

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Надолинный Владимир Акимович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор РАН,
ведущий научный сотрудник Кулик Леонид Викторович
ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник Володин Александр Михайлович
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация

ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» декабря 2016 года в 10-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/ob-yavleniya-o-zashchitakh>

Автореферат разослан «21» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алмаз является уникальным минералом, выдающиеся свойства которого позволяют ему найти применение в различных областях человеческой деятельности. Например, бриллианты традиционно используют при изготовлении ювелирных украшений. Благодаря своей высокой твёрдости алмаз широко используется для изготовления абразивных и режущих инструментов. Дальнейшее развитие методов синтеза и характеристики алмаза сделало перспективным использование алмаза в полупроводниковой электронике, поскольку алмаз обладает высокой радиационной и температурной устойчивостью. Наконец, последние исследования показали возможность использования точечных дефектов в алмазе в области квантовой электроники и квантовой фотоники.

Широкое разнообразие уникальных свойств алмаза обусловлено присутствием в кристаллической структуре различных примесных и собственных дефектов. Изучение особенностей дефектообразования в алмазе представляет огромный интерес, поскольку позволит целенаправленно получать алмазы с заданными свойствами. Однако исследование структуры и электронного состояния точечных дефектов является сложной задачей, и очень часто не удаётся однозначно установить взаимосвязь между природой дефекта и проявляемыми им свойствами. Имеющиеся в литературе данные по введению различных элементов в структуру алмаза носят зачастую отрывочный характер. Например, до сих пор остаётся неясным, какова структура фосфорсодержащего дефекта, который обеспечивает проводимость *n*-типа в алмазе, каковы механизмы взаимодействия фосфорсодержащих дефектов с другими примесными и радиационными дефектами, остаётся неизученным вопрос вхождения кислорода в алмазную кристаллическую решётку, который, согласно предположению, может обеспечивать проводимость *n*-типа в алмазе и т.д. Наряду с исследованием природы и структуры уже известных точечных дефектов в алмазе, интерес представляет также поиск новых центров в алмазе, которые бы обладали необходимыми свойствами. Так, большое внимание в настоящее время уделяется открытым недавно оптически активным центрам – кремний-вакансия (**SiV-центр**) и германий-вакансия (**GeV-центр**), которые считаются перспективными в области квантово-оптических приложений.

Степень разработанности темы. В зарубежной и отечественной литературе, посвященной алмазам, проявляющим полупроводниковые свойства, большое внимание уделяется созданию экспериментальных микроразмерных полупроводниковых устройств различного типа (диоды Шоттки, транзисторы и т.д.). Публикации имеют практическую направленность и посвящены совершенствованию процесса послойного роста алмаза методом химического осаждения из газовой фазы (методом **CVD**).

Для получения алмаза с *n*-типом проводимости его обычно легируют фосфором. 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. Также актуальным направлением в алмазной тематике является поиск и исследование оптически активных центров. Наиболее изученным оптически активным центром на данный момент является **NV-центр**, однако недавно были обнаружены новые оптически-активные центры SiV, GeV. В настоящий момент ведутся интенсивные работы по изучению их строения и электронный структуры.

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-синтеза**) в системе P–C с различной концентрацией примесного фосфора как с введением алюминия в ростовую среду 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 фотолюминесценции (**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 Si, B, Ge.

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, водорода, 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 НРНТ-алмазах, синтезированных в системе Р–С с высоким содержанием фосфора 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 линии Дайсона, обусловленной электронами проводимости;

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

- на основании данных ЭПР и ИК-спектроскопии показано, что в результате синтеза алмаза при НРНТ-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 оптическая система с бесфононной линией (**БФЛ**) 720 нм в спектрах фотолюминесценции алмаза является проявлением парамагнитного центра SiB в алмазе;

- впервые на основании данных ЭПР по сверхтонкой структуре (СТС) от изотопа ^{73}Ge показано, что в результате синтеза алмаза при НРНТ-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).

