фосфорно-азотные пары. Во всех вышеперечисленных центрах фосфор и азот занимают замещающее положение. Вместе с тем, атом фосфора имеет большой атомарный радиус и в замещающем положении создает вокруг дефекта

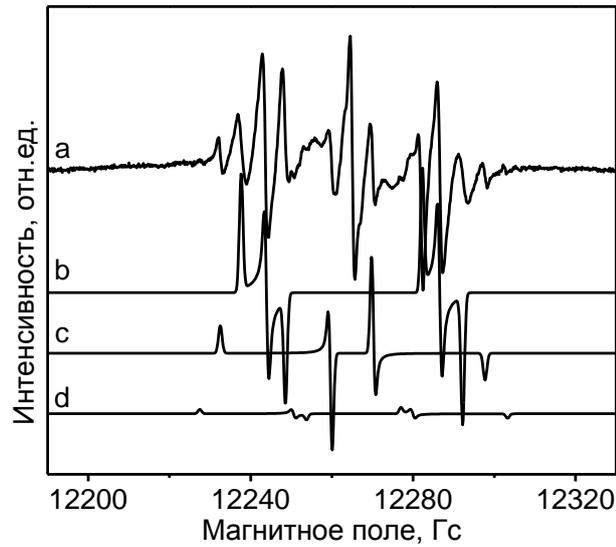
сильное напряжение. Обычно для случая вхождения в замещающее положение примесных атомов с большим атомарным радиусом напряжение вокруг дефекта снимается при отжиге за счет смещения одного из ближайших атомов в междоузельное положение. Промежуточные отжики показали, что тетраэдрическое окружение вокруг атома фосфора сохраняется вплоть до 2000°C. На последнем этапе отжига кристаллы алмаза отжигались при 2300°C и давлении 7 ГПа в течение 10 минут. После отжига при 2300°C в исследуемых алмазах уже не наблюдались спектры ЭПР замещающего азота (P1-центр), замещающего фосфора (MA1-центр) и азотно-фосфорных центров NP1 – NP3, а регистрировались два парамагнитных центра NP4, NP5 с  $S=1/2$  и СТС от одного атома фосфор. Было предположено, что центры имеют структуру двойной полувакансии с примесным атомом фосфора. Центры NP4 и NP5 отличаются положением атома азота в структуре дефекта [128, 129].

Таким образом, хотя в настоящее время уже создаются различные экспериментальные полупроводниковые устройства на основе алмаза, как видно существует множество нюансов, касающихся дефектообразования с участием примесных атомов фосфора. Для успешной реализации и создания полупроводниковых устройств, с одной стороны, необходимы дальнейшие исследования как термической, так и радиационной стойкости легированного фосфором алмаза. С другой стороны, в результате теоретических [128, 129] и экспериментальных [167] исследований было установлено, что примесный азот препятствует формированию *n*-типа проводимости в легированном фосфором алмазе, таким образом, представляет интерес получение и исследование именно безазотных алмазов, сильно легированных фосфором.

### **3.1.2. Влияние облучения и отжига на фосфорсодержащие центры в алмазе**

В данной диссертации была продолжена серия исследовательских работ, посвященных изучению фосфорсодержащих дефектов в алмазе. Как уже было показано, после отжига при 2300°C в алмазах наблюдаются два парамагнитных центра NP4, NP5 [129] с  $S=1/2$  и СТС от одного фосфора. Причем спектр ЭПР от NP5 центра появляется после облучения кристаллов рентгеном. В данной работе было установлено, что одновременно с центром NP5 при облучении рентгеном наблюдается появление более слабого спектра ЭПР центра NP6 с  $S=1/2$ , *g*-тензором:  $g_1=2.0009(1)$ ,  $g_2=g_3=2.0008(1)$  и СТС от одного атома фосфора:  $A(P)_1=75.9(1)$  Гс,  $A(P)_2=29.4(1)$  Гс,

$A(P)_3=23.3(1)$  Гс [168, 169, 170, 171]. ЭПР спектры центров NP4 – NP6 приведены на рис. 24.



**Рис. 24.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе P–C, после отжига при температуре 2300°C (температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра NP4. в) Моделированный спектр центра NP5. д) Моделированный спектр центра NP6

Рассчитаем значение спиновой плотности на атоме фосфора для центра NP6, рассматривая сверхтонкую структуру атома фосфора  $^{31}\text{P}$ . Пусть неспаренный электрон занимает орбиталь, построенную из атомных орбиталей атома с ненулевым ядерным спином:

$$\psi = c_s \psi_s + c_p \psi_p + \dots, \quad (23)$$

где  $\psi_s$  и  $\psi_p$  – атомные s- и p-орбитали. Пренебрежём вкладом в сверхтонкое расщепление всех электронов, кроме находящихся на s- и p-орбиталях. Если в свободном атоме величина изотропного сверхтонкого расщепления вследствие взаимодействия ядра с s-электроном равна  $A_{iso}^*$ , а наблюдается изотропное сверхтонкое расщепление  $A_{iso}$ , то вероятность пребывания электрона на s-орбитали атома с магнитным ядром равна:

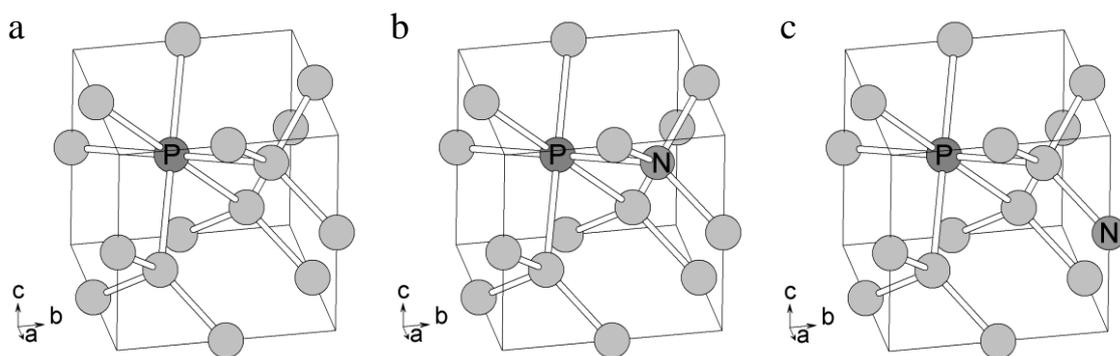
$$c_s^2 = A_{iso} / A_{iso}^*. \quad (24)$$

Аналогично вероятность нахождения электрона на p-орбиталях атома с магнитным ядром определяется отношением:

$$c_p^2 = A_{aniso} / A_{aniso}^*. \quad (25)$$

Таким образом:  $A_{\text{iso}}=(2A_{\perp}+A_{\parallel})/3\sim 43$  Гс,  $A_{\text{aniso}}=(A_{\parallel}-A_{\perp})/3\sim 16$  Гс,  $A_{\text{iso}}^*=4748$  Гс,  $A_{\text{aniso}}^*=131$  Гс [172]. Полная спиновая плотность (в соответствии с выражениями (23–25))  $\sim 13\%$ , при этом доминирующим является вклад волновой функции р-орбитали. Большой вклад волновой функции р-орбитали определяет плоское строение фосфорсодержащего дефекта NP6.

Можно предположить, что появление трех новых центров NP4, NP5, NP6 генетически связано с исходными азотно-фосфорными центрами NP1, NP2 и NP3. При переходе из тетраэдрической координации в октаэдрическую для тесной азотно-фосфорной пары (NP3-центр) в междоузельное положение переходит атом азота. Для случаев NP1 и NP2 центров примесный азот находится в третьей и второй координационной сфере. Это косвенно подтверждается тем, что для центра NP4 пять электронов фосфора в окружении шести углеродов октаэдрической конфигурации образуют пять связей с пятью углеродами, а неспаренный электрон на шестом углероде определяет парамагнетизм центра. В случае центров NP5 и NP6 из-за наличия атома азота во второй и в третьей координационной сфере происходит перенос электрона с атома азота на оборванную связь углерода, делая эти центры диамагнитными. Но при рентгеновском возбуждении происходит захват электрона на ловушки, переводя эти два центра в парамагнитное состояние. Структуры центров NP4, NP5 и NP6 приведены на рис. 25.



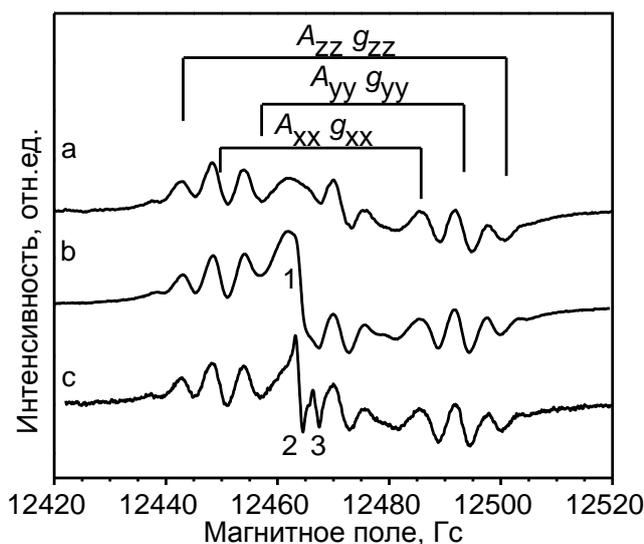
**Рис. 25.** Предполагаемые структуры фосфорсодержащих центров. а) NP4. б) NP5. в) NP6

Особый интерес представляет исследование взаимодействия радиационных дефектов с фосфорными. С одной стороны, можно ожидать образования новых примесно-радиационных дефектов. С другой стороны, вакансии обычно являются акцепторами электронов, таким образом, образование вакансионных дефектов в результате



заряда на вакансию (рис. 27). Интенсивность спектра NP1 в результате облучения электронами не изменяется. В структуру NP1 центра входят два атома пятой группы, его спиновое состояние с  $S=1/2$  обусловлено положительно заряженным состоянием центра. Акцептором электрона для данного центра может являться замещающий азот P1. Таким образом, NP1-центр не участвует в процессе переноса электрона. Последующий отжиг при температуре подвижности вакансии  $700^{\circ}\text{C}$  приводит к исчезновению спектра вакансионного центра и восстановлению относительной интенсивности спектров ЭПР P1, MA1, NP1.

Облучение отожжённых при температуре  $2300^{\circ}\text{C}$  микрокристаллов алмаза, содержащих центры NP4, NP5 и NP6, приводит к появлению в спектрах ЭПР широкой линии с  $g\sim 2.0020$ , являющейся сверткой нескольких линий (рис. 28b, спектр 1). При отжиге  $500^{\circ}\text{C}$  спектр ЭПР от радиационных центров разрешается и представляет две узкие линии с  $g$ -факторами  $g_1=2.0021(1)$  и  $g_2=2.0016(1)$  (рис. 28c, спектры 2 и 3 соответственно).

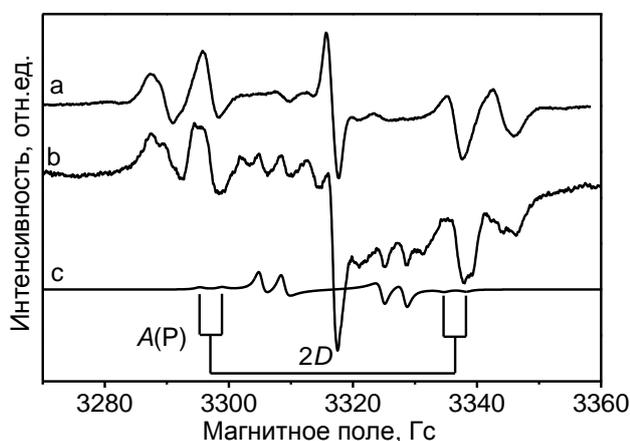


**Рис. 28.** Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе P–C, после отжига при температуре  $2300^{\circ}\text{C}$  (температура записи спектров  $300\text{K}$ ). а) До облучения. Отмечен спектр дефекта NP4. б) После облучения электронами с энергией  $3.5\text{ МэВ}$  и дозой  $5 \times 10^{17}\text{ е/см}^2$ .  
 в) После отжига при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 2-х часов

Такое поведение для радиационных дефектов связывается с тем, что структура образующихся вакансионных дефектов слегка искажена атомами междоузельного углерода, расположенными вблизи дефектов. Отжиг при  $500^{\circ}\text{C}$  не активизирует диффузию вакансий. Но при этой температуре часть атомов междоузельного углерода взаи-

модельствует с вакансиями, а остальные, двигаясь по решетке, образуют различные междоузельные структуры. Обе линии 2 и 3 обусловлены проявлением отрицательно заряженной вакансии, однако поскольку образец является порошкообразным, велика доля приповерхностных центров, для которых происходит искажение кристаллической структуры и как следствие изменение параметров спин-гамильтониана. Проведённые вычисления по теории функционала плотности показали, что вакансии на поверхности алмаза являются стабильными, более того, они могут находиться в различных зарядовых состояниях [173].

Отжиг микрокристаллов при  $700^{\circ}\text{C}$  приводит к исчезновению в спектрах ЭПР этих двух линий и появляется новый спектр в виде двух дублетов, симметрично расположенных относительно центральной линии в исходном спектре (рис. 29).



**Рис. 29.** Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе P–C, после отжига при температуре  $2300^{\circ}\text{C}$  (температура записи спектров  $300\text{K}$ ).

- а) До облучения электронами. б) После облучения электронами и отжига при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 2-х часов. в) Моделированный спектр центра NP7 с электронным спином  $S=1$ .

Форма линий для этого спектра характерна для перпендикулярной компоненты анизотропного спектра порошкообразного образца. Происхождение такого спектра можно объяснить либо анизотропной СТС от двух атомов фосфора, либо центром с  $S=1$  и СТС от одного атома фосфора. Первое предположение маловероятно в силу того, что при температуре отжига  $700^{\circ}\text{C}$  примесные атомы фосфора не в состоянии преодолеть энергетические барьеры для образования пары атомов фосфора. Более вероятно взаимодействие вакансионных дефектов с фосфорными центрами. Тем более, что при температурах отжига  $700^{\circ}\text{C}$  образуются и подвижны двух- и трехвакансион-

ные цепочки. Моделирование спектра ЭПР для случая центра с  $S=1$  показало, что он хорошо описывается спин-гамильтонианом:

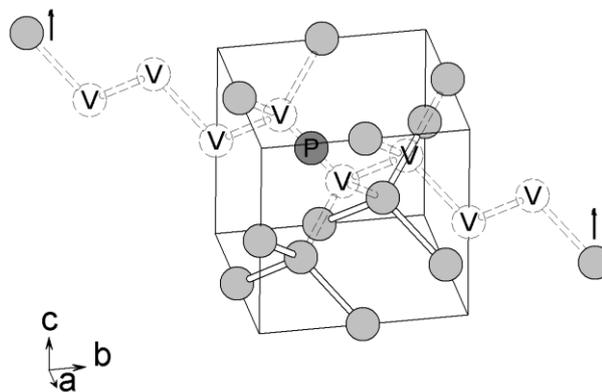
$$H = g\beta HS + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + ASI, \quad (26)$$

где  $S=1$ ,  $g=2.0012(1)$ ,  $D=19.7(1)$  Гс и  $A(P)=3.6(1)$  Гс.

Рассматривая параметр тонкой структуры  $D$  в рамках приближения точечных диполей [174]:

$$D = \frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 \frac{1}{r^3}, \quad (27)$$

получено расстояние между парамагнитными фрагментами  $r=11(2)$  Å. Это расстояние соответствует длине восьмивакансионной цепочки 11.3 Å. Чисто вакансионную цепочку такой длины из одиночных вакансий получить при такой температуре отжига невозможно. Более вероятно, что фосфорсодержащий дефект со структурой двойной полувакансии либо захватывает два трехвакансионных дефекта, либо такая цепочка образуется последовательным присоединением вакансий. В результате образуется дефект со структурой, представленной на рис. 30.



**Рис. 30.** Структура фосфорсодержащего центра NP7

Парамагнетизм такого центра определяется неспаренными электронами на углеродах на концах такой цепочки (рассчитанная спиновая плотность на атоме фосфора составляет 0.1%), а параметр тонкой структуры – диполь-дипольным взаимодействием между ними. Эти данные подтверждают, что образующиеся фосфорсодержащие центры на этапе отжига кристаллов при 2300°C имеют структуру двойной полувакансии, в центре которой находится атом фосфора. Следует отметить также, что все

фосфорсодержащие центры в исследуемых кристаллах имеют  $g$ -фактора меньше, чем азотные парамагнитные центры. Другой особенностью исследуемого центра, как и всех азотно-фосфорных центров, является его электронное состояние. Так для азотно-фосфорных центров NP1 – NP3 при наличии в структуре дефектов атомов азота и фосфора, замещающих углерод, должно быть два неспаренных электрона, что должно повлечь образование состояний либо с  $S=1$ , либо с  $S=0$ . Экспериментально для этих центров наблюдаются электронные состояния с  $S=1/2$ . Аналогичная ситуация и для центра NP7, в структуре которого реализуются три фрагмента с электронным спином  $S=1/2$ : две оборванные связи на атомах углерода на концах вакансионной цепочки и неспаренный электрон на атоме фосфора. Для центров NP1 – NP3, как было выяснено, акцептором электрона может являться примесный азот. Для микрокристаллов алмаза, отожженных при температуре 2300°C, как правило, примесный азот уже находится в агрегатных состояниях в виде А- и В-центров [23]. В этом случае исключается возможность образования отрицательно заряженного состояния примесного азота. С другой стороны, в этих микрокристаллах существуют ловушки электронов, позволяющие обратимо переводить центры NP5 и NP6 из диамагнитного в парамагнитное состояние с  $S=1/2$  при отжиге и фотовозбуждении. При этом сами ловушки электронов не проявляются в спектрах ЭПР. Возможно, это связано с дефектами поверхности микрокристаллов.

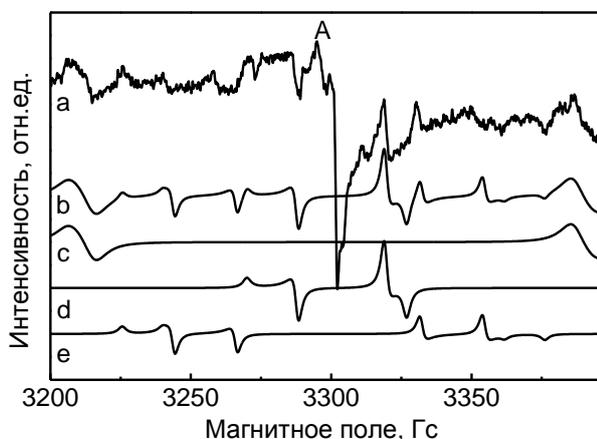
### 3.1.3. Исследование безазотных алмазов, сильно легированных фосфором

В спектрах ЭПР образцов, синтезированных в среде с высоким содержанием фосфора в присутствии алюминия в качестве геттера азота, спектры ЭПР при комнатной температуре не проявляются в связи с низкой концентрацией парамагнитных центров и низким отношением сигнал-шум.

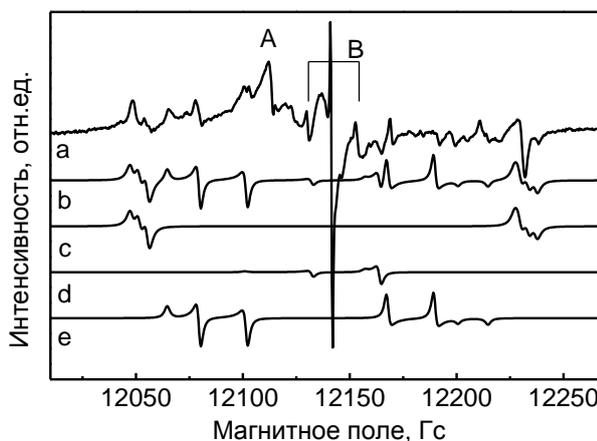
Однако при температуре 77К в спектрах ЭПР навески исследуемых микрокристаллов наблюдается спектр азотно-фосфорной пары NP3 и два новых спектра NP8 и NP9 [175, 176]. Спектры ЭПР образца в X- и Q-диапазонах частот приведены на рис. 31 и 32. Моделирование спектра NP8 показало, что он описывается спин-гамильтонианом:

$$H = \beta \vec{S} \hat{g} \vec{H} + \vec{S} \hat{A} \vec{I} , \quad (28)$$

с параметрами:  $g_{xx}=g_{yy}=2.0016(1)$ ,  $g_{zz}=2.0048(1)$ ,  $A_{xx}=A_{yy}=31.5(5)$  Гс и  $A_{zz}=56.3(5)$  Гс, при  $S=1/2$  и  $I=1/2$ . В исследуемых кристаллах примесью с ядерным моментом  $I=1/2$  и естественной распространенностью 100% является фосфор.



**Рис. 31.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе с высоким содержанием фосфора (X-диапазон частот, температура записи спектра 77К). б) Сумма моделированных спектров NP3, NP8 и NP9. в) Моделированный спектр NP3. д) Моделированный спектр NP8. е) Моделированный спектр NP9



**Рис. 32.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе с высоким содержанием фосфора (Q-диапазон частот, температура записи спектра 77К). б) Сумма моделированных спектров NP3, NP8 и NP9. в) Моделированный спектр NP3. д) Моделированный спектр NP8. е) Моделированный спектр NP9

Сложная структура спектра NP9, как было предположено, обусловлена СТС от двух неэквивалентных атомов фосфора. Действительно, моделирование спектра ЭПР NP9 показало, что его можно описать спин-гамильтонианом:

$$H = \beta \vec{S} \hat{g} \vec{H} + \sum_{i=1,2} \vec{S} \hat{A}_i \vec{I}_i, \quad (29)$$

с параметрами:  $g_{xx}=g_{yy}=2.0038(1)$ ,  $g_{zz}=2.0030(1)$ ,  $A(P_1)_{xx}=A(P_1)_{yy}=88(1)$  Гс,  $A(P_1)_{zz}=136(1)$  Гс и  $A(P_2)_{xx}=A(P_2)_{yy}=22(1)$  Гс,  $A(P_2)_{zz}=14(1)$  Гс, при  $S=1/2$ ,  $I_1=1/2$  и  $I_2=1/2$ . Предполагается, что атомы с ядерным спином  $1/2$  – это атомы фосфора.

Дополнительная линия, обозначенная на рис. 31 и 32 как А, имеет неизвестное происхождение и характеризуется  $g$ -фактором  $g=2.0073(1)$ . Центральная узкая линия с  $g$ -фактором  $g=2.0025(1)$  наблюдалась и в предыдущих исследованиях алмазов, легированных фосфором [128], её природа до сих пор неизвестна.

В спектре ЭПР в Q-диапазоне частот наблюдается дублет с расщеплением 23(1) Гс (дублет обозначен как В на рис. 32). Хотя дублет с таким расщеплением является характерной чертой спектров МА1, NP1 и NP2, в данном случае он может относиться к МА1-центру, поскольку спектры NP1 и NP2 характеризуются наличием дополнительных линий, которые, однако, не наблюдаются в экспериментальных спектрах ЭПР. Следует отметить, что дублет с соответствующим расщеплением 23(1) Гс не был разрешён в спектре, полученном в X-диапазоне частот.

Центры P1, МА1, NP1, NP2 и NP3 ранее наблюдались в алмазах с высоким содержанием примесного азота, сопоставимым с содержанием фосфора. В данном случае, в ростовую среду в качестве геттера азота был добавлен алюминий. Длительное время ростовых экспериментов (40-60 часов) и высокая концентрация фосфора в ростовой среде приводит к тому, что происходит формирование как тесной азотно-фосфорной пары (NP3-центра), так и чисто фосфорных центров МА1, NP8 и NP9. Таким образом, можно предположить, что центры NP8 и NP9 образуются в результате агрегации примесных атомов фосфора и имеют сложную структуру.

Если для центра NP8 наблюдается СТС от одного атома фосфора и парамагнетизм определяется пятым электроном на внешней оболочке, определяя электронное состояние с  $S=1/2$ , то для центра NP9 имеется два элемента пятой группы, однако электронное состояние с  $S=1/2$  означает, что этот центр находится в ионизованном состоянии.

Спектр NP8 удалось описать в предположении аксиальной симметрии, спектр характеризуется СТС от одного атома фосфора, однако параметры спин-гамильтониана отличаются от параметров спин-гамильтониана замещающего атома фосфора (МА1-центра). Параметры СТС для атома фосфора центра NP8 близки к параметрам СТС для атома фосфора центра NP4. Таким образом, можно предположить, что центр NP8 характеризуется наличием базового фрагмента – атома фосфора

в структуре двойной полувакансии. Вероятно, что в структуре центра NP8 содержится либо еще один атом фосфора, либо другой структурный фрагмент дефекта.

Спектр NP9 также удалось описать в предположении об аксиальной симметрии, он характеризуется СТС от двух атомов фосфора. Предполагая, что атомы фосфора, так же как и атомы азота, могут образовывать различные комплексы, было проведено сравнение параметров спин-гамильтониана центра NP9 и параметров спин-гамильтониана различных азотных центров. Единственным центром, который обладает подобными параметрами, является центр W7, у которого параметры СТС для атомов азота примерно в 3 раза меньше, чем параметры СТС для атомов фосфора центра NP9 ( $g=2.0023$ ,  $A(N_1)_{xx}=A(N_1)_{yy}=30.7$  Гс и  $A(N_1)_{zz}=43.4$  Гс с осью симметрии  $\langle 111 \rangle$ ,  $A(N_2)_{xx}=4.85$  Гс,  $A(N_2)_{yy}=5.72$  Гс и  $A(N_2)_{zz}=5.00$  Гс, низкая симметрия [177]). Центр W7 имеет структуру из двух атомов азота, которые вследствие дислокационного переноса разделены двумя атомами углерода. Можно предположить, что центр NP9 имеет аналогичную структуру (рис. 33), при этом ясно, что спиновая плотность на атомах фосфора может быть ниже, чем спиновая плотность на атомах азота, ввиду того, что сродство к электрону у азота больше. Однако механизм образования фосфорного дефекта с такой структурой остаётся неясным.

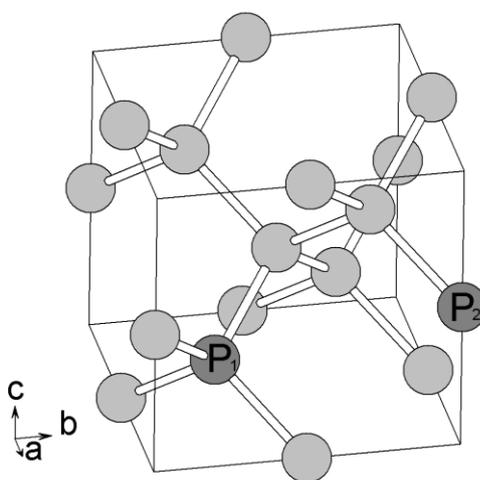
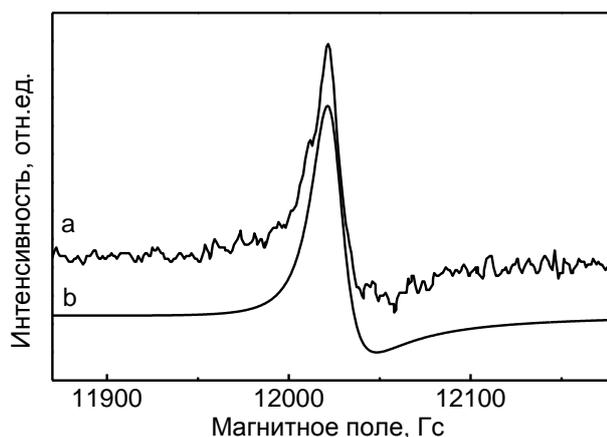


Рис. 33. Предполагаемая структура центра NP9

Расчет спиновой плотности для атома фосфора центра NP8 ( $A_{iso}=(2A_{\perp}+A_{\parallel})/3\sim 40$  Гс,  $A_{aniso}=(A_{\parallel}-A_{\perp})/3\sim 8$  Гс,  $A_{iso}^*=4748$  Гс,  $A_{aniso}^*=131$  Гс [172]) показывает, что на атоме фосфора локализовано  $\sim 7\%$  спиновой плотности (согласно формулам (23-25)), причём основным вкладом является вклад р-волновой функции, что

обуславливает плоскую структуру структурного фрагмента. Рассматривая парамагнитный центр NP9, получим, что для одного из атомов фосфора изотропная часть СТВ и анизотропная имеют разные знаки. Это связано с тем, что изотропная часть константы СТС описывается сферической функцией, а знак анизотропной части СТВ обусловлен поляризацией электронной оболочки.



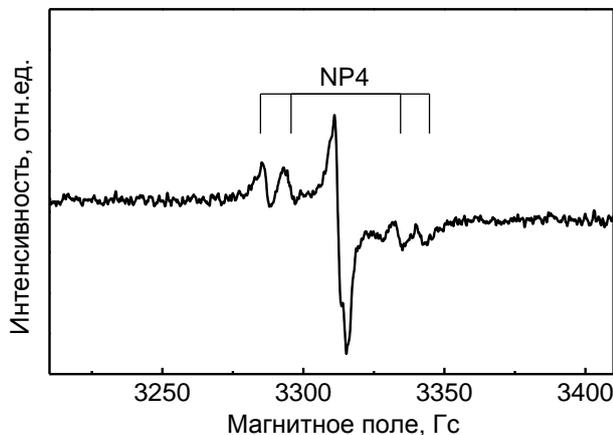
**Рис. 34.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе с высоким содержанием фосфора (Q-диапазон частот, температура записи спектра 40К).  
 б) Моделированная линия Дайсона

При понижении температуры до 40К спектры ЭПР NP3, NP8 и NP9 насыщаются и исчезают, появляется новый спектр ЭПР с формой линии Дайсона. На рис. 34 приведен спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, легированных фосфором, записанный при температуре 40К в Q-диапазоне частот. Моделирование показало, что форма линии соответствует случаю аномального скин-эффекта (длина свободного пробега электронов превосходит толщину скин-слоя). Случай аномального скин-эффекта характерен для проводящих материалов при низкой температуре. Для описания формы линии ЭПР в этом случае используется следующее выражение [159, 178, 179, 180]:

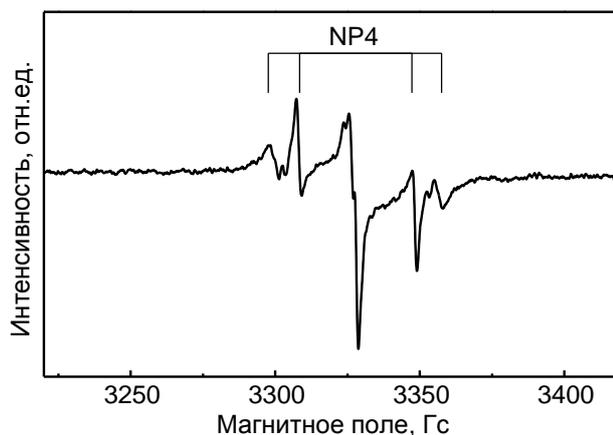
$$\frac{dP}{dH} = C \cdot \left\{ \frac{B^2 - A^2}{2} \cdot \frac{\left[ 2 + (1+x^2)^{\frac{1}{2}} \right] \left[ (1+x^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}}{(1+x^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot \text{sgn}(x) + AB \cdot \frac{\left[ (1+x^2)^{\frac{1}{2}} - 2 \right] \left[ (1+x^2)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}}}{(1+x^2)^{\frac{3}{2}}} \right\}, (30)$$

где  $C = -\frac{1}{16\pi} H_1^2 \gamma T_2 A \omega_0 \chi_0 c^2 (6T_2 \tau)^{\frac{1}{2}}$ ,  $x = (\omega - \omega_0) T_2$ ,  $Z = A + iB$  - поверхностное сопротивление,  $c$  - скорость света,  $\tau$  - время релаксации электронов проводимости. В нашем

случае полученные параметры равны  $g=2.00(1)$ , время спин-решёточной релаксации  $T_2=2.6(1)\cdot 10^{-8}$  с,  $B/A=1.70(5)$ . Таким образом, мы находимся вблизи предела аномального скин-эффекта,  $\frac{B}{A} = \sqrt{3}$ , длина свободного пробега  $l \rightarrow \infty$  [181].



**Рис. 35.** Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе с высоким содержанием фосфора, после отжига при температуре 2000°C (X-диапазон частот, температура записи спектра 300К). Отмечен спектр NP4



**Рис. 36.** Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе с высоким содержанием фосфора, после отжига при температуре 2000°C (X-диапазон частот, температура записи спектра 77К). Отмечен спектр NP4

Из регистрации спектра ЭПР с формой линии Дайсона при температуре 40К можно сделать вывод о том, что в исследуемых микрокристаллах алмаза имеет место разная концентрация примеси фосфора. В ряде микрокристаллов еще наблюдаются азотно-фосфорные дефекты. В других мы видим образование чисто фосфорных центров. В микрокристаллах с очень высокой концентрацией примесного фосфора, концентрация электронов проводимости достаточна для того, чтобы её можно было зарегистрировать методом ЭПР при температуре 40К. Если бы наблюдаемые центры

MA1, NP3, NP8 и NP9 были в микрокристаллах с очень высокой локальной концентрацией фосфора, то нам не удалось бы их зарегистрировать из-за сильного обменного взаимодействия и короткого времени релаксации  $T_2$ .

Последующий отжиг при температуре 2000°C приводит к исчезновению спектров MA1, NP3, NP8 и NP9. В спектрах ЭПР отожжённых алмазов наблюдается спектр NP4 (рис. 35 и 36). Таким образом, при высокой температуре действительно происходит трансформация фосфорных центров с преобразованием тетраэдрической конфигурации вокруг атома фосфора на октаэдрическую.

### 3.1.4. Выводы

Проведенные исследования позволили обнаружить новый фосфорсодержащий центр NP6. Особенность его формирования позволяет предположить, что он, как и центр NP5, содержит в ближайшем окружении атом азота.

Было показано, что фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 являются эффективными центрами захвата вакансий. После отжига облученных электронами кристаллов алмаза при 700°C образуется новый парамагнитный центр NP7 со структурой восьмивакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора в двойной полувакансии. Такой центр может образоваться как при последовательном присоединении одиночных вакансий, так и двух-, трехвакансионных цепочек симметрично расположенных относительно исходного фосфорного центра.

Было установлено, что в результате синтеза в системе P–C с высоким содержанием фосфора с добавлением Al в качестве геттера азота образуются микрокристаллы алмаза, характеризующиеся проявлением фосфорных парамагнитных центров NP8 и NP9 со сложной структурой. При понижении температуры записи спектра до 40K появляется спектр ЭПР электронов проводимости в виде линии Дайсона.

Отжиг выращенных кристаллов алмаза при температуре 2000°C приводит к исчезновению ранее наблюдаемых фосфорных парамагнитных центров MA1, NP3, NP8, NP9 и появлению спектра NP4. Этот факт подтверждает гипотезу о том, что при высокотемпературном отжиге имеет место формирование фосфорного дефекта со структурой атом фосфора в двойной полувакансии.

## 3.2. Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, синтезированных в карбонатной среде

### 3.2.1. Введение

Различными спектральными методами в природных и синтетических алмазах было обнаружено множество разнообразных примесных элементов. В основном эти элементы были обнаружены в приповерхностной области кристаллов, а также в составе включений. Одним из элементов, который представляет особый интерес, является кислород, поскольку для целого ряда кристаллов обнаружено высокое содержание этого элемента. Однако кислород невозможно распознать методом ЭПР по проявлению сверхтонкого взаимодействия, поскольку единственным стабильным изотопом с магнитным ядром является  $^{17}\text{O}$  с ядерным спином  $I=5/2$  и естественным содержанием 0.038%.

Ранее предполагалось, что центры N3 и ОК1, встречающиеся в натуральных алмазах типа Ib, обусловлены атомами кислорода [90, 91]. Однако прямых доказательств вхождения кислорода в структуру этих дефектов не было найдено. Более поздние исследования [92, 93, 95] показали, что в структуру данных центров входит атом титана.

Для исследования вхождения кислорода в алмазную кристаллическую решётку было решено использовать такой метод, как ионная имплантация. Имплантация образцов природных алмазов кислородом и последующий отжиг при температуре выше 1500°C приводят к возникновению нескольких центров в спектрах катодolumинесценции. Интенсивность новых спектров люминесценции растёт при повторном облучении электронами и отжиге, таким образом, было предположено, что радиационные дефекты взаимодействуют с кислородными примесными дефектами, переводя примесь кислорода в оптически активную форму дефектов [182].

Были проведены эксперименты по ионной имплантации кристаллов алмаза изотопом  $^{17}\text{O}$  с последующим отжигом. В результате двухчасового отжига при температуре 1150°C в спектрах ЭПР проявляется новый парамагнитный центр со СТС от одного атома кислорода со следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1/2$ ,  $g=2.0023$ ,  $A_1=-85$  Гс,  $A_2=A_3=-74$  Гс. К сожалению, в работе [154] удалось проанализи-

ровать только спектры порошкообразных образцов, таким образом, структура центра не была тщательно исследована.

Кроме того, в результате ионной имплантации кислородом удалось получить проводимость *n*-типа в алмазе [183]. Было установлено, кислород формирует дефекты с уровнем 0.32 эВ до дна зоны проводимости.

Теоретические расчеты показывают возможность существования кислородных дефектов в алмазной кристаллической решётке в виде замещающего атома кислорода [184], а также пары атомов – кислород-азот в соседних узлах кристаллической решётки [185]. Недавно было измерено содержание кислорода и азота в серии природных и синтетических алмазов при помощи метода масс-спектропии вторичных ионов. Было показано, что содержание кислорода положительно коррелирует с содержанием азота в широком-диапазоне концентраций. Авторы предполагают, что данная взаимосвязь может говорить о вхождении примесного кислорода в алмазную кристаллическую решетку, хотя в некоторых случаях кислород также может содержаться и в микровключениях [186].

Таким образом, проблема вхождения кислорода в алмазную кристаллическую решётку до сих пор остаётся открытой. В последние годы активно исследуются процессы кристаллизации алмаза в окисленных средах, включая карбонатные и карбонат-флюидные системы при НРНТ условиях. Установлено, что максимально эффективными для синтеза алмаза являются расплавы щелочных карбонатов с  $H_2O$  или  $CO_2$  флюидом [187, 188, 189]. Алмазы, полученные в подобных системах, представляют большой интерес для обнаружения в них кислородсодержащих дефектно-примесных центров.

### **3.2.2. Исследование кислородсодержащих центров в алмазе**

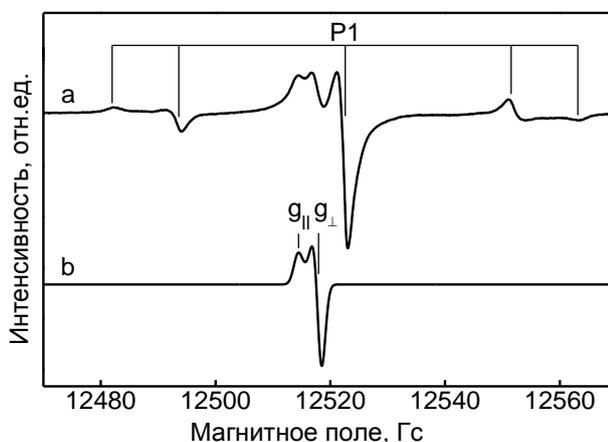
Спектры ЭПР алмазов, синтезированных в системе  $Na_2CO_3-CO_2-C$ , обусловлены проявлением спектра ЭПР замещающего атома азота (P1-центр) и нескольких новых анизотропных спектров [190, 191, 192, 193, 194, 195]. Исследования затравочных кристаллов, которые были подготовлены из алмазов типа Па, показали, что спектр донорного азота P1, наблюдаемый в спектрах ЭПР кристаллов, относится, по-видимому, в большей степени к дефектам в наращенном алмазном слое.

В спектрах всех образцов (монокристаллов, выращенных на затравке, и порошкообразной навески алмазов спонтанного синтеза) присутствует анизотропный спектр

ОХ1 вблизи центральной линии СТС от донорного азота. Анализ угловой зависимости спектра ОХ1 показал, что он описывается спин-гамильтонианом:

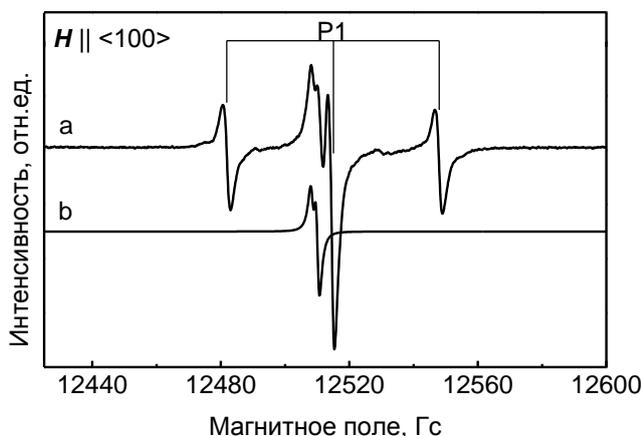
$$H = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z, \quad (31)$$

где  $S=1/2$ ,  $g_{xx}=g_{yy}=2.0032(1)$ ,  $g_{zz}=2.0038(1)$ . Аксиальный характер  $g$ -тензора продемонстрирован на спектре порошкообразного образца, представленном на рис. 37. Анализ угловой зависимости для данного дефекта позволил определить направления главных значений  $g$ -тензора с точностью до  $1^\circ$ :  $g_{xx}$  отклонён на  $44^\circ$  от  $[100]$ ,  $g_{yy}$  направлен вдоль  $[0\bar{1}1]$ ,  $g_{zz}$  отклонён на  $44^\circ$  от  $[011]$  (рис. 38–40). Погрешность определения параметров  $g$ -тензора обусловлена характеристиками спектра (ширина линий, их взаимное расположение, величина отношения сигнал/шум).