Практическая значимость. Знание структуры и спинового состояния примесных дефектов в алмазе при легировании фосфором позволяет предсказать наличие или отсутствие полупроводниковых свойств, а также разработать технологию по получению полупроводникового алмаза с заданными свойствами. Полученные данные по исследованию структуры и электронного состояния новых оптически активных кремний- и германийсодержащих центров в алмазе представляют интерес в связи с возможностью их применения в приложениях квантовой оптики, в частности в качестве однофотонных источников излучения.

Методология и методы диссертационного исследования. Объектами исследования в данной работе являлись синтетические алмазы, полученные в результате ростовых экспериментов на установке высокого давления типа разрезная сфера «БАРС» в различных системах: в системе Р–С 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, строение и механизм образования парамагнитных дефектов. Методика, используемая для описания точечных дефектов, отработана ранее и нашла широкое применение для характеристики алмаза. Также в работе использовались методы инфракрасного поглощения и 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, VOH. Вхождение кислорода в алмазную кристаллическую решётку подтверждается тем, что при введении в ростовую среду изотопа ^{17}O происходит уширение линий спектра ЭПР за счёт неразрешённой сверхтонкой структуры от ^{17}O ;

- оптическая система с БФЛ 720 нм обусловлена наличием парамагнитного кремнийсодержащего дефекта SiB 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_{3d} .

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в постановке и решении задач, представленных в диссертации. Лично проводил эксперименты по регистрации спектров ЭПР на приборе Varian E-109 (ИХ СО РАН), эксперименты на приборе Bruker Elexsys E580 (МТЦ СО РАН) были проведены с помощью и совместно с соавторами опубликованных статей. Полученные результаты обсуждались и были интерпретированы совместно с соавторами и научным руководителем.

За время обучения в аспирантуре автор диссертационной работы был удостоен стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики,

трижды удостоен стипендии им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе, а также 1-го места на конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой памяти чл.-к. АН СССР, профессора Бокия Георгия Борисовича.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе результатов обусловлена применением комплекса высокочувствительных спектральных физико-химических методов исследования (ЭПР, люминесценция, ИК-спектроскопия). Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину свойств изучаемых дефектов.

Результаты исследований обсуждались с ведущими учеными на 12 российских и международных 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 и 16 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Данная диссертационная работа 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 объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 233 наименования. Работа изложена на 135 страницах и содержит 73 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. В данной главе даётся характеристика основных примесных и собственных парамагнитных дефектов в алмазе, а также описана история их изучения. В начале главы рассмотрено классическое деление алмазов на типы в зависимости от количества примесного азота и формы вхождения данной примеси в алмаз. Далее приводятся данные по примесным дефектам в алмазе, содержащим в своей структуре лёгкие примесные атомы: азот, водород, бор. Обсуждены результаты работ по исследованию никельсодержащих дефектов, доказывающих образование структур типа двойной полувакансии при вхождении примесных атомов с большими атомными размерами. Показано влияние данного открытия на представления о дефектообразовании с участием тяжёлых примесных атомов, что позволило в дальнейшем установить природу и структуру никель-, кобальт-, титан-, кремний- и т.д. содержащих центров в алмазе. В заключение, кратко описаны основные собственные дефекты в алмазе: вакансии и междоузельные атомы, а также их агрегационные комплексы. На основании анализа литературных данных делается вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования и сформулированы задачи.