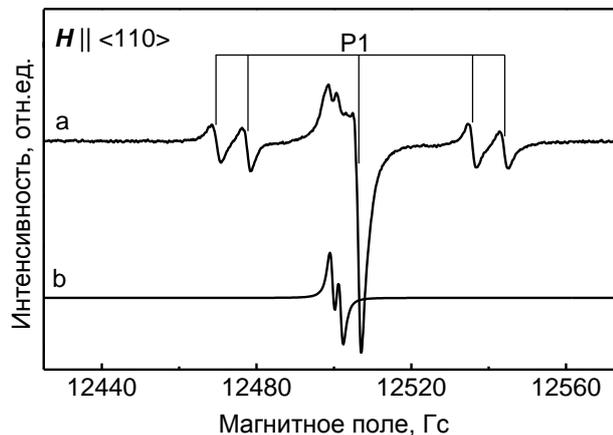
**Рис. 37.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ , записанный при температуре 300К. Отмечен спектр дефекта P1.

б) Порошкообразный моделированный спектр ОХ1

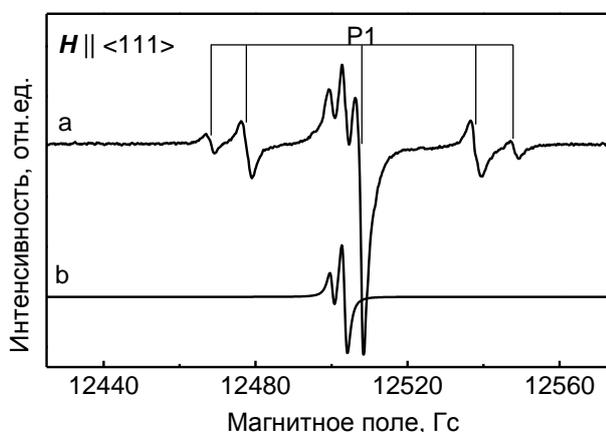


**Рис. 38.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ , записанный при температуре 300К. Магнитное поле направлено вдоль  $\langle 100 \rangle$ .

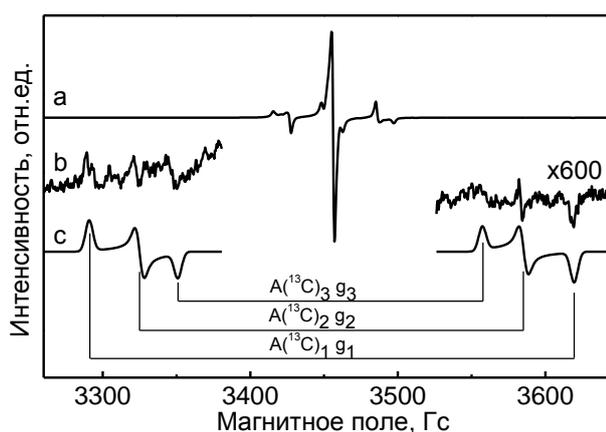
б) Моделированный спектр центра ОХ1 в монокристалле



**Рис. 39.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ , записанный при температуре 300К. Магнитное поле направлено вдоль  $\langle 110 \rangle$ .  
 б) Моделированный спектр центра ОХ1 в монокристалле



**Рис. 40.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ , записанный при температуре 300К. Магнитное поле направлено вдоль  $\langle 111 \rangle$ .  
 б) Моделированный спектр центра ОХ1 в монокристалле



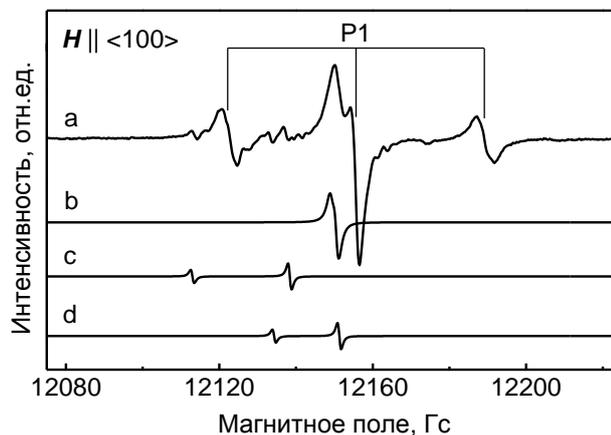
**Рис. 41.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  (температура записи спектра 300К). б) Увеличенные области спектра со сверхтонкой структурой  $^{13}\text{C}$ . в) Моделированная сверхтонкая структура  $^{13}\text{C}$ , относящаяся к центру ОХ1

Дополнительные исследования позволили обнаружить сверхтонкую структуру от одного атома  $^{13}\text{C}$  для центра ОХ1 (в порошкообразном образце с естественным содержанием  $^{13}\text{C} \sim 1.1\%$ ):  $A(^{13}\text{C})_{xx}=326(1)$  Гс,  $A(^{13}\text{C})_{yy}=260(1)$  Гс,  $A(^{13}\text{C})_{zz}=210(1)$  Гс (рис. 41).

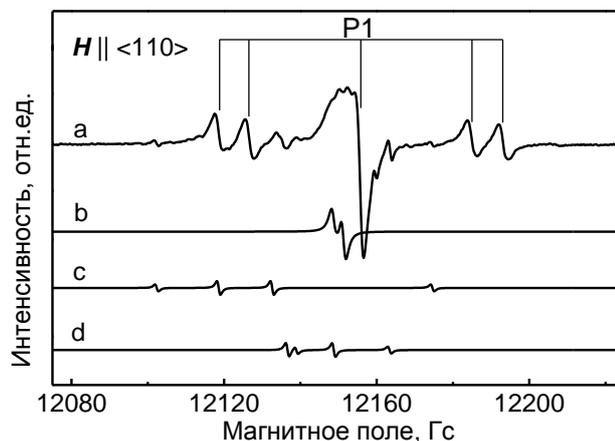
Для алмазов, выращенных на затравочных кристаллах с преимущественным развитием граней  $\{100\}$ , наряду с центром ОХ1 наблюдаются два новых спектра ЭПР с высокой анизотропией по  $g$ -фактору: ОХ2 и ОХ3. Исследование угловой зависимости ОХ2 показало, что спектр описывается спин-гамильтонианом (31), где  $S=1/2$ ,  $g_{xx}=2.0098(1)$ ,  $g_{yy}=1.9991(1)$ ,  $g_{zz}=2.0113(1)$ . Направления главных значений  $g$ -тензора с точностью до  $1^\circ$  следующие:  $g_{xx}$  отклонён на  $9^\circ$  от  $[100]$ ,  $g_{yy}$  отклонён на  $9^\circ$  от  $[011]$ ,  $g_{zz}$  направлен вдоль  $[0\bar{1}1]$  (рис. 42-44).

Третий парамагнитный центр – ОХ3, обладающий высокой анизотропией по  $g$ -фактору, также описывается спин-гамильтонианом (31) и характеризуется параметрами: спин  $S=1/2$ ,  $g_{xx}=2.0064(1)$ ,  $g_{yy}=2.0008(1)$ ,  $g_{zz}=2.0052(1)$ . Главные значения  $g$ -тензора с точностью до  $1^\circ$  имеют следующие направления:  $g_{xx}$  отклонён на  $15^\circ$  от  $[100]$ ,  $g_{yy}$  отклонён на  $15^\circ$  от  $[011]$ ,  $g_{zz}$  направлен вдоль  $[0\bar{1}1]$  (рис. 42-43, 45).

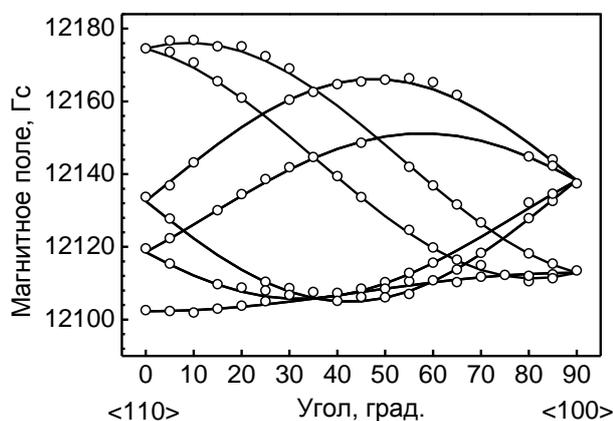
Центры ОХ1, ОХ2 и ОХ3 имеют 12 магнитно неэквивалентных положений в алмазной кристаллической решетке.



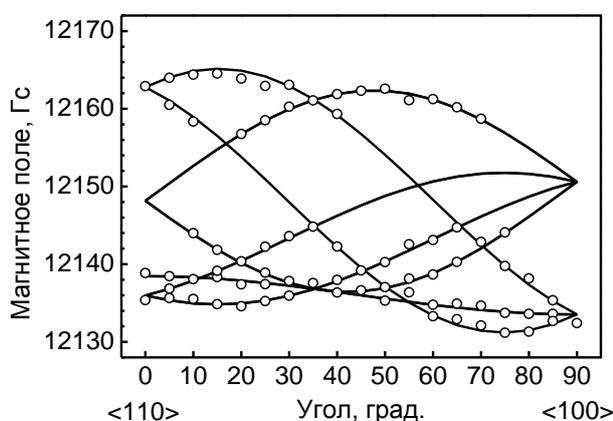
**Рис. 42.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравочном кристалле с преимущественным развитием граней  $\{100\}$  в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ . Магнитное поле направлено вдоль  $\langle 100 \rangle$ , температура записи спектра 300К. б) Моделированный спектр центра ОХ1 в монокристалле. в) Моделированный спектр центра ОХ2 в монокристалле. г) Моделированный спектр центра ОХ3 в монокристалле



**Рис. 43.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравочном кристалле с преимущественным развитием граней  $\{100\}$  в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ . Магнитное поле направлено вдоль  $\langle 110 \rangle$ , температура записи спектра 300К. б) Моделированный спектр центра OX1 в монокристалле. в) Моделированный спектр центра OX2 в монокристалле. г) Моделированный спектр центра OX3 в монокристалле

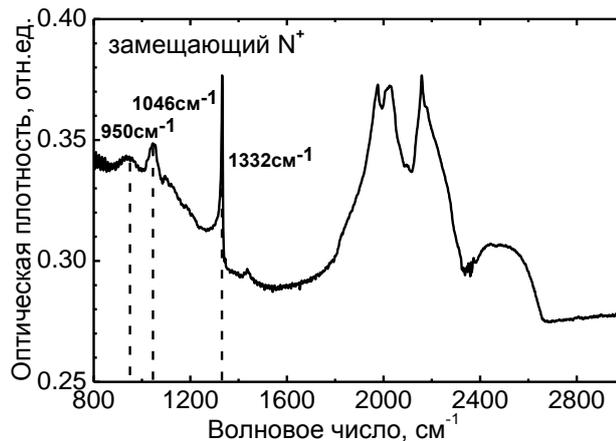


**Рис. 44.** Моделирование угловой зависимости спектра ЭПР OX2 в Q-диапазоне частот. Экспериментальные значения отмечены точками (температура записи спектра 300К, частота 34.0060 ГГц)



**Рис. 45.** Моделирование угловой зависимости спектра ЭПР OX3 в Q-диапазоне частот. Экспериментальные значения отмечены точками (температура записи спектра 300К, частота 34.0060 ГГц)

Изучение ИК-спектров поглощения показало, что как для спонтанных кристаллов алмаза, так и для алмазных слоев, выращенных на затравочные кристаллы, характерно присутствие примеси азота в форме одиночных замещающих атомов, но не в нейтральном зарядовом состоянии, а в положительно заряженном состоянии  $N^+$ . В ИК-спектрах поглощения данный дефект проявляется в виде системы пиков с максимумами 1332, 1046 и 950  $см^{-1}$  (рис. 46) [10]. На спектре показана зависимость оптической плотности ( $D = -\lg T = -\lg(I/I_0)$ , где  $T$  – пропускание,  $I/I_0$  – отношение интенсивностей прошедшего и падающего излучения) от длины волны.



**Рис. 46.** ИК-спектр поглощения алмаза, синтезированного в системе  $Na_2CO_3-CO_2-C$ . Отмечены линии, соответствующие  $N^+$  в замещающем положении в алмазной кристаллической решетке

Необычно высокая анизотропия  $g$ -факторов исследуемых центров при отсутствии ионов переходных металлов Co, Fe и Ni, используемых в качестве катализаторов, для кристаллов алмаза, выращенных в кислородсодержащей среде  $Na_2CO_3-CO_2-C$ , дает основание предположить, что в структуру исследуемых центров входят атомы кислорода. Из литературных данных известно, что кислородсодержащие дефекты имеют высокую анизотропию по  $g$ -фактору, обусловленную большой константой спин-орбитального взаимодействия:

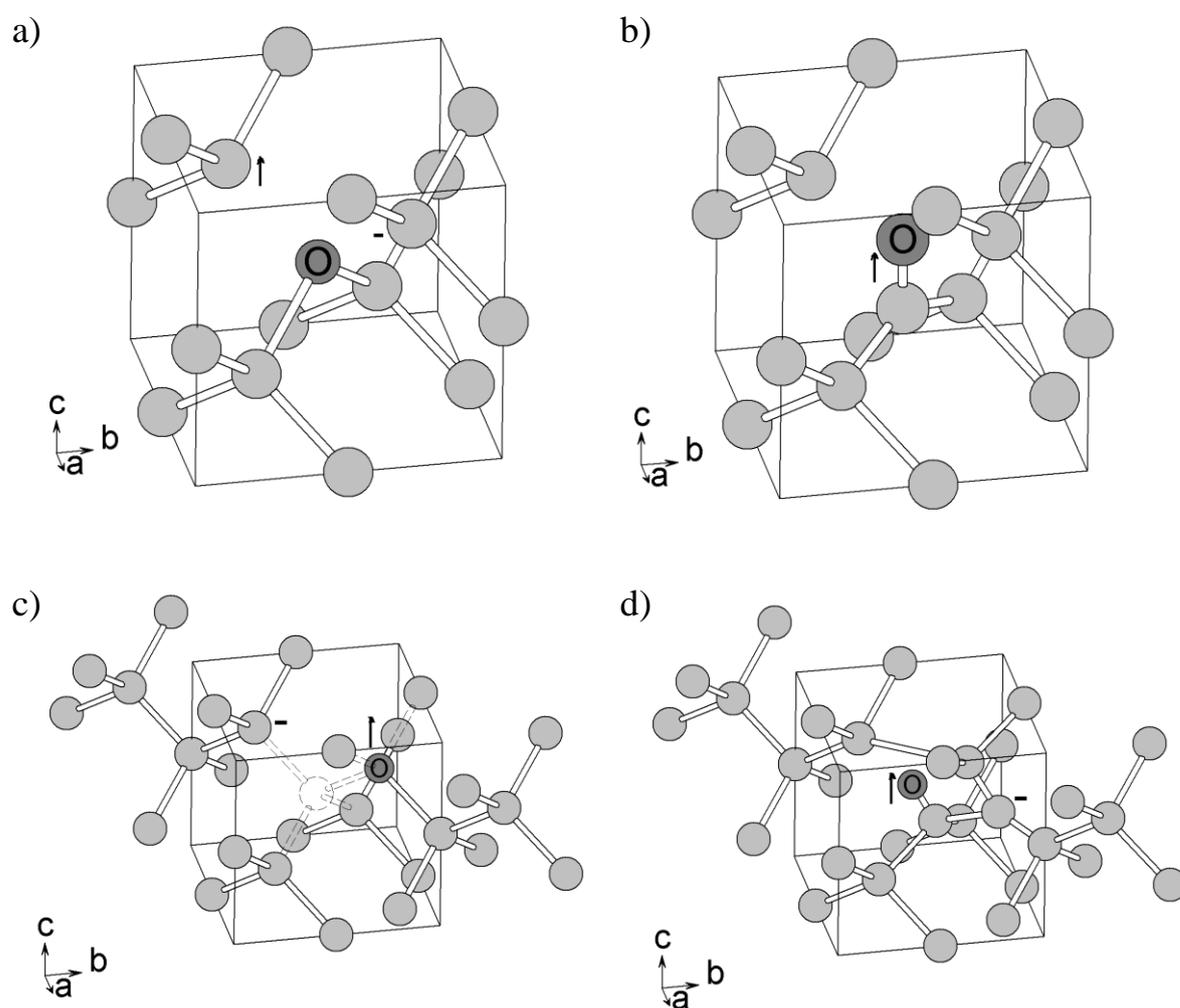
$$g \sim 2.0023 - \frac{\lambda}{\Delta E}, \quad (32)$$

где  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия,  $\Delta E$  – энергетическое расстояние до зоны проводимости [196]. Константы спин-орбитального взаимодействия для углерода и кислорода соответственно равны:  $\lambda(C)=28 \text{ см}^{-1}$  и  $\lambda(O)=151 \text{ см}^{-1}$  [197].

Следует отметить, что Na обладает меньшей константой ( $\lambda(Na)=17.2 \text{ см}^{-1}$ ) и 100% атомов натрия имеют ядерный спин 3/2. Сверхтонкая структура с таким рас-

цеплением не наблюдается в исследуемых спектрах ЭПР, таким образом, можно предположить, что атом Na не входит в структуру центров OX1, OX2, OX3.

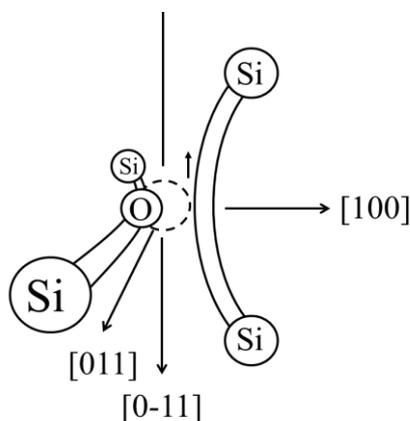
Принимая во внимание тот факт, что длина связи кислород-углерод меньше, чем длина связи углерод-углерод (длина ковалентной связи 1.43 Å и 1.54 Å соответственно), для дефекта OX1 была предложена следующая структура: атом кислорода занимает замещающее положение, образуя две связи с атомами углерода. Это обуславливает симметрию центра  $C_s$  (рис. 47а). Для объяснения электронного состояния с  $S=1/2$  в рамках предложенной модели дефект должен быть отрицательно заряженным.



**Рис. 47.** Модели новых кислородсодержащих центров в алмазе. а) Модель центра OX1 со структурой отрицательно заряженного замещающего атома кислорода. б) Модель центра OX2 со структурой отрицательно заряженной расщеплённой по  $\langle 100 \rangle$  междузельной конфигурации. в) Модель центра OX3 со структурой – атом кислорода и вакансия в соседних узлах кристаллической решётки. д) Модель центра OX3 со структурой двойной расщеплённой по  $\langle 100 \rangle$  междузельной конфигурации

Рассчитаем значение спиновой плотности на атоме углерода центра ОХ1, рассматривая сверхтонкую структуру изотопа  $^{13}\text{C}$ . Пользуясь формулами (23-25) получим, что  $A_{\text{iso}}=(2A_{\perp}+A_{\parallel})/3\sim 256$  Гс,  $A_{\text{aniso}}=(A_{\parallel}-A_{\perp})/3\sim 30$  Гс,  $A^*_{\text{iso}}=1348$  Гс,  $A^*_{\text{aniso}}=38$  Гс [172] и полная спиновая плотность, локализованная на одном из атомов углерода, составляет  $\sim 100\%$ .

Для кислородсодержащего центра ОХ1 в алмазе существует аналог в кристалле кремния – А-центр, образующийся при облучении электронами при комнатной температуре [198]. Однако, в отличие от центра ОХ1, в структуре А-центра электрон локализован на антисвязывающей орбитали, соединяющей два атома кремния, центр имеет симметрию  $C_{2v}$  (рис. 48).



**Рис. 48.** Модель радиационного парамагнитного А-центра в кремнии. Согласно этой модели центр представляет собой вакансию, захваченную междуузельным атомом кислорода. Неспаренный электрон расположен на антисвязывающей орбитали, соединяющей два атома кремния

На основании данных ЭПР по симметрии и электронному состоянию центра ОХ2 для данного дефекта была предложена структурная модель в виде отрицательно заряженной расщепленной по  $\langle 100 \rangle$  междуузельной конфигурации, в которой из-за больших напряжений в структуре происходит отклонение атома кислорода на небольшой угол в плоскости  $(0\bar{1}1)$  (рис. 47b). Неспаренный электрон в данном случае находится на антисвязывающей орбитали, соединяющей атом углерода и кислорода. Угол отклонения главных значений  $g$ -тензора от кристаллографических осей соответствует отклонению связи кислород-углерод в данной структуре. Аналогом такого центра в алмазе является расщепленная по  $\langle 100 \rangle$  углеродная междуузельная структура R2, которая образуется при облучении алмаза электронами. Образование таких расщепленных междуузельных структур энергетически выгодно [139].

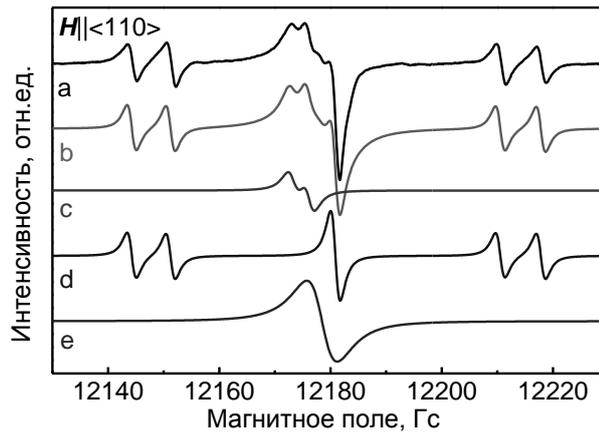
Рассматривая возможные структуры для центра ОХЗ и анализируя данные по электронному состоянию и симметрии, для центра ОХЗ была предположена структура – атом кислорода и вакансия в соседних узлах кристаллической решётки (рис. 47с). Характерный угол отклонения главных значений  $g$ -тензора от кристаллографических осей соответствует отклонению связи кислород-углерод в центре ОХЗ. Другая возможная структура – двойная расщеплённая по  $\langle 100 \rangle$  междоузельная конфигурация, в которую входит примесный атом кислорода (рис. 47d). Наличие в структуре центра ОХЗ атома кислорода определяет и значения  $g$ -фактора, характерные для дырочных центров, и их анизотропию. Для того чтобы объяснить электронное состояние ОХЗ с  $S=1/2$  необходимо, чтобы этот дефект был отрицательно заряженным.

Донором электронов для исследуемых центров ОХ1, ОХ2 и ОХЗ может являться примесный азот, так как в ИК-спектрах поглощения наращенного алмазного слоя проявляется  $N^+$  в замещающем положении (рис. 46). Линии поглощения, соответствующие примесному азоту в нейтральном состоянии, отсутствуют, что говорит о том, что донорный азот отдаёт свой электрон другим центрам, в том числе и кислородсодержащим центрам ОХ1 – ОХ3.

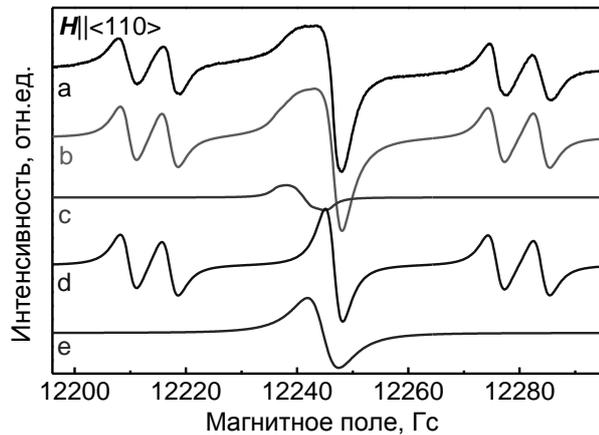
Для доказательства наличия кислорода в структуре центров ОХ1, ОХ2 и ОХ3 была осуществлена попытка синтеза алмазов в ростовой системе, обогащённой соединениями с изотопом кислорода  $^{17}O$  [199]. В качестве такого кислородсодержащего соединения, которое добавлялось в ростовую систему, использовалась вода с 70% обогащением изотопом  $^{17}O$  (фирмы Cortec Net, Франция). Был проведен эксперимент с одновременным синтезом в одном ростовом аппарате кристаллов алмаза в двух платиновых ампулах, ростовая среда в которых отличалась наличием 1.5 мг дистиллированной и 1.5 мг обогащённой воды. Одновременный синтез в двух платиновых ампулах исключает вариации параметров роста кристаллов.

В спектрах ЭПР алмазов, синтезированных с добавлением  $H_2O$  и  $H_2^{17}O$ , наблюдаются центры P1 (замещающий азот) и описанный ранее центр ОХ1. Описанные ранее центры ОХ2 и ОХ3, которые, согласно предположению, содержат в своей структуре кислород, не были обнаружены, так как выращенные кристаллы содержали только сектора роста по октаэдру. Спектр ЭПР для кристалла, выращенного при добавке в ростовую среду дистиллированной воды, не отличался от образцов, выращенных в системе  $Na_2CO_3-CO_2-C$  (рис. 49), таким образом, можно сделать вывод о том, что добавление воды слабо повлияло на процесс роста и формирования кри-

сталла. В спектрах ЭПР образца, в ростовую среду при выращивании которого была добавлена вода, обогащенная  $^{17}\text{O}$ , также наблюдается спектр ОХ1, однако он является значительно уширенным (рис. 50). Такое уширение линий спектра ЭПР ОХ1-центра может быть обусловлено наличием неразрешенной сверхтонкой структуры от изотопа  $^{17}\text{O}$  с ядерным моментом  $I=5/2$ . Моделирование спектра ЭПР ОХ1 для ориентации кристалла  $\mathbf{H}||\langle 110 \rangle$  показало, что моделированный спектр



**Рис. 49.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением дистиллированной воды (температура записи спектра 300К, ориентация кристалла  $\mathbf{H}||\langle 110 \rangle$ ).  
 б) Сумма моделированных спектров. в) Моделированный спектр центра ОХ1 ( $^{16}\text{O}$ ).  
 д) Моделированный спектр центра Р1. е) Моделированный спектр одиночной широкой линии



**Рис. 50.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением обогащённой  $^{17}\text{O}$  воды (температура записи спектра 300К, ориентация кристалла  $\mathbf{H}||\langle 110 \rangle$ ).  
 б) Сумма моделированных спектров. в) Моделированный спектр центра ОХ1 ( $^{17}\text{O}$ ,  $A \approx 1$  Гс).  
 д) Моделированный спектр центра Р1. е) Моделированный спектр одиночной широкой линии

хорошо описывает особенности экспериментального уширения линий за счет неразрешенной СТС от одного атома кислорода  $^{17}\text{O}$  с ядерным моментом  $I=5/2$  с константой СТС  $A \approx 1$  Гс (при моделировании спектра ЭПР расчёт спектра ОХ1 был проведён

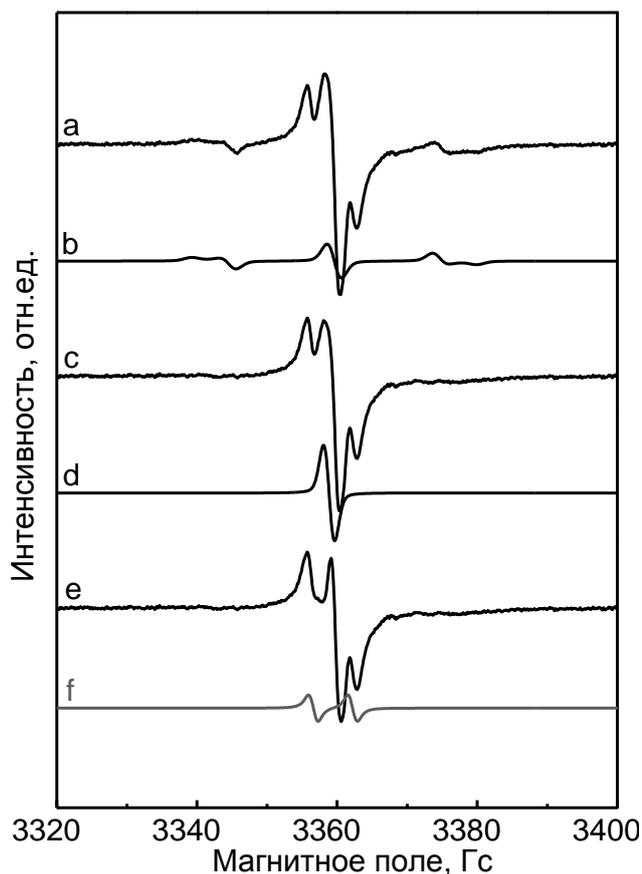
для изотопа  $^{17}\text{O}$ ). При моделировании спектра OX1 в обоих случаях (алмаз, синтезированный в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ) использовалась лоренцовская форма линии с шириной 2.1 Гс. Согласно оценке, вклад квадрупольного члена для центра OX1 с изотопом  $^{17}\text{O}$  в спин-гамильтониан мал по сравнению с зеемановским членом и сверхтонким взаимодействием и не оказывает существенного влияния на вид спектра ЭПР. Дополнительно в спектре ЭПР присутствует широкая одиночная линия, которая была промоделирована с параметрами:  $g=2.0028$ , форма линии Лоренца, ширина 5.5 Гс.

Дополнительно была предпринята попытка получить спектр двойного электронно-ядерного резонанса на ядрах  $^{17}\text{O}$  в структуре OX1 центра. Спектры ДЭЯР исследовались с применением методики Мимса (использовался прибор Bruker Elexsys E580). Сигнал, который можно было бы отнести к изотопу  $^{17}\text{O}$ , не был обнаружен. Анализ литературных данных по исследованию спектров ДЭЯР  $^{17}\text{O}$  в других структурах показал сложность его регистрации [200, 201]. Предполагается, что для увеличения чувствительности требуется либо более объемные образцы, либо более высокая концентрация кислородных центров, содержащих изотоп  $^{17}\text{O}$ .

### 3.2.3. Исследование водородсодержащего центра в алмазе

В спектрах ЭПР кристаллов алмаза, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$  с добавлением воды, помимо замещающего азота (P1-центр), обнаруженного ранее кислородсодержащего OX1-центра, был обнаружен также новый спектр (VOH), который проявляется в форме двух сателлитов симметрично расположенных относительно центральной линии СТС от донорного азота [202, 203, 204].

Тщательный анализ спектра ЭПР порошкообразного образца в X-диапазоне частот (рис. 51) позволил выделить спектр VOH, характерный для порошкообразных образцов. Исходный спектр был разложен на составляющие спектры с соответствующими ширинами линий. Спектр, полученный после вычитания спектров P1 и OX1, характеризуется наличием дублета, соответствующего центру VOH, и несимметрично расположенной узкой линии с  $g$ -фактором  $g\sim 2.0023$ . Подобные спектры в форме одиночных линий с  $g$ -фактором близким к 2.0023 являются типичными для алмаза и могут быть обусловлены различными центрами с локализацией неспаренного электрона на атоме углерода.



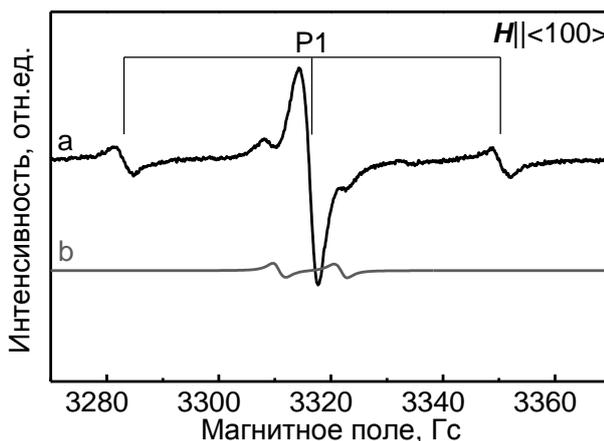
**Рис. 51.** а) Спектр ЭПР навески микрокристаллов алмаза, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  (X-диапазон частот, температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра P1. в) Экспериментальный спектр после вычета моделированного спектра P1. д) Моделированный спектр центра OX1. е) Экспериментальный спектр после вычета моделированного спектра P1 и OX1. ф) Моделированный спектр центра VON

Для уточнения параметров спин-гамильтониана центра VON была изучена угловая зависимость его ЭПР спектра в монокристалле в X- и Q-диапазонах частот (рис. 52-55). Было обнаружено, что полученные спектры демонстрируют небольшую анизотропию. Кроме того, сравнение спектров в X- и Q-диапазонах частот выявило разницу в расщеплении дублета примерно в 0.5-1 Гс в зависимости-диапазона частот (в X-диапазоне частот расщепление больше), что позволило предположить, что наблюдаемый дублет обусловлен проявлением разрешённых и запрещённых переходов парамагнитного центра с  $I=1/2$ . Предполагается, что атомом с ядерным спином  $1/2$  в алмазе, который был выращен в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  без металлических катализаторов (Co, Fe, Ni), является атом водорода. Водород имеет 100% содержание изотопа  $^1\text{H}$  с ядерным спином  $I=1/2$ .

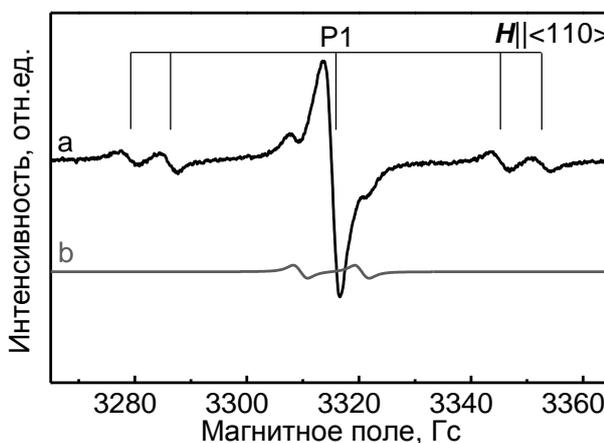
Моделирование, выполненное на основании совокупности полученных данных, показало, что спектр центра VOH описывается спин гамильтонианом со следующими параметрами:

$$H = \beta \vec{S} \hat{g} \vec{H} + \vec{S} \hat{A} \vec{I} - g_N \beta_N \vec{I} \vec{B}, \quad (33)$$

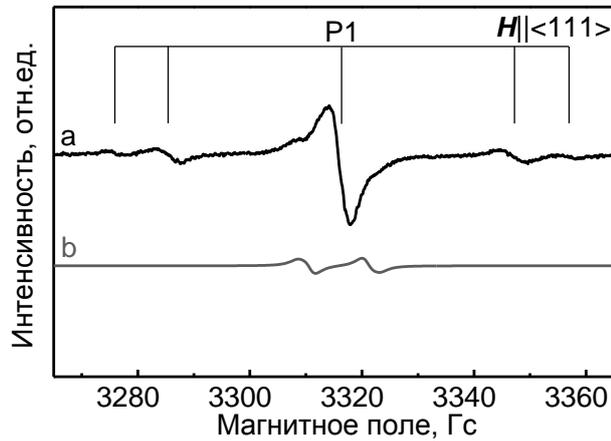
где  $S=1/2$ ,  $I=1/2$ ,  $g_N=5.585$  – ядерный  $g$ -фактор для атома  $^1\text{H}$ ,  $g=2.0027(1)$ ,  $A_{\perp}=9.6(3)$  Гс,  $A_{\parallel}=13.2(3)$  Гс. Спектр ЭПР центра характеризуется аксиальной симметрией с осью,



**Рис. 52.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  (магнитное поле направлено вдоль  $\langle 100 \rangle$ , температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра VOH монокристалле



**Рис. 53.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  (магнитное поле направлено вдоль  $\langle 110 \rangle$ , температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра VOH в монокристалле



**Рис. 54.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  (магнитное поле направлено вдоль  $\langle 111 \rangle$ , температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра VОН в монокристалле

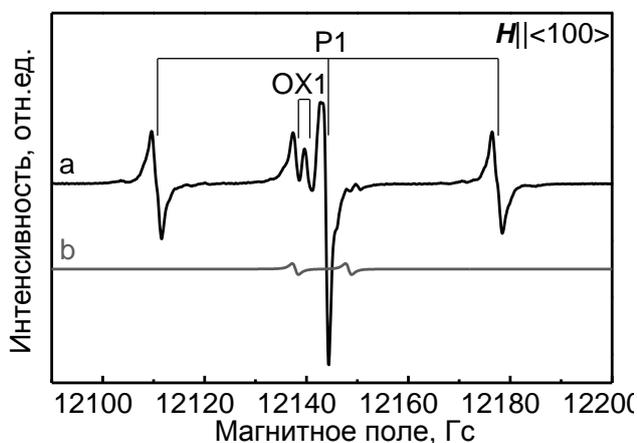
направленной параллельно кристаллографическому направлению  $\langle 111 \rangle$ , и сверхтонким взаимодействием с одним атомом водорода  $^1\text{H}$ . Было установлено, что вид спектра ЭПР, а именно различие в расщеплении в X- и Q-диапазонах частот обусловлено наблюдением запрещённых переходов. В общем случае для системы с  $M_S = \pm 1/2$  нужно рассматривать четыре смешанных состояний. В данном случае параметры спин-гамильтониана таковы, что в X-диапазоне частот наблюдается наложение друг на друга разрешённых и запрещённых (по ядерному спину) переходов. В Q-диапазоне частот наблюдаются только разрешённые переходы, запрещённые переходы малы по интенсивности и неразличимы.

Новый парамагнитный центр VОН наблюдается в синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  кристаллах алмаза, в которых всегда наблюдается кислородсодержащий центр ОХ1. Поэтому было предположено, что в структуру нового, ранее не наблюдавшегося центра, входит атом кислорода.

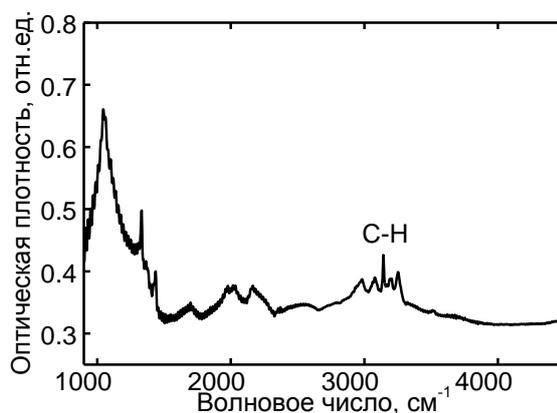
Расчёт изотропного  $A_{\text{iso}} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3 \sim 11.1$  Гс, и анизотропного  $A_{\text{aniso}} = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3 \sim 0.4$  Гс вкладов в сверхтонкое расщепление показывает преимущественный вклад изотропной константы в спектр ЭПР. Поскольку изотропная часть сверхтонкого взаимодействия свободного атома водорода равна  $A_{\text{iso}}^* = 506.8$  Гс [172], рассчитанная спиновая плотность, локализованная на атоме водорода, составляет примерно  $A_{\text{iso}}/A_{\text{iso}}^* = 2.2\%$ . Центр VОН характеризуется типичными для алмаза значениями g-факторов для парамагнитных центров с локализацией основной спиновой плотности неспаренного электрона на углероде. Это означает, что в случае вхождения атома кислорода в структуру дефекта спиновая плотность локализована не на нём, а на од-

ном из атомов углерода парамагнитного центра. В противном случае, при наличии у кислорода константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda(O)=151 \text{ см}^{-1}$  [197] должна бы наблюдаться большая анизотропия  $g$ -фактора.

Совокупность данных позволяет предположить гипотетическую структуру нового дефекта VOH. Атомы водорода и кислорода занимают вакансию в алмазной кристаллической решётке. Атом водорода образует связь с одним из атомов углерода, атом кислорода образует связь с двумя другими атомами углерода. Неспаренный электрон на четвертом углероде определяет парамагнетизм центра. Подвижность атомов кислорода и водорода в структуре дефекта приводит к проявлению ЭПР спектра с аксиальной симметрией.



**Рис. 55.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного на затравке в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$  (магнитное поле направлено вдоль  $\langle 100 \rangle$ , температура записи спектра 80К). б) Моделированный спектр центра VOH в монокристалле



**Рис. 56.** ИК-спектр поглощения алмаза, синтезированного в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--C}$ . Отмечены пики, соответствующие колебаниям, присущим водороду в алмазе

Изучение ИК-спектров поглощения алмазов спонтанного синтеза и выращенного на затравочные кристаллы слоя показало, что для них характерно присутствие интенсивной группы линий в области  $3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 56). Данные линии поглощения относятся к колебаниям С-Н. Это доказывает, что водород входит в структуру исследуемых алмазов.

### 3.2.4. Выводы

Проведенные исследования синтетических алмазов, выращенных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$ , методом ЭПР выявили три новых парамагнитных центра: ОХ1, ОХ2 и ОХ3.

Высокая анизотропия  $g$ -факторов исследуемых центров ОХ1, ОХ2 и ОХ3, при отсутствии ионов переходных металлов в структуре алмаза, дает основание предположить, что в структуру данных дефектов входит атом кислорода. Для центров ОХ1, ОХ2 и ОХ3 были предложены структурные модели в виде отрицательно заряженных центров. Причем донором электронов для исследуемых центров является примесный азот, состояние  $\text{N}^+$  которого проявляется в ИК-спектрах поглощения исследованных кристаллов.

Были изучены алмазы, синтезированные в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$  с добавлением воды, обогащенной  $^{17}\text{O}$ . Для полученных образцов спектр ЭПР ОХ1 значительно уширен. Было предположено, что это уширение может быть связано с неразрешенной СТС изотопа  $^{17}\text{O}$  с  $A \approx 1 \text{ Гс}$ .

В НРНТ алмазах, выращенных в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-C}$ , был обнаружен новый водородсодержащий парамагнитный центр VОН. Проявление в спектре ЭПР сверхтонкого взаимодействия с  $I=1/2$  однозначно подтверждает вхождение в структуру центра VОН атома водорода. Высокая концентрация кислородных центров в исследуемых алмазах указывает на возможное включение в структуру центра атома кислорода. На основании данных по электронному состоянию нового центра VОН и его симметрии для дефекта предполагается модель в виде кислород-водород-вакансионного комплекса. Методом ИК-спектроскопии в исследуемых кристаллах алмаза была обнаружена группа линий в области вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании С-Н связей. Это является дополнительным доказательством вхождения водорода в структуру исследуемых кристаллов алмаза.