Вторая глава содержит информацию об объектах исследования, также в данном разделе приводится описание применяемых спектральных методов исследования: ЭПР, ИК-спектроскопии, люминесценции, и используемого в работе оборудования. В работе в качестве объектов исследования выступали алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах на аппарате высокого давления «БАРС» в различных средах: 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, В. Для получения большинства спектров ЭПР использовался спектрометр Varian E-109 (ИНХ СО РАН). В ряде случаев спектры ЭПР образцов были записаны на спектрометре Bruker Elexsys E580 (МТЦ СО РАН). В качестве эталона для расчёта g-факторов использовались

1,1-дифенил-2-пикрил-гидразил (ДФПГ) и Mn^{2+} в MgO. Для обработки и моделирования спектров ЭПР были использованы компьютерные программы: WinEPR, Simfonia, а также программный комплекс EasySpin в среде Matlab. ИК-спектры поглощения кристаллов алмаза были сняты на ИК-фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом Hyperion 2000 (ИГМ СО РАН). Спектры фотолюминесценции снимались на спектрофотометре ДФС-24 при 80К (ИНХ СО РАН). Для возбуждения фотолюминесценции использовался диодный лазер с длиной волны 532 нм. Облучение образцов рентгеном проводилось на рентгеновской установке с медным антикатодом (K α -линия, 1.54Å) при комнатной температуре (ИНХ СО РАН). Фотовозбуждение в ультрафиолетовой (УФ) области спектра было выполнено с помощью ртутной лампы ДРШ-500М с фильтром пропускания 365 нм. Обработка образцов электронным пучком осуществлялась на линейном ускорителе электронов (3.5 МэВ, 5×10^{17} e/cm²), облучение проводилось при комнатной температуре в инертной атмосфере (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» (ИГМ СО РАН).

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение. Данная глава состоит из 3-х частей.

3.1. Исследование особенностей дефектообразования в кристаллах алмаза, легированных фосфором

3.1.1. Влияние облучения и отжига на фосфорсодержащие центры в алмазе. Первая часть диссертационного исследования представляет собой продолжение серии работ, посвященных изучению легированных фосфором алмазов [1, 2].

В ходе исследований было установлено, что после облучения рентгеном отожженных при температуре 2300°C образцов кроме спектров NP4 и NP5 наблюдается появление нового слабого спектра ЭПР центра NP6, описываемого спин гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} g H + \hat{S} A \hat{I}, \quad (1)$$

с параметрами $S=1/2$, $g_1=2.0009(1)$, $g_2=g_3=2.0008(1)$, 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 (рис. 1). Расчёт показал, что спиновая плотность на атоме фосфора составляет ~13%, при этом доминирующим явля-

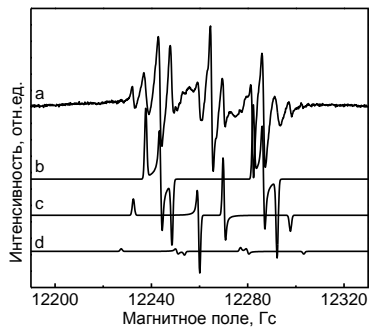


Рис. 1. Экспериментальный порошкообразный спектр ЭПР образца (300К) (а). Моделированный спектр центра NP4(б). Моделированный спектр центра NP5(с). Моделированный спектр центра NP6(д)

ется вклад волновой функции p -орбитали. Большой вклад волновой функции p -орбитали определяет плоское строение фосфорсодержащего дефекта NP6. Было предположено, что в результате отжига атом фосфора выталкивает один из ближайших атомов в междоузельное положение, организуя дефекты NP4, NP5, NP6 со структурой двойной полувакансии, связанные с исходными азотно-фосфорными центрами NP1, NP2 и NP3.

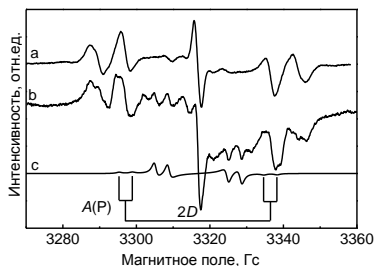


Рис. 2. Спектр ЭПР порошкообразного образца до облучения электронами (300К) (а). После облучения электронами и отжига при 700°C (б). Моделированный спектр центра NP7 (в)