### 3.3. Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, синтезированных в системе Mg–C

#### 3.3.1. Введение

Оптически активные парамагнитные центры в алмазе представляют интерес с точки зрения их потенциального применения в области квантовой оптики и квантовой электроники. Наиболее известным и тщательно изученным оптически активным центром в алмазе является отрицательно заряженный азот-вакансионный центр (NV<sup>-</sup> центр). Использование данного центра считается перспективным в области квантовой электроники [205, 206], наноразмерной магнитометрии [207], в биологических исследованиях [208]. В настоящее время идёт активный поиск новых оптически активных парамагнитных центров в алмазе, которые могли бы выступить в качестве аналогов NV-центра [209, 210, 211, 212].

Одним из наиболее перспективных аналогов азот-вакансионного центра в алмазе является кремний-вакансионный центр, проявляющийся в спектрах ФЛ в виде БФЛ 737 нм (1.68 эВ). Предшествующие исследования легированных кремнием алмазов позволили установить структуру и свойства кремний-вакансионного центра [104, 213]. В настоящее время активно ведутся работы по внедрению кремний-вакансионных центров в различные наноструктуры на основе алмаза [108, 214].

Как и азот-вакансионный центр, кремний-вакансионный центр обладает несколькими зарядовыми состояниями. В незаряженном состоянии центр SiV<sup>0</sup> обладает электронным спином  $S=1$  и характеризуется БФЛ 947 нм (1.31 эВ) в спектрах люминесценции. В спектрах ЭПР парамагнитный центр SiV<sup>0</sup> проявляется в виде KUL1 спектра [101, 102, 103, 104, 105]. В свою очередь отрицательно заряженный кремний-вакансионный центр SiV<sup>-</sup> центр обладает электронным спином  $S=1/2$  и характеризуется узкой и интенсивной БФЛ 737 нм в спектре фотолюминесценции. По проявлению пика 737 нм в спектрах люминесценции судят о наличии кремния в алмазе. В спектрах ЭПР отрицательно заряженный кремний-вакансионный центр, согласно предположению, проявляется в виде спектра KUL8 [102, 103].

Как уже было сказано, считается, что именно отрицательно заряженное состояние кремний-вакансионного дефекта отвечает за оптическую систему с БФЛ 737 нм, поскольку система 737 нм наблюдалась только в тех алмазах, которые также содер-

жали примесь азота [98]. Позднее сравнение теоретических расчетов и оптических измерений показало, что кремний-вакансионный дефект в отрицательно заряженном состоянии даёт необходимую тонкую структуру спектра люминесценции [213].

Большинство исследований парамагнитных кремнийсодержащих дефектов было проведено для CVD алмазов. Алмазы, полученные в результате синтеза при высоких давлениях и температуре в системах с Si и переходными металлами в качестве катализаторов, были исследованы оптическими методами в работах [110, 215], однако данные алмазы содержали большое количество металлических включений и не подходили для их исследований методом ЭПР.

Все возрастающий интерес к оптически активным кремниевым центрам стимулировал поиск более оптимальных сред для роста кристаллов алмаза с кремниевыми центрами. В последние несколько лет появился ряд работ, в которых были изучены методами ЭПР и люминесценции крупные (до 3 мм) HPHT алмазы, синтезированные в системе Mg–C и Mg–Si–C [216, 217, 217]. В спектрах ФЛ данных образцов наблюдается интенсивная система 737 нм.

В 2015 году в алмазе был обнаружен новый оптически активный германий-вакансионный центр в алмазе [218, 219, 220, 221]. Данный центр, проявляющийся в ФЛ в виде узкой БФЛ 602 нм, является перспективным в качестве источника одиночных фотонов. Согласно квантово-химическим вычислениям данный оптически активный германиевый центр имеет структуру, аналогичную парамагнитному SiV-центру. Зарядовое состояние германий-содержащего дефекта однозначно не было установлено. Данных по проявлению оптически активного центра 602 нм в спектрах ЭПР пока нет.

Поскольку предварительные исследования показали, что кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg–C с добавлением Ge, характеризуются наличием интенсивной системы люминесценции 602 нм, относящейся к проявлению германиевых центров [220, 222], представляет интерес исследовать полученные образцы методом ЭПР.

Кроме того, были изучены особенности дефектообразования в малоазотных кристаллах алмаза, выращенных в системе Si–Mg–C с добавлением небольшого количества примеси бора.

### 3.3.2. Исследование кремнийсодержащих дефектов в алмазе

В спектрах ЭПР образцов, синтезированных в системе Mg–Si–C, проявляется спектр ЭПР замещающего азота (P1-центр), и два спектра со спином  $S=1$  и  $S=1/2$  (рис. 57) [223, 224]. В результате исследования угловой зависимости данных спектров ЭПР было установлено, что спектр со спином  $S=1$  описывается спин гамильтонианом:

$$H = \beta \bar{S} g \bar{H} + D(S_z^2 - \frac{1}{3} \bar{S}^2) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (34)$$

где  $g_{\parallel}=2.0040(1)$ ,  $g_{\perp}=2.0035(1)$ ,  $D=354(2)$  Гс,  $E=0$ . Центр характеризуется

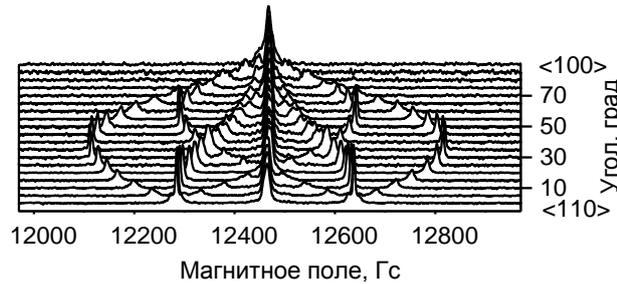


Рис. 57. Угловая зависимость спектров ЭПР KUL1, KUL8 в кристалле алмаза, синтезированном в системе Mg–Si–C

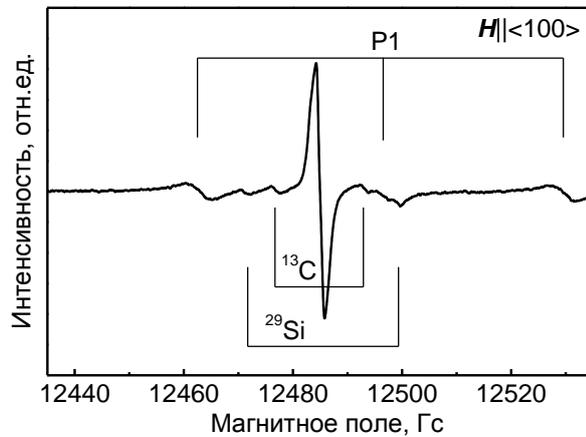
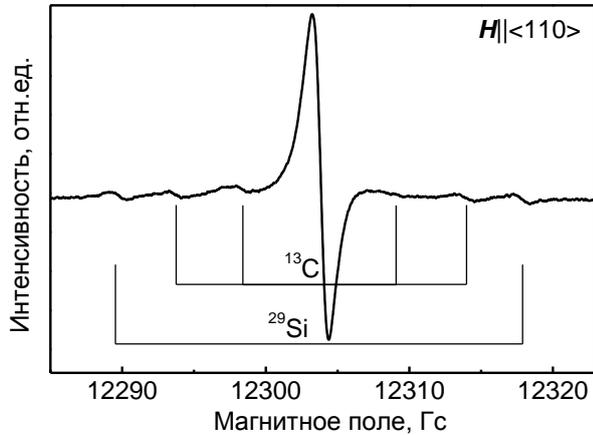


Рис. 58. Сверхтонкая структура  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  центра  $\text{SiV}^0$ . Спектр относится к кристаллу алмаза, синтезированному в системе Mg–Si–C. Магнитное поле параллельно  $\langle 100 \rangle$ , температура записи спектра 300К

аксиальной симметрией с осью параллельной  $\langle 111 \rangle$ . В случае ориентации кристалла  $H_{\parallel} \langle 100 \rangle$ ,  $H_{\parallel} \langle 110 \rangle$  и  $H_{\parallel} \langle 111 \rangle$  для спектра со спином  $S=1$  удалось проанализировать симметрично расположенные сателлиты малой интенсивности (смотри спектры ЭПР на рис. 58 и 59 для ориентаций  $H_{\parallel} \langle 100 \rangle$  и  $H_{\parallel} \langle 110 \rangle$ ). Часть данных линий обусловлена СТС от одного атома кремния  $^{29}\text{Si}$  с ядерным моментом  $I=1/2$  ( $A_{\parallel}(^{29}\text{Si}) \approx A_{\perp}(^{29}\text{Si}) = 28(1)$  Гс) (естественное содержание 4.7%). Другая часть сателлит-

ных линий относится к СТС шести эквивалентных атомов изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  с ядерным моментом  $I=1/2$  ( $A_{\parallel}(^{13}\text{C})=23.8(5)$  Гс и  $A_{\perp}(^{13}\text{C})=10.0(5)$  Гс) (естественное содержание 1.1%).

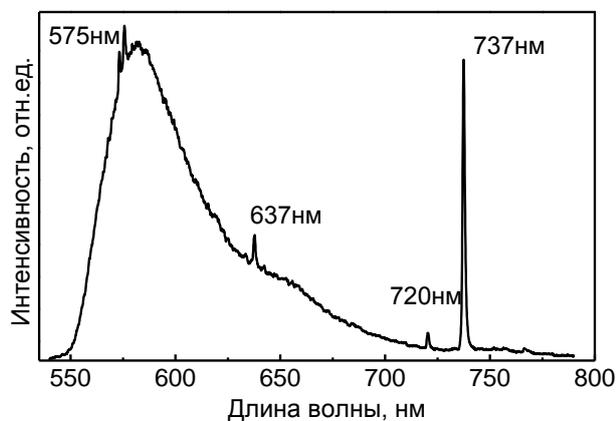


**Рис. 59.** Сверхтонкая структура  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  центра  $\text{SiV}^0$ . Спектр относится к кристаллу алмаза, синтезированному в системе Mg–Si–C. Магнитное поле параллельно  $\langle 110 \rangle$ , температура записи спектра 300К

Спектр со спином  $S=1/2$  описывается следующим спин гамильтонианом:

$$H = \beta \vec{S} g \vec{H}, \quad (35)$$

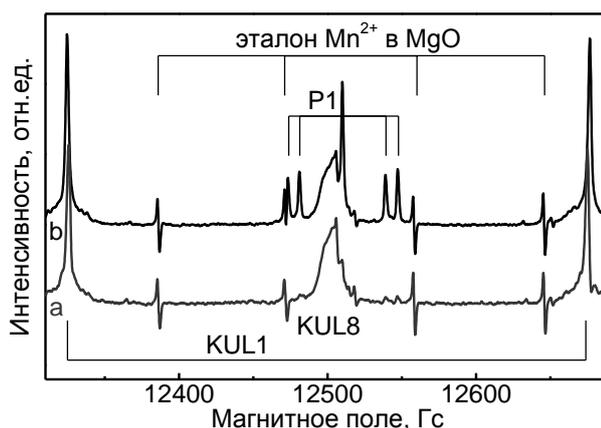
с параметрами  $g_{\parallel}=2.0037(1)$ ,  $g_{\perp}=2.0034(1)$ . Таким образом, было однозначно установлено, что вышеуказанные спектры – это KUL1 и KUL8, которые соответствуют нейтральному и отрицательно заряженному дефекту со структурой атом кремния в двойной полувакансии [102, 104] (см. рис. 14).



**Рис. 60.** Спектр фотолюминесценции алмаза, синтезированного в системе Mg–Si–C (температура записи спектра 80К,  $\lambda_{\text{возб}}=532$  нм)

Исследование люминесценции синтезируемых кристаллов алмаза (рис. 60) показало, что характерным центром для этих кристаллов при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}=532$  нм является оптическая система 737 нм, соответствующая центру SiV<sup>-</sup>. Дополнительные БФЛ 575 и 637 нм относятся к центрам NV<sup>0</sup> и NV<sup>-</sup>, соответственно.

Происхождение линии 720 нм в спектрах фотолюминесценции не было установлено однозначно в предыдущих работах. Ранее данная полоса люминесценции была отнесена либо к проявлению никеля [225], либо вовсе к проявлению графитизированного углерода [226]. Отметим, что система 720 нм наблюдалась ранее в CVD алмазах, выращенных на кремниевой подложке [225], а также в HPHT кристаллах алмаза, синтезированных в системе Mg–C с примесью кремния [111]. Таким образом, можно предположить, что линия 720 нм относится к кремнийсодержащим дефектам в алмазе. Более подробно этот вопрос будет обсуждён позже.

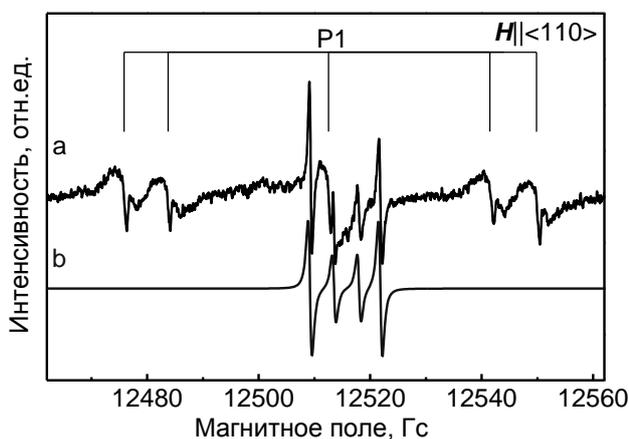


**Рис. 61.** Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–Si–C. Магнитное поле параллельно  $\langle 110 \rangle$ , температура записи спектров 300К. а) Экспериментальный спектр до облучения рентгеновским излучением. б) Экспериментальный спектр после облучения рентгеновским излучением

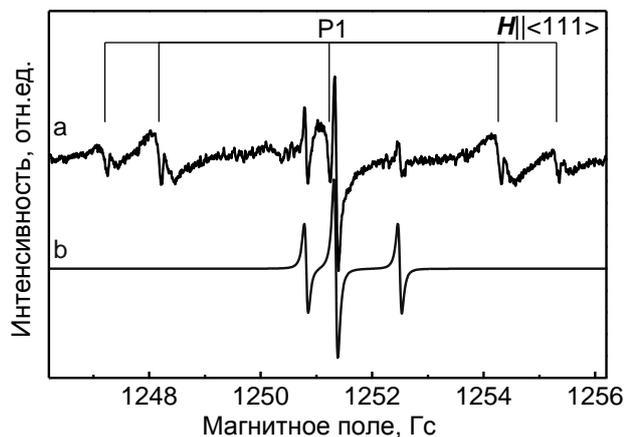
Для исследования зарядового состояния кремниевых центров KUL1 и KUL8 были проведены эксперименты с облучением образцов рентгеновским излучением. Облучение кристалла алмаза, для которого отсутствовал спектр ЭПР донорного азота, рентгеновским излучением при комнатной температуре в течение 30 минут приводит к увеличению интенсивности спектра ЭПР центра KUL1 и появлению спектра ЭПР донорного азота. При этом интенсивность спектра ЭПР кремниевого центра KUL8 уменьшается (рис. 61). Таким образом, в кристаллах алмаза, содержащих кремний-вакансионные центры в разных зарядовых состояниях (SiV<sup>0</sup> и SiV<sup>-</sup>), при рентгенов-

ском облучении происходит изменение зарядового состояния кремниевых центров, в этом процессе участвует также примесный замещающий азот. Отжиг при температуре 500°C приводит к восстановлению начального спектра ЭПР (рис.61). Такой же, но более слабый эффект изменения зарядового состояния наблюдается при облучении образцов ультрафиолетовым излучением.

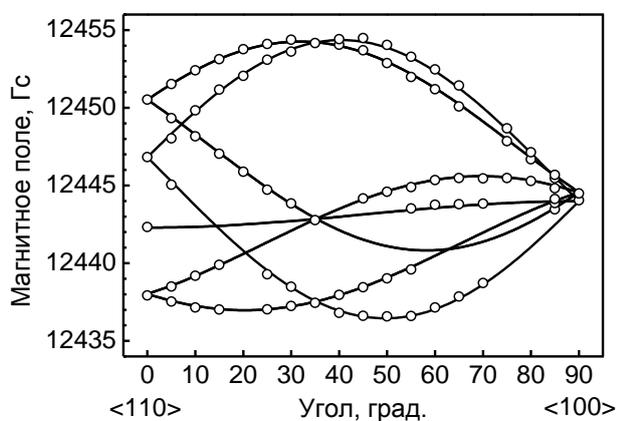
Как уже было отмечено выше, в спектрах люминесценции кристаллов алмаза, выращенных с примесью кремния, наблюдается слабая оптическая система 720 нм, отнесенная многими авторами к неконтролируемой примеси. Поскольку одной из наиболее часто встречающейся примесью в алмазе является примесь бора, для проверки этого предположения были синтезированы кристаллы алмаза в системе Mg–C–Si с дополнительным введением в ростовую среду бора, а в качестве геттера примесного азота в некоторых экспериментах использовался алюминий. Исследование полученных образцов показало вблизи центральной линии донорного азота новый ЭПР спектр с  $S=1/2$  и анизотропным  $g$ -фактором (рис. 62-64). Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, он описывается спин-гамильтонианом (35) с параметрами:  $S=1/2$ ,  $g_1=2.0033(1)$ ,  $g_2=2.0004(1)$ ,  $g_3=2.0024(1)$ . Главные значения  $g$ -тензора имеют следующие направления (с точностью 1°):  $g_3$  параллельно  $[01 \bar{1}]$ ,  $g_1$  отклонён на 50° от  $[011]$ ,  $g_2$  близко к оси третьего порядка  $[1 \bar{1} \bar{1}]$ .



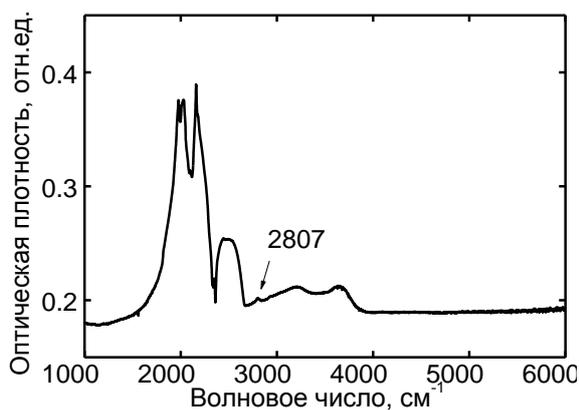
**Рис. 62.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–C с примесными Si и B (магнитное поле параллельно  $\langle 110 \rangle$ , температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра SiB



**Рис. 63.** а) Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–C с примесными Si и B (магнитное поле параллельно  $\langle 111 \rangle$ , температура записи спектра 300К). б) Моделированный спектр центра SiB



**Рис. 64.** Рассчитанная угловая зависимость спектра SiB. Точками отмечены экспериментально полученные значения (температура записи спектров 300К, частота 34.8700 ГГц).



**Рис. 65.** ИК-спектр поглощения алмаза, синтезированного в системе Mg–C с примесными Si и B и алюминием в качестве геттера азота. Отмечен пик с максимумом  $2807 \text{ см}^{-1}$  как наиболее интенсивный пик поглощения примесного бора

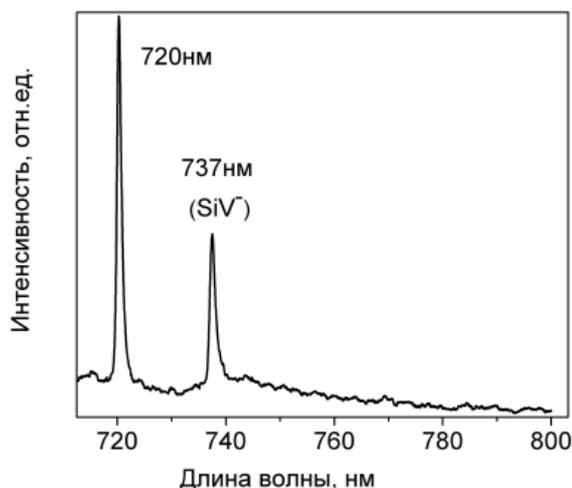
Тщательный анализ показал, что спектр, относящийся к замещающему азоту (P1-центру) в нарощенном алмазном слое, характеризуется очень узкими линиями. В соответствии с работой [228] измеренная ширина линии спектра ЭПР замещающего

азота соответствует концентрации азота меньше 10 ppm. Данные, полученные методом ЭПР, согласуются с данными, полученными методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах поглощения регистрируется примесь бора (0.1-1 ppm) и низкая концентрация примесного азота. На рис. 65 показан ИК-спектр кристалла алмаза, выращенного в системе Mg–Si–C с алюминием в качестве геттера азота и небольшой добавкой бора.