результат подтверждает предположение о том, что примесный азот является акцептором электронов для фосфорсодержащих центров. Облучение электронами отожженных при высокой температуре 2300°C микрокристаллов алмаза, содержащих центры NP4, NP5 и NP6, и последующий отжиг при температуре 700°C приводят к появлению нового спектра, описываемого спин-гамильтонианом (рис. 2):

$$\hat{H} = \beta \hat{S} g \mathbf{H} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \hat{S} A \mathbf{I}, \quad (2)$$

где $S=1$, $g=2.0012(1)$, $D=19.7(1)$ Гс, $E=0$ и $A(P)=3.6(1)$ Гс. Рассматривая параметр тонкой структуры D в рамках приближения точечных диполей, расстояние между парамагнитными фрагментами было оценено $r=11(2)$ Å. Данное расстояние соответствует длине восьмивакансионной цепочки в алмазной кристаллической решетке. Было предположено, что фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 являются эффективными центрами захвата вакансий, образуя дефект в виде восьмивакансионной цепочки, в центре которой находится атом фосфора (рис. 3).

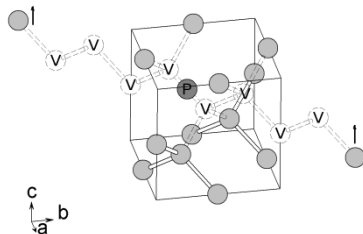


Рис. 3. Модель фосфорсодержащего центра NP7

3.1.2. Исследование безазотных алмазов, сильно легированных фосфором. В спектрах ЭПР образцов, синтезированных в среде с высоким содержанием фосфора в присутствии алюминия в качестве геттера азота, парамагнитные центры не проявляются при комнатной температуре. При температуре 77К в спектрах ЭПР наблюдаются спектры MA1, NP3 и два новых спектра NP8 и NP9 (рис. 4). Моделирование спектра NP8 показало, что он описывается спин-гамильтонианом (1) с параметрами: $g_1=g_2=2.0016(1)$, $g_3=2.0048(1)$, $A(P)_1=A(P)_2=31.5(5)$ Гс и $A(P)_3=56.0(5)$ 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. Сложная структура спектра NP9 обусловлена СТС от двух неэквивалентных атомов фосфора и описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} g \mathbf{H} + \sum_{i=1,2} \hat{S} A_i \hat{I}_i, \quad (3)$$

с параметрами: $g_1=g_2=2.0038(1)$, $g_3=2.0030(1)$, $A(P)_1=A(P)_2=88(1)$ Гс, $A(P)_3=136(1)$ Гс и $A(P)_1=A(P)_2=22(1)$ Гс, $A(P)_3=14(1)$ Гс при $S=1/2$, $I_1=1/2$ и $I_2=1/2$.

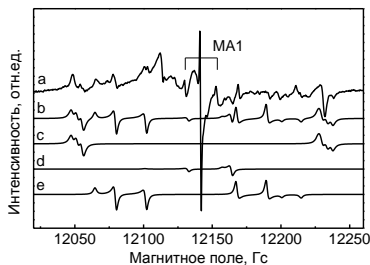


Рис. 4. Экспериментальный порошкообразный спектр ЭПР образца (77К) (а). Сумма моделированных спектров NP3, NP8 и NP9 (б). Моделированный спектр NP3 (с). Моделированный спектр NP8 (д). Моделированный спектр NP9 (е)

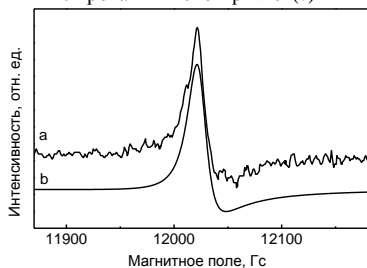


Рис. 5. Экспериментальный порошкообразный спектр ЭПР образца (40К) (а). Моделированная линия Дайсона (б)