Можно отметить, что по своим значениям  $g$ -факторов и отклонениям их от кристаллографических осей наблюдаемый центр аналогичен центру N3 (по номенклатуре Аммерлана [3]), содержащему атомы титана и азота в соседних углеродных положениях [92]. Можно предположить, что низкая симметрия нового центра обусловлена вхождением примесных атомов кремния и бора в соседние углеродные положения решетки. Отжиг кристаллов алмаза при высоких значениях P, T-параметров показал, что новый центр стабилен при отжиге до 1900°C.

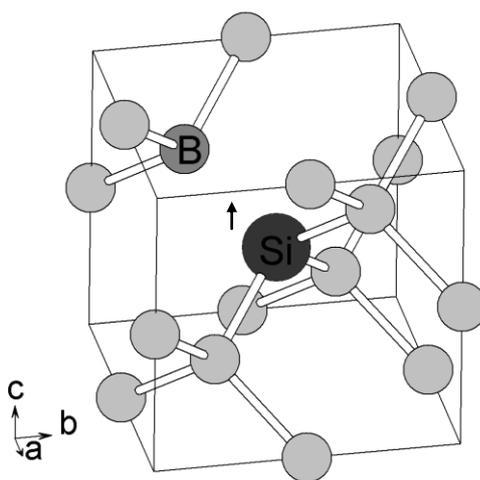
Предполагается, что атомы кремния могут находиться в замещающем положении в алмазной кристаллической решётке, как и другие примесные атомы (Ni, Ti, P и т.д.). Однако при высоких температурах отжига механическое напряжение, создаваемое крупным примесным атомом в замещающем положении, снимается; один из ближайших атомов смещается в междоузельное положение, а примесный атом, в свою очередь, смещается в направлении образовавшейся вакансии. В результате такой трансформации вокруг примесного атома реализуется структура двойной полувакансии. Отметим, что в некоторых случаях возможно формирование стабильных ростовых дефектов, в которых примесные атомы находятся в соседних углеродных положениях в алмазной кристаллической решётке. Например, ранее, в HPHT алмазах, синтезированных при температуре 1870K и давлении 5.5 ГПа в системе Ni-C (с использованием Ti в качестве геттера азота), был обнаружен центр NiV с  $S=1$  и симметрией  $C_{3v}$ , в котором примесные атомы Ni и V находятся в ближайших узлах кристаллической решётки [81].

Проявление нового парамагнитного центра коррелирует с появлением системы 720 нм в спектрах люминесценции. Причем с увеличением содержания бора происходит уменьшение относительной интенсивности люминесценции центра SiV и увеличение относительной интенсивности системы люминесценции 720 нм (рис. 66). Поэтому можно сделать вывод о том, что система 720 нм в спектрах ФЛ связана с вхождением кремния и бора в алмазную кристаллическую решётку.



**Рис. 66.** Спектр фотолюминесценции алмаза, синтезированного в системе Mg–C с примесными Si и B (температура записи спектра 80К,  $\lambda_{\text{возб}}=532$  нм)

Таким образом, можно предположить, что синтез в системе Mg–C с примесью кремния и бора привел к образованию оптически активного парамагнитного центра SiB, где атомы кремния и бора занимают ближайшие углеродные положения (рис. 67). При этом понижение симметрии такого центра с  $C_{3v}$  до  $C_s$  связано как с искажением ближайшего окружения примесного кремния из-за большого атомного размера, так и с уменьшением длины связей C–B. Подобный эффект наблюдался ранее для парамагнитного центра N3 [92]. Парамагнетизм нового центра обусловлен неспаренным электроном с преимущественной локализацией на атоме кремния.



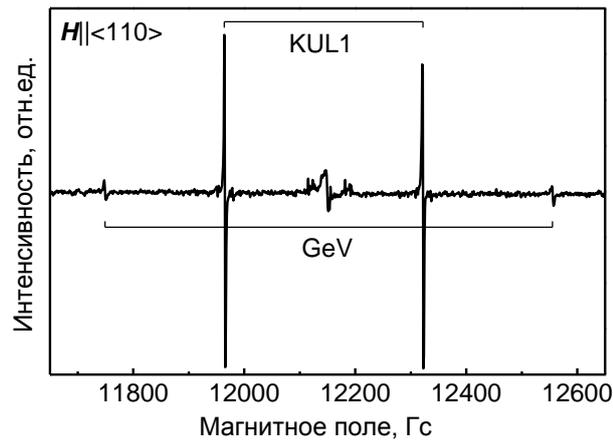
**Рис. 67.** Структура центра SiB в алмазе

Согласно предложенной модели центр SiB является нейтрально заряженным. Эксперименты по облучению рентгеном показали, что рентгеновское излучение не

приводит к изменению интенсивности спектра ЭПР исследуемого центра (в отличие от центров  $\text{SiV}^-$  и  $\text{SiV}^0$ ), что подтверждает предположение о нейтральном зарядовом состоянии центра  $\text{SiB}$ . Таким образом, был обнаружен новый оптически активный центр в алмазе, зарядовое состояние которого не зависит от наличия доноров электрона, в отличие от NV- и SiV-центров.

### 3.3.3. Исследование германий-вакансионного дефекта в алмазе

Исследование кристаллов, синтезированных в системе Mg–Ge–C, методом ЭПР показало наличие в них центров P1 и KUL1 (замещающий атом азота и кремний-вакансионный центры). Появление кремниевых центров обусловлено неконтролируемой примесью кремния в ростовой системе. В спектрах ЭПР выращенных кристаллов обнаружен новый парамагнитный центр с электронным спином  $S=1$  (рис. 68, 69) [229, 230, 231, 232]. Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, что новый



**Рис. 68.** Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–Ge–C, записанный при температуре  $T=300\text{K}$  для ориентации  $H \parallel \langle 110 \rangle$

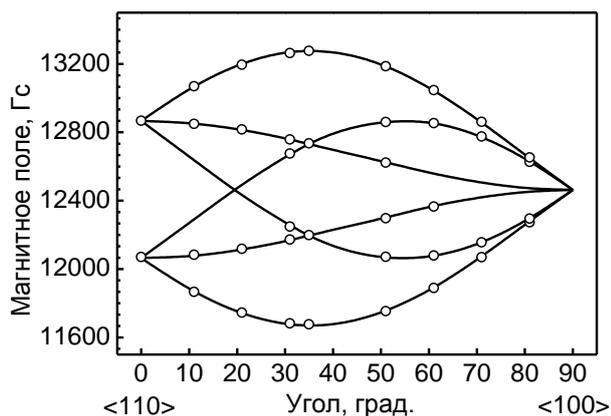
парамагнитный центр характеризуется аксиальной симметрией с осью симметрии параллельной  $\langle 111 \rangle$ , и описывается спин-гамильтонианом (34):

$$H = \beta \bar{S} g \bar{H} + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} \bar{S}^2 \right) + E \left( S_x^2 - S_y^2 \right),$$

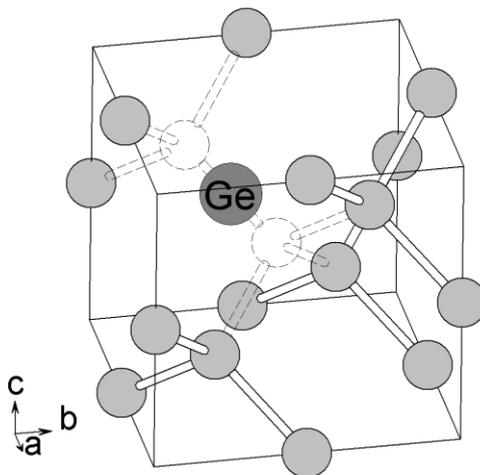
со следующими параметрами:  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0025(1)$ ,  $g_{\perp}=2.0027(1)$ ,  $D=803(5)$  Гс,  $E=0$ .

Как уже было показано, новый спектр характеризуется аксиальной симметрией с осью симметрии, направленной вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$ . В алмазной решётке возможны несколько типов точечных дефектов, которые бы имели необходимую симметрию. Известно, что примесные атомы с большими атомными

радиусами образуют в алмазе дефекты в виде расщепленной вакансии, в центре которой находится примесный атом. Такие дефекты характеризуются соответствующей симметрией  $D_{3d}$  с осью третьего порядка, направленной вдоль  $\langle 111 \rangle$ . Поскольку наблюдаемый спектр имеет ту же симметрию и спиновое состояние, что и кремний-вакансионный центр  $SiV^0$  (KUL1) [104], новый парамагнитный центр GeV был отнесен к нейтральному дефекту со структурой атом германия в двойной полувакансии (рис. 70).



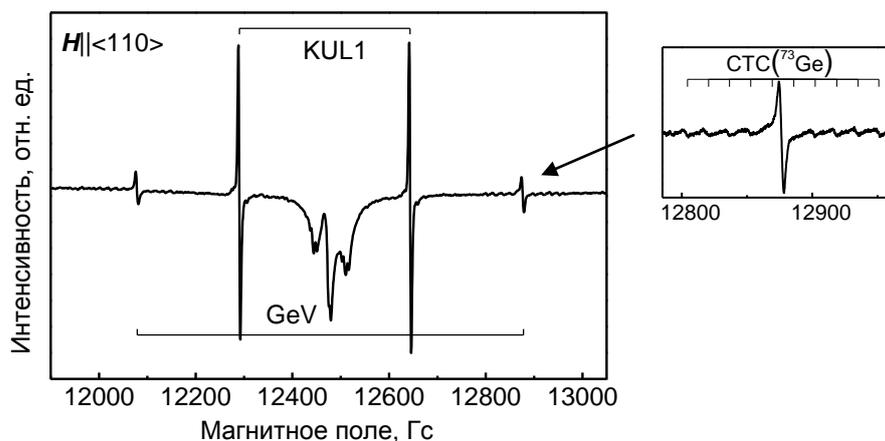
**Рис. 69.** Рассчитанная угловая зависимость спектра GeV. Точками отмечены экспериментально полученные значения (температура записи спектров 300К, частота 34.9336 ГГц)



**Рис. 70.** Структура центра GeV в алмазе

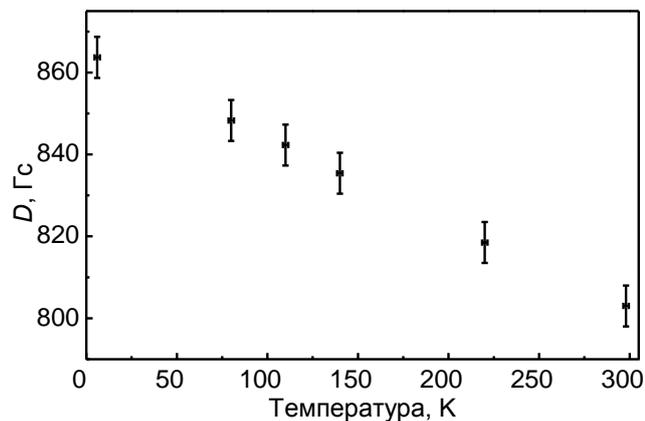
Для подтверждения наличия в структуре дефекта атома германия был проведен дополнительный ростовой эксперимент с использованием 50/50 смеси германия с природным содержанием изотопов и германия 99.4 % обогащенного  $^{73}\text{Ge}$  (получен из Центра молекулярных исследований, Москва). Изотоп  $^{73}\text{Ge}$  характеризуется нали-

нием магнитного ядра со спином  $I=9/2$ . Для полученного образца в спектре ЭПР удалось зарегистрировать практически изотропную сверхтонкую структуру от одного атома  $^{73}\text{Ge}$  ( $A \approx 16.4(2)$  Гс), что подтверждает предположение о том, что в структуру нового центра входит атом германия (рис. 71). Сверхтонкая структура  $^{73}\text{Ge}$  для GeV центра является практически изотропной, как и СТС атома  $^{29}\text{Si}$  в структуре  $\text{SiV}^0$  центра. Используя формулы (23-25), получим спиновую плотность на s-орбитали атома Ge (для свободного атома германия  $A_{\text{iso}} = -843.2$  Гс [172])  $\approx 2\%$ . Такое же значение спиновой плотности находится на s-орбитали кремния в структуре  $\text{SiV}^0$  центра [104].



**Рис. 71.** Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–Ge–C с  $^{73}\text{Ge}$  ( $I=9/2$ ) (температура записи спектра 300К, ориентация кристалла  $H \parallel \langle 110 \rangle$ ). Во вставке показана сверхтонкая структура одного атома германия  $^{73}\text{Ge}$

Для нового спектра наблюдается необычно большое значение параметра  $D$  (расщепление в нулевом поле). Такую большую величину параметра  $D$  можно объяснить вкладом спин-орбитального взаимодействия. Как известно, обычно рассматриваются два вклада в  $D$ -тензор: вклад, возникающий вследствие диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия, и вклад, возникающий вследствие спин-орбитального взаимодействия. По сравнению с кремнием у германия константа спин-орбитального взаимодействия значительно больше ( $\lambda(\text{Ge})=940 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Si})=149 \text{ см}^{-1}$  [197]), что может привести к большему значению параметра  $D$ . Рассматривая разницу в величине  $D$  между кремний-вакансионным и германий-вакансионным центром, можно также отметить, что Ge имеет больший атомный размер, чем Si [233], что в результате приводит к отличному распределению электронной плотности и, таким образом, разнице в величине параметра тонкой структуры.



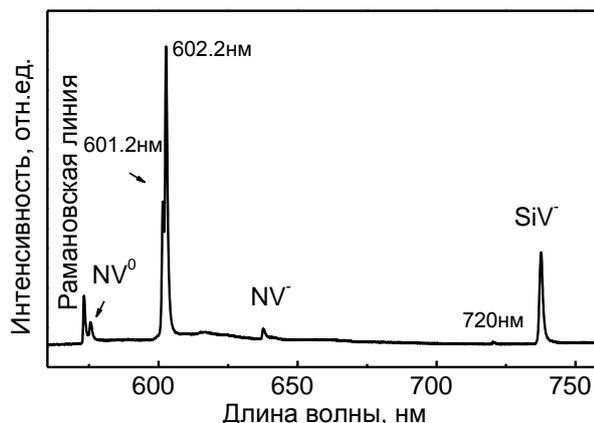
**Рис. 72.** Зависимость параметра  $D$  центра GeV от температуры

В ходе исследований было замечено, что расщепление в нулевом поле зависит от температуры. Поэтому дополнительно были записаны спектры алмаза для ориентации  $\mathbf{H}||\langle 110 \rangle$  в температурном интервале от 6 до 298 К в Q-диапазоне частот (рис. 72). Было обнаружено, что параметр  $D$  линейно растёт с уменьшением температуры в интервале 6-298 К. Следует отметить, что для центра  $\text{SiV}^0$  наоборот наблюдается уменьшение  $D$  с уменьшением температуры [101, 104]. К такой температурной зависимости может приводить различное распределение электронной плотности для данных центров и, как следствие, различные знаки вкладов спин-спинового и спин-орбитального взаимодействий для GeV-центра.

Несмотря на то, что спектр ЭПР нового центра GeV слабоинтенсивный, для температуры выше 140 К было отмечено, что его интенсивность уменьшается с увеличением температуры, но отклоняется от закона Кюри в отличие от интенсивности спектра KUL1, что может быть связано с различной энергетической щелью между основным триплетным и возбужденным синглетным состояниями. Был сделан вывод о том, что центр находится в основном триплетном состоянии, как и центр  $\text{SiV}^0$  [104]. Эксперименты с облучением кристаллов алмаза рентгеном и светом в УФ диапазоне показали, что парамагнитный центр GeV не участвует в перезарядке с примесным азотом. Это не позволило отнести оптическую систему 602 нм к какому-либо конкретному зарядовому состоянию GeV-центра.

Отжиг кристаллов алмаза при высоких давлении и температуре показал, что германиевый центр стабилен вплоть до температуры 2000°C, стабильность при высокой температуре характерна для примесных дефектов со структурой примесный атом в двойной полувакансии. Концентрация центров GeV по данным ЭПР оценена

на уровне  $\sim 2$  ppm, что совпадает с данными по концентрации германия, полученными методом энергодисперсионного анализа.



**Рис. 73.** Спектр фотолюминесценции алмаза, синтезированного в системе Mg–Ge–C (температура записи спектра 80К,  $\lambda_{\text{возб}}=532$  нм)

Все кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg–Ge–C, имеют характерную систему 602 нм в спектрах ФЛ, отнесенную ранее к проявлению германиевого центра (рис. 73), что подтверждает вхождение Ge в алмазную кристаллическую решётку. Дополнительные пики с максимумами 575 и 637 нм относятся к центрам  $NV^0$  и  $NV^-$ , соответственно. Также в спектрах ФЛ исследуемых образцов наблюдается система 737 нм, относящаяся к дефекту  $SiV^-$ . Дополнительные исследования показали, что кремний находится в ростовой системе в следовых количествах в качестве неконтролируемой примеси. В спектрах люминесценции исследуемых кристаллов наблюдается слабая система 720 нм, что говорит об образовании в этих кристаллах центров  $SiB$ , образующихся из-за наличия неконтролируемых примесей бора и кремния.

### 3.3.4. Выводы

В образцах, синтезированных в системах, содержащих примесные кремний и бор, наблюдается новый парамагнитный центр со следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1/2$ ,  $g_1=2.0033(1)$ ,  $g_2=2.0004(1)$ ,  $g_3=2.0024(1)$ . Главные значения  $g$ -тензора имеют следующие направления:  $g_3$  параллельно  $[01\bar{1}]$ ,  $g_1$  отклонён на  $50^\circ$  от  $[011]$ . Предполагается, что низкая симметрия нового центра обусловлена вхождением атомов кремния и бора в соседние углеродные положения решетки. Понижение симметрии центра  $SiB$  от  $C_{3v}$  до  $C_s$  обусловлено большим атомарным размером атома

кремния и отклонением связи Si-B от направления  $\langle 111 \rangle$ . Данный парамагнитный дефект (SiB) проявляется в спектрах люминесценции в виде БФЛ 720 нм.

В образцах, синтезированных в системах, содержащих германий, удалось обнаружить парамагнитный центр, характеризующийся симметрией  $D_{3d}$  с осью симметрии  $\langle 111 \rangle$  и следующими параметрами спин-гамильтониана:  $S=1$ ,  $g_{\parallel}=2.0025(1)$ ,  $g_{\perp}=2.0027(1)$ ,  $D=803(5)$  Гс,  $E=0$ . Спектр ЭПР кристалла алмаза, выращенного в системе обогащенной изотопом  $^{73}\text{Ge}$ , характеризуется проявлением СТС от одного атома  $^{73}\text{Ge}$  ( $I=9/2$ ). Предполагается, что новый спектр относится к нейтральному дефекту, в котором атом германия находится в структуре двойной полувакансии ( $\text{GeV}^0$ ). В спектрах люминесценции образцов проявляется оптическая система 602 нм, которая была ранее отнесена к проявлению германий-вакансионного дефекта.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружен новый фосфорсодержащий центр NP6. Показано, что фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 со структурой – атом фосфора в двойной полувакансии, связаны с исходными центрами NP1, NP2 и NP3 и появляются в результате трансформации тетраэдрического окружения вокруг атома фосфора на октаэдрическое при высокотемпературном отжиге.

2. Показано, что фосфорсодержащие центры со структурой – атом фосфора в двойной полувакансии, являются эффективными центрами захвата вакансий. После облучения электронами и отжига при температуре 700°C алмазов, содержащих центры NP4, NP5 и NP6, образуется новый парамагнитный центр NP7. Центр имеет структуру восьмивакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора.

3. Установлено, что в результате синтеза в системе P–C с высоким содержанием фосфора с добавлением Al в качестве геттера азота, образуются микрокристаллы алмаза, содержащие парамагнитные центры MA1, NP3, а также фосфорные парамагнитные центры NP8 и NP9. Неоднородное распределение примеси фосфора для различных микрокристаллов приводит в ряде образцов к появлению спектра ЭПР электронов проводимости в форме линии Дайсона при температуре 40К.

4. Показано, что примесный азот является акцептором электрона для примеси фосфора, образуя комплексные дефекты с фосфором, и препятствует формированию *n*-типа проводимости при легировании алмаза фосфором.

5. Выявлено три новых парамагнитных центра: OX1, OX2 и OX3 в синтетических алмазах, выращенных в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–C. Сделано предположение, что высокая анизотропия *g*-факторов исследуемых центров обусловлена большой константой спин-орбитального взаимодействия атомов кислорода в структуре дефектов. Показано, что введение в ростовую систему воды с <sup>17</sup>O приводит к уширению линий спектра ЭПР OX1. Сделано предположение, что это уширение связано с неразрешённой СТС изотопа <sup>17</sup>O с  $A \approx 1$  Гс.

6. Обнаружен новый водородсодержащий парамагнитный центр VОН в алмазах, выращенных в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–C. На основании данных ЭПР для данного дефекта предположена модель в виде кислород-водород-вакансионного комплекса.

7. Обнаружен новый низкосимметричный парамагнитный центр SiB со спином  $S=1/2$  в образцах, синтезированных в системе Mg–C с добавлением кремния и бора. Сделано предположение, что низкая симметрия центра обусловлена вхождением атомов кремния и бора в соседние углеродные положения решетки. Данный парамагнитный дефект является оптически активным и проявляется в спектрах люминесценции в виде бесфононной линии 720 нм.