Спектр NP8 отвечает дефекту с аксиальной симметрией. Данный спектр характеризуется СТС от одного атома фосфора, при этом 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 – атом фосфора в структуре двойной полувакансии. Спектр NP9 характеризуется СТС от двух неэквивалентных атомов фосфора. Для центра NP9 в качестве одной из возможных моделей предлагается структура пары атомов фосфора, разделенных двумя атомами углерода. Было предположено, что центры NP8 и NP9 образуются в результате агрегации примесных атомов фосфора. Это предположение подтверждается данными по условиям синтеза образцов. Длительное время ростовых экспериментов (40-60 часов) и высокие темпера-

тура синтеза и концентрация фосфора в ростовой среде приводят к тому, что происходит формирование как тесной азотно-фосфорной пары – центра NP3, так и чисто фосфорных центров NP8 и NP9.

При понижении температуры записи спектров ЭПР до 40К происходит насыщение спектров MA1, NP3, NP8 и NP9, появляется новый спектр ЭПР с формой линии Дайсона, свидетельствующий о наблюдении электронов проводимости (рис. 5). Полученная форма линии характерна для проводящих материалов при низкой температуре. Таким образом, наблюдаемые спектры ЭПР свидетельствуют о неоднородности распределения парамагнитных центров в микрокристаллах алмаза. В ряде микрокристаллов наблюдаются азотно-фосфорные дефекты. В других мы видим образование только фосфорных центров. В ряде микрокристаллов концентрация фосфора достаточна для того, чтобы в спектрах ЭПР наблюдалась линия Дайсона, обусловленная проявлением электронов проводимости.

3.2. Исследование особенностей дефектообразования

в кристаллах алмаза, синтезированных в карбонатной среде

3.2.1. Исследование кислородсодержащих центров в алмазе.

В спектрах ЭПР кристаллов, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$, проявляется спектр ЭПР замещающего атома азота (центр P1) и нескольких новых анизотропных спектров. Анализ угловой зависимости анизотропного спектра (OX1) вблизи центральной линии P1 показал, что он описывается спин-гамильтонианом (рис. 6):

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \mathbf{g} \mathbf{H}, \quad (4)$$

где $S=1/2$, $g_1=g_2=2.0032(1)$, $g_3=2.0038(1)$, g_1 отклонён на 44° от [100], g_2 направлен вдоль [0 1 1], g_3 отклонён на 44° от [011]. Дополнительные исследования позволили обнаружить сверхтонкую структуру от одного атома ^{13}C для центра OX1 (в порошкообразном образце с естественным содержанием ^{13}C): $A(^{13}\text{C})_1=326(1)$ Гс, $A(^{13}\text{C})_2=260(1)$ Гс, $A(^{13}\text{C})_3=210(1)$ Гс.

Для алмазов, выращенных на затравочных кристаллах с преимущественным развитием граней {100}, наряду с центром OX1 наблюдаются два новых спектра ЭПР OX2 и OX3 с высокой анизотропией по g -фактору. Исследование угловой зависимости OX2 (рис. 7) показало, что спектр описывается спин гамильтонианом (4), где $S=1/2$, $g_1=2.0098(1)$, $g_2=1.9991(1)$, $g_3=2.0113(1)$, g_1 отклонён на 9° от [100], g_2 отклонён на 9° от [011], g_3 направлен вдоль [0 1 1]. Парамагнитный центр OX3, обладающий высокой

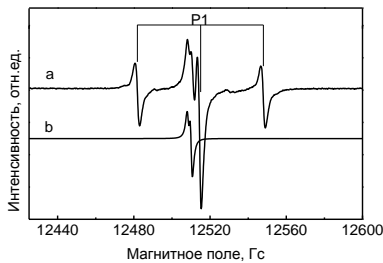


Рис. 6. Экспериментальный спектр ЭПР синтетического алмаза ($\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$, 300К) (а). Моделированный спектр центра OX1 в монокристалле (б)

анизотропией по g -фактору, также описывается спин-гамильтонианом (4) и характеризуется параметрами: спин $S=1/2$, $g_1=2.0064(1)$, $g_2=2.0008(1)$, $g_3=2.0052(1)$, g_1 отклонён на 15° от $[100]$, g_2 отклонён на 15° от $[011]$, g_3 направлен вдоль $[0\bar{1}1]$ (рис. 8). Центры OX1, OX2 и OX3 имеют 12 магнитно-неэквивалентных положений в алмазной кристаллической решетке.