8. В алмазах, синтезированных в системе Mg–C с добавлением германия, обнаружен новый парамагнитный центр GeV с электронным спином  $S=1$ , характеризующийся аксиальной симметрией  $D_{3d}$  с осью симметрии параллельной  $\langle 111 \rangle$ .

9. Наличие СТС от одного атома  $^{73}\text{Ge}$  для спектра ЭПР GeV в кристаллах, выращенных с обогащением изотопом  $^{73}\text{Ge}$  ( $I=9/2$ ), доказывает вхождение одного атома германия в структуру центра GeV. Сделано предположение, что новый спектр относится к нейтральному дефекту  $\text{GeV}^0$ , в котором атом германия находится в структуре двойной полувакансии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования серии синтетических алмазов позволили выявить особенности дефектообразования с участием примесных атомов фосфора, кислорода, водорода, кремния, германия. Установлено, что фосфор образует фосфор-азотные дефекты в алмазе, таким образом, примесь азота препятствует получению проводимости *n*-типа. Показано, что кислород действительно входит в кристаллы алмаза в виде точечных дефектов различной структуры, в том числе в виде водород-кислородного комплекса. Обнаружен новый нейтральный оптически активный парамагнитный центр SiB, зарядовое состояние которого не зависит от наличия доноров электрона, в отличие от азот- и кремний-вакансионных центров. Впервые методом ЭПР изучены алмазы, легированные германием. На основании данных СТС от <sup>73</sup>Ge однозначно установлено вхождение германия в структуру двойной полувакансии.

Дальнейшее исследование структуры и электронного состояния оптически и электрически активных центров в алмазе представляет несомненный интерес в связи с возможностью создания полупроводниковых устройств на основе алмаза, а также источников одиночных фотонов для приложений квантовой оптики. Последующие исследования могут быть направлены как на поиск других оптически и электрически активных дефектов в алмазе, в частности оптически активных вакансионно-примесных дефектов, так и на получение более глубокого понимания строения и электронной структуры уже известных центров посредством изучения изотопно-обогащённых синтетических алмазов, а также исходя из квантовохимических расчётов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Field J.E. The Properties of Natural and Synthetic Diamonds. – London: ACADEMIC PRESS, 1992. – 710 p.
2. Бескрованов В.В. Онтогенез алмаза. – Новосибирск: Наука, 2000. – 263 с.
3. Ammerlaan C.A.J. Paramagnetic centres in diamond. – Amsterdam: Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, 1999. – 74 p.
4. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115. – P. 1546-1552.
5. Briddon P.R., Jones R. Theory of impurities in diamond // *Physica B.* – 1993. – V. 185. – P. 179-189.
6. Woods G.S., van Wyk J.A., Collins A.T. The nitrogen content of type Ib synthetic diamond // *Phil. Mag. B.* – 1990. – V. 62. – P. 589-595.
7. Collins A.T., Stanley M., Woods G.S. Nitrogen isotope effects in synthetic diamonds // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1987. – V. 20. – P. 969-974.
8. Farrer R.G. On the substitutional nitrogen donor in diamond // *Solid State Comm.* – 1969. – V. 7. – P. 685—688.
9. Goss J.P., Briddon P.R., Jones R., Sque S. Donor and acceptor states in diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. – V. 13. – P. 684–690.
10. Lawson S.C., Fisher D., Huntz D.C., Newton M.E. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – V. 10. – P. 6171–6180.
11. Davies G. The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1976. – V. 9. – P. L537-L542.
12. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // *Phil. Mag. B.* – 1994. – V. 69. – P. 1149-1153.
13. Tucker O.D., Newton M.E., Baker J.M. EPR and  $^{14}\text{N}$  electron-nuclear double-resonance measurements on the ionized nearest-neighbor dinitrogen center in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 15586-15596.
14. Shiryaev A.A., Hutchison M.T., Dembo K.A., Dembo A.T., Iakoubovskii K., Klyuev Yu.A., Naletov A.M. High-temperature high-pressure annealing of diamond

Small-angle X-ray scattering and optical study // *Physica B.* – 2001. – V. 308–310. – P. 598–603.

15. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G. S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Phil. Mag. B.* – 1995. – V. 72. – P. 351-361.

16. Jones R., Briddon P.R., Öberg S. First-principles theory of nitrogen aggregates in diamond // *Phil. Mag. Lett.* – 1992. – V. 66. – P. 67-74.

17. Smith W.V., Gelles I.L., Sorokin P.P. Electron spin resonance of acceptor states in diamond // *Phys. Rev. Lett.* – 1959. – V. 2. – P. 39-40.

18. Shcherbakova M.Ya., Nadolnny V.A., Sobolev E.V. The N3 center in natural diamonds, from ESR data // *J. Struct. Chem.* – 1978. – V. 19. – P. 261-269.

19. Van Wyk J.A. Carbon-12 hyperfine interaction of the unique carbon of the P2 (ESR) or N3 (optical) centre in diamond // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – P. L981-L983.

20. Clark C.D., Norris C.A. The polarization of luminescence associated with the 4150 and 5032Å centres in diamond // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1970. – V. 3. – P. 651-658.

21. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature.* – 1977. – V. 270. – P. 141-144.

22. Allen B.P., Evans T. Aggregation of Nitrogen in Diamond, Including Platelet Formation // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1981. – V. 375. – P. 93-104.

23. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1982. – V. 381. – P. 159-178.

24. Kupriyanov I.N., Pal'yanov Yu.N., Kalinin A.A., Borzdov Yu.M., Efremov A.V. High pressure high temperature treatment of synthetic diamonds of mixed Ib-IaAB type // *Book of Abstracts of 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides.* – Berlin, 2007. – P. 33.

25. Nadolnny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P. EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system // *Lithos.* – 2009. – V. 112S. – P. 865–869.

26. Davies G., Hamer M.F. Optical Studies of the 1.945 eV Vibronic Band in Diamond // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1976. – V. 348. – P. 285-298.

27. Davies G., Lawson S.C., Collins A.T. Vacancy-related centers in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 13157-13170.

28. Loubser J.H.N., van Wyk J.A. Electron spin resonance in the study of diamond // *Rep. Prog. Phys.* – 1978. - V. 41. – 1201-1248.
29. Gali A., Fyta M., Kaxiras E. Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 155206.
30. Redman D.A., Brown S., Sands R.H., Rand S.C. Spin Dynamics and Electronic States of N-V Centers in Diamond by EPR and Four-Wave-Mixing Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67. – P. 3420-3423.
31. Ralph J.E., Radiation Induced Changes in the Cathodoluminescence Spectra of Natural Diamonds // *Proc. Phys. Soc.* – 1959. – V. 76. – P. 688-696.
32. Davies G. Dynamic Jahn-Teller distortions at trigonal optical centres in diamond // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. - V. 12. – P. 2551-2566.
33. Collins A.T., Lawson S.C. Cathodoluminescence studies of isotope shifts associated with localised vibrational modes in synthetic diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V. 1. – P. 6929-6937.
34. Mita Y. Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 11360-11364.
35. Kennedy T.A., Colton J.S., Butler J.E., Linares R.C., Doering P.J. Long coherence times at 300K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 4190-4192.
36. Цуканов А.В. NV-центры в алмазе. Часть I. общие сведения, технология изготовления, структура спектра // *Микроэлектроника.* – 2012. – Т. 41. - С. 104–119.
37. Bar-Gill N., Pham L.M., Jarmola A., Budker D., Walsworth R.L. Solid-state electronic spin coherence time approaching one second // *Nature Comm.* – 2013. – V. 4. – P. 1743.
38. Цуканов А.В. NV-центры в алмазе. Часть II: спектроскопия, измерения, квантовые операции // *Микроэлектроника.* – 2012. – Т. 41. - С. 163–180.
39. Rogers L.J., Armstrong S., Sellars M.J., Manson N.B. Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies // *New Journal of Physics.* – 2008. – V. 10. – P. 103024.
40. Sreenivasan V.K.A., Zvyagin A.V., Goldys E.M. Luminescent nanoparticles and their applications in the life sciences // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013. – V. 25. – P. 194101.

41. Robledo L., Childress L., Bernien H. Hensen B., Alkemade P.F.A., Hanson R. High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register // *Nature*. – 2011. – V. 477. – P. 574-578.
42. Hausmann B.J.M., Babinec T.M., Choy J.T., Hodges J.S., Hong S., Bulu I., Yacoby A., Lukin M.D., Lončar M. Single-color centers implanted in diamond nanostructures // *New Journal of Physics*. – 2011. – V. 13. – P. 045004.
43. Li L., Schröder T., Chen E.H., Walsh M., Bayn I., Goldstein J., Gaathon O., Trusheim M. E., Lu M., Mower J., Cotlet M., Markham M. L., Twitchen D. J., Englund D. Coherent spin control of a nanocavity-enhanced qubit in diamond // *Nature Comm.* – 2015. – V. 6. – P. 6173.
44. Collins A.T., Williams A.W.S. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1971. - V. 4. – P. 1789-1800.
45. Collins A.T. The Optical and Electronic Properties of Semiconducting Diamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 1993. – V. 342. – P. 233-244.
46. Wedepohl P.T. Electrical and Optical Properties of Type IIb Diamonds // *Proc. Phys. Soc.* – 1956. – V. 70. – P. 177-185.
47. Chrenko R.M. Boron, the Dominant Acceptor in Semiconducting Diamond // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 7. – P. 4560-4567.
48. Ammerlaan C.A.J., van Kemp R. Magnetic resonance spectroscopy in semiconducting diamond // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985. – V. 18. – P. 2623-2629.
49. Mainwood A. Substitutional impurities in diamond // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. - V. 12. – P. 2543-2549.
50. Breuer S.J., Briddon P.R. Ab initio study of substitutional boron and the boron-hydrogen complex in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – P. 10332-10336.
51. Melton C.E., Giardini A.A. The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds // *Am. Miner.* – 1981. – V. 66. – P. 746-750.
52. Sellschop J.P.F., Madiba C.C.P., Annegarn H.J. Light volatiles in diamond: physical interpretation and genetic significance // *Nucl. Instrum. Methods.* – 1980. – V. 168. – P. 529-534.
53. McNamara K.M., Williams B.E., Gleason K.K., Scruggs B.E. Identification of defects and impurities in chemical-vapor-deposited diamond through infrared spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – P. 2466-2472.

54. Woods G.S., Collins A.T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1983. – V. 44. – P. 471-475.
55. De Weerd F., Pal'yanov Yu.N., Collins A.T. Absorption spectra of hydrogen in <sup>13</sup>C diamond produced by high-pressure, high-temperature synthesis // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – P. 3163–3170.
56. Goss J.P., Briddon P.R., Hill V., Jones R., Rayson M.J. Identification of the structure of the 3107 cm<sup>-1</sup> H-related defect in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2014. – V. 26. – P. 145801.
57. Kiflawi I., Fisher D., Kanda H., Sittas G. The creation of the 3107 cm<sup>-1</sup> hydrogen absorption peak in synthetic diamond single crystals // *Diam. Relat. Mater.* – 1996. – V. 5. – P. 1516-1518.
58. Goss J.P., Jones R., Heggie M.I., Ewels C.P., Briddon P.R., Öberg S. Theory of hydrogen in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 115207.
59. Goss J.P. Theory of hydrogen in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – P. R551–R580.
60. Holder S.L., Rowan L.G., Krebs J.J. Electron paramagnetic resonance forbidden transitions from hydrogen in polycrystalline diamond films // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. – P. 1091-1093.
61. Zhou X., Watkins G.D., McNamara R.K.M., Messmer R.P., Chawla S. Hydrogen-related defects in polycrystalline CVD diamond // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 7881-7890.
62. Talbot-Ponsonby D.F., Newton M.E., Baker J.M., Scarsbrook G.A., Sussmann R.S., Whitehead A.J., Pfenninger S. Multifrequency EPR, 1H ENDOR, and saturation recovery of paramagnetic defects in diamond films grown by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 2264-2270.
63. Glover C., Newton M.E., Martineau P., Twitchen D.J., Baker J.M. Hydrogen Incorporation in Diamond: The Nitrogen-Vacancy-Hydrogen Complex // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – P. 185507.
64. Glover C., Newton M.E., Martineau P.M., Quinn S., Twitchen D.J. Hydrogen Incorporation in Diamond: The Vacancy-Hydrogen Complex // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 135502.
65. Chevallier J., Theys B., Lusson A., Grattapain C., Deneuville A., Gheeraert E. Hydrogen-boron interactions in p-type diamond // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 7966-7969.

66. Teukam Z., Chevallier J., Saguy C., Kalish R., Ballutaud D., Barbé M., Jomard F., Tromson-Carli A., Cytermann C., Butler J.E., Bernard M., Baron C., Deneuve A. Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers // *Nature materials*. – 2003. – V. 2. – P. 482-486.
67. Chevallier J., Jomard F., Teukam Z., Koizumi S., Kanda H., Sato Y., Deneuve A., Bernard M. Hydrogen in n-type diamond // *Diamond Relat. Mat.* – 2002. – V. 11. – P. 1566-1571.
68. Samilovich M.I., Bezrukov G.N., Butuzov V.P. Electron paramagnetic resonance of nickel in synthetic diamond // *Sov. Phys. JETP Lett.* – 1971. – V. 14. – P. 379-381.
69. Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 41. – P. 3905-3913.
70. Collins A.T., Kanda H., Burns R.C. Segregation of nickel-related optical centres in the octahedral growth sectors of synthetic diamond // *Phil. Mag. B*. – 1990. – V. 61. – P. 797-810.
71. Isoya J., Kanda H., Uchida Y. EPR studies of interstitial Ni centers in synthetic diamond crystals // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42. – P. 9843-9852.
72. Mason P.W., Ham F.S., Watkins G.D. Magnetic circular dichroism of the 1.404-eV interstitial nickel absorption transition in high-pressure synthetic diamond // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60. – P. 5417-5428.
73. Collins A.T., Stanley M. Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1985. – V. 18. – P. 2537-2545.
74. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P. New paramagnetic centres containing nickel ions in diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 1993. – V. 3. – P. 17-21.
75. Nadolinny V.A., Baker J.M., Yuryeva O.P. EPR Study of the Peculiarities of Incorporating Transition Metal Ions into the Diamond Structure // *Appl. Magn. Reson.* – 2005. – V. 28. – P. 365-381.
76. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P., Baker J.M. A study of  $^{13}\text{C}$  hyperfine structure in the EPR of nickel-nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1999. – V. 11. – P. 7357-7376.

77. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P. Structure and creation conditions of complex nitrogen-nickel defects in synthetic diamonds // *Diam. Relat. Mater.* – 1994. – V. 3. – P. 1196-1200.
78. Watkins G.D. Deep levels in semiconductors // *Physica B.* – 1983. – V. 117-118. – P. 9-15.
79. Ludwig G.W., Woodbury H.H. Electron Spin Resonance in Semiconductors // *Solid State Physics.* – 1962. – V. 13. – P. 223-304.
80. Nadolinny V.A., Baker J.M., Newton M.E., Kanda H. EPR studies of a nickel-boron centre in synthetic diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2002. – V. 11.- P. 627-630.
81. Rakhmanova M.I., Nadolinny V.A., Yuryeva O.P. Impurity Centers in Synthetic and Natural Diamonds with a System of Electron-Vibronic Lines at 418 nm in Luminescence Spectra // *Physics of the Solid State.* – 2013. – V. 55. – P. 127-130.
82. Larico R., Justo J.F., Machado W.V.M., Assali L.V.C. Electronic properties and hyperfine fields of nickel-related complexes in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 115202.
83. Gippius A.A., Vavilov V.S., Zaitsev A.M., Zhakupbekov B.S. Defects production and interaction in ion-implanted diamond // *Physica B.* – 1983. – V. 116. – P. 187-194.
84. Orwa J.O., Aharonovich I., Jelezko F. Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.107. – P. 093512.
85. Багдасарян В.С., Маркосян Э.А., Матосян М.А., Торосян О.С., Шароян Э.Г. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Co}^{2+}$  в синтетических алмазах // *Физика твёрдого тела.* – 1975. – Т. 17. – С. 1518-1520.
86. Lawson S.C., Kanda H., Watanabe K., Kiflawi I., Sato Y., Collins A.T. Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – P. 4348-4357.
87. Twitchen D.J., Baker J.M., Newton M.E., Johnston K. Identification of cobalt on a lattice site in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 9-11.
88. Larico R., Assali L.V.C., Machado W.V.M., Justo J.F. Cobalt-related impurity centers in diamond: electronic properties and hyperfine parameters // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 415220.

89. Щербакова М.А., Соболев Е.В., Надолинный В.А. Электронный парамагнитный резонанс низкосимметричных примесных центров в алмазе // Докл. Акад. Наук СССР. – 1972. – Т. 204. – С. 851-854.
90. Newton M.E, Baker J.M.  $^{14}\text{N}$  ENDOR of the OK1 centre in natural type Ib diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1. – P. 10549-10561.
91. Van Wyk J.A, Loubser G.H.N, Newton M.E, Baker J.M. ENDOR and high-temperature EPR of the N3 centre in natural type Ib diamonds // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – P. 2651-2662.
92. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Shatsky V.S., Stepanov A.S., Golushko V.V., Rakhmanova M.I., Kupriyanov I.N., Kalinin A.A., Palyanov Yu.N., Zedgenizov D. New Data on the Nature of the EPR OK1 and N3 Centers in Diamond // Appl. Magn. Reson. – 2009. – V. 36. – P. 97-108.
93. Nadolinny V., Yuryeva O., Chepurov A., Shatsky V. Titanium Ions in the Diamond Structure: Model and Experimental Evidence // Appl. Magn. Reson. – 2009. – V. 36. – P. 109-113.
94. Etmimi K.M., Goss J.P., Briddon P.R., Gsies A.M. A density functional theory study of models for the N3 and OK1 EPR centres in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – P. 385502.
95. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S., Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L. Distribution of OK1, N3, and NU1 defects in diamonds of different habits // European Journal of Mineralogy. – 2012. – Vol. 24. – P. 645–650.
96. Nadolinny V., Palyanov Y., Yuryeva O., Zedgenizov D., Rakhmanova M., Kalinin A., Komarovskikh A. The influence of HTHP treatment on the OK1 and N3 centers in natural diamonds // Phys. Status Solidi A. – 2015. – V. 212. – P. 2474-2479.
97. Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Зайцев А.М., Дерягин Б.В., Спицын Б.В., Алексеенко А.Е. Исследование катодоллюминесценции эпитаксиальных пленок алмаза // Физика и техника полупроводников. – 1980. - Т. 14. - С. 1811-1813.
98. Collins A.T., Kamo M., Sato Y. A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5. – P. 2507-2514.
99. Clark C.D., Dickerson C.B. The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond // Surf. Coat. Technol. – 1991. – V. 47. – P. 336-343.

100. Collins A.T., Allers L., Wort C.J.H., Scarsbrook G.A. The annealing of radiation damage in De Beers colourless CVD diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 1994. – V. 3. – P. 932-935.
101. Iakoubovskii K., Stesmans A. Characterization of Defects in as-Grown CVD Diamond Films and HPHT Diamond Powders by Electron Paramagnetic Resonance // *Phys. Status. Solidi A.* – 2001. – V. 186. – P. 199-206.
102. Iakoubovskii K., Stesmans A. Characterization of hydrogen and silicon-related defects in CVD diamond by electron spin resonance // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 195207.
103. Iakoubovskii K., Stesmans A., Suzuki K., Kuwabara J., Sawabe A. Characterization of defects in monocrystalline CVD diamond films by electron spin resonance // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – P. 511-515.
104. Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M., Twitchen D.J., Williams S.D. Electron paramagnetic resonance studies of silicon-related defects in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 245205.
105. D'Haenens-Johansson U.F.S., Edmonds A.M., Green B.L., Newton M.E., Davies G., Martineau P.M., Khan R.U.A., Twitchen D.J. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 245208.
106. D'Haenens-Johansson U.F.S., Edmonds A.M., Newton M.E., Goss J.P., Briddon P.R., Baker J.M., Martineau P.M., Khan R.U.A., Twitchen D.J., Williams S.D. EPR of a defect in CVD diamond involving both silicon and hydrogen that shows preferential alignment // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 155205.
107. Goss J.P., Briddon P.R., Shaw M.J. Density functional simulations of silicon-containing point defects in diamond // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 075204.
108. Rogers L.J., Jahnke K.D., Teraji T., Marseglia L., Müller C., Naydenov B., Schauffert H., Kranz C., Isoya J., McGuinness L.P., Jelezko F. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state // *Nature Comm.* – 2014. – V. 5. – P. 4739.
109. Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., Dogadkin N.N., Shiryaev A.A. Optical characterization of some irradiation-induced centers in diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – V. 10. – P. 18-26.
110. Sittas G., Kanda H., Kiflawi I., Spear P. M. Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method // *Diam. Relat. Mater.* – 1996. – V. 5. – P. 866-869.

111. Kovalenko T.V., Ivakhnenko S.A. Properties of Diamonds Seed-Grown in the Magnesium–Carbon System // *Journal of Superhard Materials*. – 2013. – V. 35. – P. 131-136.
112. Sakaguchi J., Gamo M.N., Kikuchi Y., Yasu E., Haneda H., Suzuki T., Ando T. Sulfur: A donor dopant for n-type diamond semiconductors // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60. – P. R2139-R2141.
113. Kalish R., Reznik A., Uzan-Saguy C., Cytermann C. Is sulfur a donor in diamond? // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 757-759.
114. Van Wyk J.A., Loubser J.H.N. The ESR Investigation of a Singly Ionized Sulphur Centre in Ib Diamonds // *Materials Science Forum*. – 1986. – V. 10-12. – P. 923-928.
115. Baker J.M., van Wyk J.A., Goss J.P., Briddon P.R. Electron paramagnetic resonance of sulfur at a split-vacancy site in diamond // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 235203.
116. Hu X.J., Ye J.S., Hu H., Chen X.H., Shen Y.G. // Phosphorus ion implantation and annealing induced n-type conductivity and microstructure evolution in ultrananocrystalline diamond films // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 131902.
117. Jones R., Lowther J.E., Goss J. Limitations to n-type doping in diamond: The phosphorusvacancy complex // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – P. 2489-2491.
118. Koizumi S., Kamo M., Sato Y., Ozaki H., Inuzuka T. Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71. – P. 1065-1067.
119. Hasegawa M., Teraji T., Koizumi S. Lattice location of phosphorus in n-type homoepitaxial diamond films grown by chemical-vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 3068-3070.
120. Nesladek M. Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – V. 20. – P. R19–R27.
121. Kato H., Yamasaki S., Okushi H. n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 222111.
122. Zvanut M.E., Carlos W.E., Freitas J.A., Jamison K.D., Hellmer R.P. Identification of phosphorus in diamond thin films using electron paramagnetic-resonance spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65. – P. 2287–2289.
123. Casanova N., Gheeraert A., Deneuille A., Uzan-Saguy C., Kalish R. EPR study of phosphorus implanted IIa diamond // *Phys. Status Solidi (a)*. – 2000. – Vol. 181. – P. 5-10.

124. Samsonenko N.D., Tokii V.V., Gorban S.V. Electron paramagnetic resonance of phosphorus in diamond // *Sov. Phys. Solid State*. – 1991. – Vol. 33. – P. 1409–1410.
125. Isoya J., Katagiri M., Umeda T., Koizumi S., Kanda H., Son N.T., Henry A., Gali A., Janzen E. Pulsed EPR studies of Phosphorus shallow donors in diamond and SiC // *Physica B*. – 2006. – Vol. 376–377. – P. 358–361.
126. Isoya J., Kanda H., Akaishi M., Morita Y., Ohshima T. ESR studies of incorporation of phosphorus into high-pressure synthetic diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 1997. – Vol. 6. - P. 356-360.
127. Graf T., Brandt M.S., Nebel C.E., Stutzmann M., Koizumi S. Electron Spin Resonance of Phosphorus in n-Type Diamond Phys // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2002. – Vol. 193. – P. 434–441.
128. Nadolnny V.A., Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Newton M.J., Kryukov E., Sokol A.G. A new EPR data on the MA1 and NIRIM8 (NP1) phosphorus-related centers in synthetic 1b diamonds // *Appl. Magn. Reson.* – 2012. – Vol. 42. – P. 179-186.
129. Nadolnny V.A., Pal'yanov Yu.N., Kalinin A.A., Kupriyanov I.N., Veber S.L., Newton M.J. Transformation of As-Grown Phosphorus-Related Centers in HPHT Treated Synthetic Diamonds // *Appl. Magn. Reson.* – 2011. – Vol. 41. – P. 371-382.
130. Anderson A.B., Kostadinov L.N. P and N compensation in diamond molecular orbital theory // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 81. – P. 264-267.
131. Jones R., Goss J.P., Briddon P.R. Acceptor level of nitrogen in diamond and the 270-nm absorption band // *Phys.Rev. B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 033205.
132. Koizumi S., Watanabe K., Hasegawa M., Kanda H. Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction // *Science*. – 2001. – V. 292. –P. 1899-1901.
133. Suzuki M., Koizumi S., Katagiri M., Ono T., Sakuma N., Yoshida H., Sakai T., Uchikoga S. Electrical characteristics of n-type diamond Schottky diodes and metal/diamond interfaces // *Phys. Status Solidi A*. – 2006. – V. 203. – P. 3128-3135.
134. Iwasaki T., Hoshino Y., Tsuzuki K., Kato H., Makino T., Ogura M., Takeuchi D., Okushi H., Yamasaki S., Hatano M. High-Temperature Operation of Diamond Junction Field-Effect Transistors With Lateral p-n Junctions // *IEEE Electron Device Letters*. – 2013. - V. 34. – P. 1175-1177.
135. Newton M.E., Campbell B.A., Twitchen D.J., Baker J.M., Anthony T.R. Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy-interstitial recombination in diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2002. – V. 11. - P 618–622.

136. Davies G. Charge states of the vacancy in diamond // *Nature*. – 1977. – V. 269. – P. 498-500.
137. Kiflawi I., Mainwood A., Kanda, H., Fisher D. Nitrogen interstitials in diamond // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54. – P. 16719-16726.
138. Faulkner E.A., Lomer J.N. Electron spin resonance in electronirradiated diamond // *Phil. Mag.* – 1962. – V. 7. – P. 1995-2002.
139. Twitchen D. 'A study of defects and impurities in diamond'. PhD thesis, The University of Oxford, 1997.
140. Hunt D.C., Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Anthony T.R., Banholzer W.F., Vagarali S.S. // Identification of the neutral carbon <100>-split interstitial in diamond // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61. – P. 3863-3876.
141. Mainwood A., Lowther J.E., van Wyk J.A. The R2 EPR centre and 1.685 eV absorption line in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1993. – V. 5. – P. 7929-7934.
142. Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Tucker O.D., Anthony T.R., Banholzer W.F. Electron-paramagnetic-resonance measurements on the di-<001>-split interstitial center (R1) in diamond // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54. – P. 6988-6998.
143. Hunt D.C., Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Kirui J.K., van Wyk J.A., Anthony T.R., Banholzer W.F. EPR data on the self-interstitial complex O3 in diamond // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 6587-6597.
144. Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Shaw T.D., Briddon P.R., Öberg S. Interstitial aggregates in diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – V. 10. – P. 434-438.
145. Kiflawi I., Lang A.R. Polarised infrared cathodoluminescence from platelet defects in natural diamonds // *Nature*. - 1977. - V. 267. - P. 36-37.
146. Kiflawi I., Bruley J., Luiten W., van Tendeloo G. 'Natural' and 'man-made' platelets in type-Ia diamonds // *Phil. Mag. B*. - 1998. - V. 78. - P. 299-314.
147. Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Fall C.J., Briddon P.R., Öberg S. Extended defects in diamond: The interstitial platelet // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 67. – P. 165208.
148. Collins A.T. Optical centers produced in diamond by radiation damage // *New diamond and frontier carbon technology*. – 2007. – V. 17. – P. 47-61.
149. Mainwood A., Stoneham A.M. Stability of electronic states of the vacancy in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter*. -1997. – V. 9. – P. 2453–2464.

150. Twitchen D.J., Hunt D.C., Smart V., Newton M.E., Baker J.M. Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR) // *Diam. Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – P. 1572–1575.
151. Isoya J., Kanda H., Uchida Y., Lawson S.C., Yamasaki S., Itoh H., Morita Y. EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 1436-1439.
152. Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Anthony T.R., Banholzer W.F. Electron-paramagnetic-resonance measurements on the divacancy defect center R4/W6 in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 12900-12910.
153. Lomer J.N., Wild A.M.A. Electron spin resonance in electron irradiated diamond annealed to high temperatures // *Radiation Effects.* – 1973. – V. 17. – P. 37-44.
154. Iakoubovskii K., Stesmans A. Dominant paramagnetic centers in 17O-implanted diamond // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 045406.
155. Электронный парамагнитный резонанс / Под ред. С.С. Красильникова. – М.: МГУ, 2006. – 54 с.
156. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 549 с.
157. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М.: Наука, 1972. – 672 с.
158. Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. Магнитные резонансы в твёрдых телах. – Нижний Новгород: ННГУ, 2007. – 127 с.
159. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир. 1970. – 558 с.
160. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. - 346 с.
161. Thiele H., Erstling J., Such P., Hofer P. Win-EPR version: 921201. - Germany: BRUKER, 1992.
162. Weber R.T. WIN-EPR SimFonia User's Manual. - Germany: BRUKER, 1995.
163. Stoll S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* – 2006. – Vol. 178. – P. 42-55.
164. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – Vol. 10. – P. 3169-3175.

165. Pal'yanov Yu., Kupriyanov I., Khokhryakov A., Borzdov Yu., Gusev V., Van Royen J. Crystal growth and characterization of HPHT diamond from a phosphorus-carbon system // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – P. 1510–1516.
166. Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. Diamond Growth from a Phosphorus-Carbon System at High Pressure High Temperature Conditions // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 2599–2605.
167. Cao G.Z., Driessen F.A.J.M., Bauhuis G.J., Giling L.J., Alkemade P.F.A. Homoepitaxial diamond films codoped with phosphorus and nitrogen by chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 3125-3131.
168. Nadolinny V.A., Komarovskikh A.Y., Pal'yanov Y.N., Kupriyanov I.N. Transformation of As-Grown Phosphorus-Related Centers at HPHT Treatment of Synthetic Diamonds // *Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2013.* – Hasselt, Belgium, 2013. – P. 124.
169. Надолинный В.А., Комаровских А.Ю., Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н., ЭПР новых фосфорсодержащих центров в синтетических алмазах // *Журн. структур. химии.* – 2013. – Т. 54. – С. S88-S93.
170. Nadolinny V., Komarovskikh A., Pal'yanov Y., Kupriyanov I. EPR of new phosphorus-containing centers in synthetic diamonds // *Phys. Status Solidi A.* – 2013. – V. 210. – P. 2078-2082.
171. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. Investigation of phosphorus-related centers in synthetic diamonds grown at HPHT conditions in P-C medium // *Proc. of Modern development of magnetic resonance 2014.* - Kazan, 2014. - P. 75-76.
172. Morton J.R., Preston K.F. Atomic Parameters for Paramagnetic Resonance Data // *J. Magn. Reson.* – 1978. - Vol. 30. – P. 577-582.
173. Long R., Dai Y., Yu L., Jin H., Huang B. Study of vacancy on diamond (100) (2x1) surface from first-principles // *Applied Surface Science.* – 2008. – Vol. 254. – P. 6478–6482.
174. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 240 с
175. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. EPR of phosphorus in diamond crystals. An influence of nitrogen impurity, HTHP treatment and high phosphorus concentration // *Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2015.* –Hasselt, Belgium, 2015. – P. 86.

176. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y., Sokol A. EPR of synthetic diamonds heavily doped with phosphorus // *Phys. Status Solidi A*. – 2015. – V. 212. – P. 2568-2571.
177. Newton M.E., Baker J.M. Models for the di-nitrogen centres found in brown diamond // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1991. – V. 3. – P. 3605-3616.
178. Dyson F.J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 98. – P. 349-359.
179. Feher G., Kip A.F. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 98. – P. 337-348.
180. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H. The Theory of the Anomalous Skin Effect in Metals // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1948. – V. 195. – P. 336-364.
181. Спицин А.И. Предельный переход при скин-эффекте в металлах к бесконечной проводимости // *Журнал технической физики*. – 2005. – Т. 75. – С. 60-63.
182. Gippius A.A. Luminescent characterization of radiation damage and impurities in ion-implanted natural diamond // *Diamond Relat. Mater.* – 1993. – Vol. 2. – P. 640-645.
183. Prins J.F. n-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 7191-7194.
184. Gali A., Lowther J.E., Deák P. Defect states of substitutional oxygen in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2001. – Vol. 13. – P. 11607-11613.
185. Lowther J.E. Substitutional oxygen-nitrogen pair in diamond // *Phys. Rev. B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 115206-1-115206-5.
186. Shiryaev A.A., Wiedenbeck M., Hainschwang T. Oxygen in bulk monocrystalline diamonds and its correlations with nitrogen // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – Vol. 22. – P. 045801-1-045801-6.
187. Pal'yanov, Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*. – 1999. – Vol. 400. – P. 417-418.
188. Palyanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. – 2007. – Vol. 104. – P. 9122-9127.
189. Palyanov Yu.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluid/melts on diamond formation processes // *Lithos*. – 2009. – Vol. 112S. – P. 690-700.

190. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Pal'yanov Y.N., Kupriyanov I.N. EPR study of the oxygen centers in synthetic diamond crystals // Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2013. –Hasselt, Belgium, 2013. – P. 137.
191. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Y., Kupriyanov I. EPR study of impurity defects in diamonds grown in carbonate medium // Phys. Status Solidi A – 2013. – V. 210. – P. 2074-2077.
192. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Pal'yanov Y.N., Kupriyanov I.N. EPR study of the impurity defects in diamonds grown in carbonate medium // Proc. of Modern development of magnetic resonance 2013. - Kazan, 2013. - P. 74-75.
193. Комаровских А.Ю. Исследование методом ЭПР кислородных дефектов в синтетических алмазах // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённая памяти профессора С.В. Земскова: Тез. докл. – Новосибирск, 2013. - С. 71.
194. Комаровских А.Ю., Надолинный В.А., Пальянов Ю.Н. Исследование методом ЭПР кислородных дефектов в алмазах, выращенных в карбонатных средах // 2-я Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: Тез. докл. – Новосибирск, 2013. - С. 174.
195. Комаровских А.Ю. Исследование методом ЭПР центра водород-кислород в НРНТ алмазах, выращенных в карбонатной среде // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 100-летию со дня рождения академика Льва Моисеевича Гиндина: Тез. докл. – Новосибирск, 2013. - С. 16.
196. Elliott R.J. Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96. – N 2. – P. 266-279.
197. Пжежецкий С.Я. ЭПР Свободных радикалов в радиационной химии. – М.: Химия, 1972. – 480 с.
198. Watkins G.D., Corbett J.W. Defects in Irradiated Silicon. I. Electron Spin Resonance of the Si-A Center // Phys. Rev. – 1961. - Vol. 121. – P. 1001-1014.
199. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. Effect of  $^{17}\text{O}$  enrichment on the EPR spectra of synthetic diamonds // Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2016. –Hasselt, Belgium, 2016. – P. 85.
200. McConnell I.L., Grigoryants V.M., Scholes C.P., Myers W.K., Chen P.-Y., Whittaker J.W., Brudvig G.W. EPR–ENDOR Characterization of ( $^{17}\text{O}$ ,  $1\text{H}$ ,  $2\text{H}$ ) Water in

- Manganese Catalase and Its Relevance to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II // JACS. – 2012. – V. 134. – P.1504-1512.
201. Spaeth J.-M., Overhof H. Point Defects in Semiconductors and Insulators, Determination of Atomic and Electronic Structure from Paramagnetic Hyperfine Interactions. – Berlin: Springer, 2003. – 492 p.
202. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. EPR study of the hydrogen-oxygen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium // Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2014. –Hasselt, Belgium, 2014. – P. 125.
203. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. EPR study of the hydrogen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium // Proc of III School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics". - Novosibirsk, 2014. - P. 63.
204. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Y., Kupriyanov I. Sokol A. EPR study of the hydrogen center in HPHT diamonds grown in carbonate medium // Phys. Status Solidi A. – 2014. – V. 211. – P. 2274-2278.
205. Wrachtrup J., Jelezko F. Processing quantum information in diamond // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. S807-S824.
206. Neumann P., Kolesov R., Naydenov B., Beck J., Rempp F., Steiner M., Jacques V., Balasubramanian G., Markham M. L., Twitchen D.J., Pezzagna S., Meijer J., Twamley J., Jelezko F., Wrachtrup J. Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid // Nature Phys. – 2010. – V. 6. – P. 249-253.
207. Maze J.R., Stanwix P.L., Hodges J.S., Hong S., Taylor J.M., Cappellaro P., Jiang L., Gurudev Dutt M.V., Togan E., Zibrov A.S., Yacoby A., Walsworth R.L., Lukin M.D. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond // Nature. – 2008. – V. 455. – P. 644-648.
208. Barnard A.S. Diamond standard in diagnostics: nanodiamond biolabels make their mark // Analyst. – 2009. – V. 134. – P. 1751-1764.
209. Rabeau J.R., Chin Y.L., Praver S., Jelezko F., Gaebel T., Wrachtrup J. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 131926.
210. Aharonovich I., Castelletto S., Johnson B.C., McCallum J.C., Praver S. Engineering chromium-related single photon emitters in single crystal diamonds // New J. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 045015.

211. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D., Meijer J., Zaitsev A. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks // *New J. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 035024 (2011).
212. Orwa J.O., Greentree A.D., Aharonovich I., Alves A.D.C., Van Donkelaar J., Stacey A., Prawer S. Fabrication of single optical centres in diamond—a review // *J. Lumin.* – 2010. – V. 130. – P. 1646-1654.
213. Hepp C., Müller T., Waselowski V., Becker J.N., Pingault B., Sternschulte H., Steinmüller-Nethl D., Gali A., Maze J.R., Atatüre M., Becher C. Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – P. 036405.
214. Neu E., Steinmetz D., Riedrich-Moeller J., Gsell S., Fischer M., Schreck M., Becher C. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // *New Journal of Physics.* – 2011. – V. 13. – P. 025012.
215. Clark C.D., Kanda H., Kiflawi I., Sittas G. Silicon defects in diamond // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 16681-16688.
216. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Nechaev D.V. Diamond crystallization from an Mg-C system at high pressure high temperature conditions // *Cryst. Eng. Comm.* – 2015. – V. 17. – P. 4928-4936.
217. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Bataleva Y.V. High pressure synthesis and characterization of diamond from an Mg-Si-C system // *Cryst. Eng. Comm.* – 2015. – V. 17. – P. 7323-7331.
218. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y., Doi Y., Kobayashi S., Miyazaki T., Tahara K., Jahnke K.D., Rogers L.J., Naydenov B., Jelezko F., Yamasaki S., Nagamachi S., Inubushi T., Mizuochi N., Hatano M. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – P. 12882.
219. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Khomich A.A., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Savin S.S., Vlasov I.I., Konov V.I. Observation of the Ge-Vacancy Color Center in Microcrystalline Diamond Films // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* – 2015. – V. 42. – P. 165-168.
220. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Surovtsev N.V. Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – P. 14789.
221. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N., Kondrin M.V., Khmelnitskiy R., Gavva V.A., Kotereva T.V., Popova M.N. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures // *JETP Lett.* – 2015. – V. 102. – P. 811-816.

222. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Surovtsev N.V. High-Pressure Synthesis and Characterization of Ge-Doped Single Crystal Diamond // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16. – P. 3510-3518.
223. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. EPR study of the paramagnetic centers in synthetic HTHP diamonds grown in C-Mg-Si system // *Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2015.* –Hasselt, Belgium, 2015. – P. 85.
224. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y., Borzdov Y., Kupriyanov I., Rakhmanova M., Yuryeva O. Silicon-containing defects in HPHT diamond synthesized in Mg-Si-C system // *Phys. Status Solidi A.* – 2015. – V. 212. – P. 2460-2462.
225. Castelletto S., Edmonds A. 680-890nm spectral range of Nickel-Nitrogen and Nickel-Silicon complex single centres in diamond // *Proc. of SPIE.* – 2012. – V. 8518. – P. 85180R.
226. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Lyapin S.G., Ilichev I.D., Boldyrev K.N., Shiryaev A.A., Agafonov V.N. Production of Nano and Microdiamonds with Si–V and N–V Luminescent Centers at High Pressures in Systems Based on Mixtures of Hydrocarbon and Fluorocarbon Compounds // *JETP Letters.* – 2014. – V. 99. – P. 585-589.
227. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. EPR and photoluminescence of the SiB center in diamond // *Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2016.* –Hasselt, Belgium, 2016. – P. 83.
228. Van Wyk J.A., Reynhardt E.C., High G.L., Kiflawi I. The dependences of ESR line widths and spin–spin relaxation times of single nitrogen defects on the concentration of nitrogen defects in diamond // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1997. – V. 30. – P. 1790-1793.
229. Комаровских А.Ю., Надолинный В.А., Пальянов Ю.Н., Рахманова М.И. Исследование кремний, германийсодержащих дефектов в алмазе как перспективных оптически активных центров // Конкурсы-конференция молодых учёных, посвящённая памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия: Тез. докл. – 2015. - С. 22.
230. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. Characterization of Ge containing defect in diamond // *Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2016.* –Hasselt, Belgium, 2016. – P. 84.
231. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. EPR of germanium-vacancy defect in diamond // *Proc. of Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016.* – Irkutsk, 2016. – P. 110.

232. Надолинный В.А., Комаровских А.Ю., Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н., Борздов Ю.М., Рахманова М.И., Юрьева О.П., Вебер С.Л. Исследование методом ЭПР германий-вакансионного дефекта в алмазе // Журн. структур. химии. – 2016. – Т. 57. – С. 1-3.

233. Goss J.P., Briddon P.R., Rayson M.J., Sque S.J., Jones R. Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 035214.