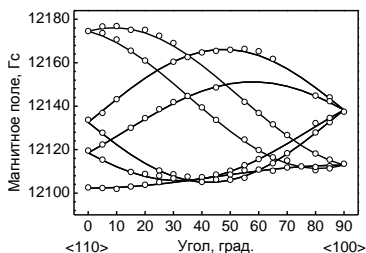


Рис. 7. Угловая зависимость спектра ЭПР OX2. Кругочками отмечены экспериментально полученные значения (300К, 34.006 ГГц)

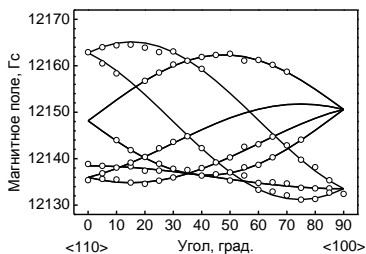


Рис. 8. Угловая зависимость спектра ЭПР OX3. Кругочками отмечены экспериментально полученные значения (300К, 34.006 ГГц)

Необычно высокая анизотропия g -факторов исследуемых центров при отсутствии ионов переходных металлов Co, Fe и Ni, используемых обычно в качестве катализаторов, для кристаллов алмаза, выращенных в кислородсодержащей среде $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$, дает основание предположить, что в структуру исследуемых центров входят атомы кислорода. В этом случае высокая анизотропия по g -фактору обуславливается большой константой спин-орбитального взаимодействия (константы спин-орбитального взаимодействия $\lambda(\text{C})=28\text{ см}^{-1}$ и $\lambda(\text{O})=151\text{ см}^{-1}$ [3]).

Принимая во внимание тот факт, что длина связи кислород-углерод меньше, чем длина связи углерод-углерод, для OX1 была предложена структура замещающего атома кислорода. Атом кислорода формирует две связи с атомами углерода, что приводит к понижению симметрии центра до C_s (рис. 9a). В структуре такого дефекта неспаренный электрон на атоме углерода определяет парамагнетизм

центра. Как было получено в результате анализа СТС изотопа ^{13}C , 100% спиновой плотности действительно локализовано на одном атоме углерода. Для объяснения электронного состояния со спином $S=1/2$ дефект должен быть отрицательно заряженным.

На основании данных ЭПР по симметрии и электронному состоянию центра OX2, для данного дефекта была предложена структурная модель в виде отрицательно заряженной расщепленной по $\langle 100 \rangle$ междоузельной конфигурации, в которой из-за больших напряжений в структуре происходит отклонение атома кислорода на небольшой угол в плоскости $(0\bar{1}1)$ (рис. 9b). Неспаренный электрон находится на антисвязывающей орбитали, соединяющей атом углерода и кислорода, а угол

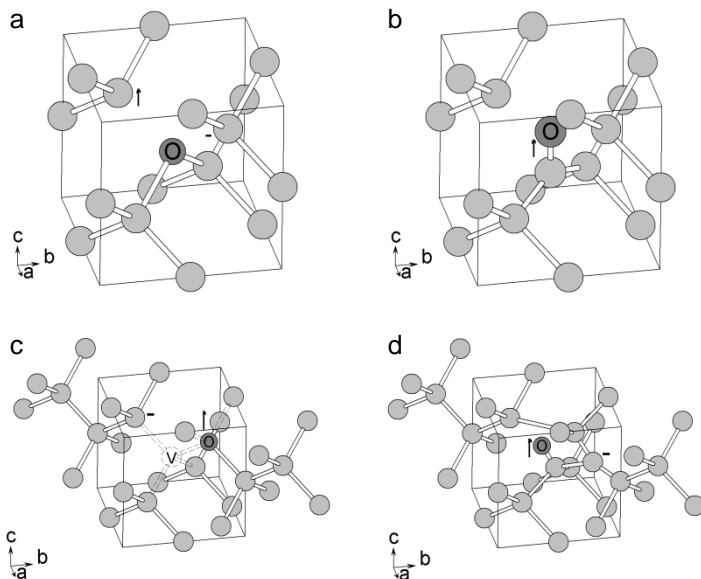


Рис. 9. Модель центра OX1 (а). Модель центра OX2 (b).
Возможные модели центра OX3 (c) и (d)

отклонения главных значений g -тензора от кристаллографических осей соответствует отклонению связи кислород–углерод в данной структуре.

Рассматривая возможные структуры центра OX3 и анализируя данные по электронному состоянию и симметрии, для центра OX3 была предположена структура – атом кислорода и вакансии в соседних узлах кристаллической решётки (рис. 9c). Характерный угол отклонения главных значений g -тензора от кристаллографических осей соответствует отклонению связи кислород–углерод в центре OX3. Другая возможная структура – двойная расщеплённая по $\langle 100 \rangle$ междуузельная конфигурация, в которую входит примесный атом кислорода (рис. 9d). В рамках предложенных моделей дефект является отрицательно заряженным.

Донором электронов для исследуемых центров OX1, OX2 и OX3 может являться примесный азот. В ИК-спектрах поглощения наращенного алмазного слоя проявляется замещающий азот в состоянии N^+ (система пиков с максимумами 1332, 1046 и 950 см^{-1}) (рис. 10).

Для доказательства наличия кислорода в структуре новых центров был проведен эксперимент с одновременным синтезом в одном ростовом аппарате кристаллов алмаза в двух платиновых ампулах, ростовая среда в которых отличалась только наличием 1.5 мг обычной дистиллированной или 1.5 мг обогащенной воды (70% обогащенной изотопом ^{17}O , фирма

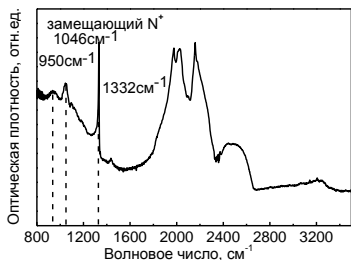


Рис. 10. Спектр ИК-поглощения наращенного алмазного слоя

го атома кислорода ^{17}O с ядерным моментом $I=5/2$ при константе СТС $A \approx 1$ Гс. Попытка получить спектр двойного электрон-ядерного резонанса на ядрах ^{17}O в структуре центра ОХ1 для данного образца не дала результата.

3.2.2. 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, был обнаружен новый спектр VОН, который проявляется в форме двух сателлитов симметрично расположенных относительно центральной линии спектра P1 (рис. 11). Было предположено, что такая структура спектра обусловлена проявлением СТС атома водорода (естественное содержание изотопа ^1H с $I=1/2$ примерно 100%). Моделирование показало, что спектр центра VОН описывается спин гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} g \mathbf{H} + \hat{S} A \mathbf{I} - \beta_N g_N \mathbf{I} \mathbf{H}, \quad (5)$$

где $S=1/2$, $I=1/2$, $g_N=5.585$ ядерный g -фактор для ^1H , $g=2.0027(1)$, $A_{\perp}=9.6(3)$ Гс, $A_{\parallel}=13.2(3)$ Гс. Спектр ЭПР центра характеризуется аксиальной симметрией с осью направленной параллельно $\langle 111 \rangle$ и сверхтонким взаимодействием с одним атомом водорода ^1H . Вид спектра ЭПР, а именно различие в расщеплении в X- и Q-диапазонах частот, обусловлено наблюдением запрещённых переходов.

Анализ литературных данных показал, что новый спектр не относится к известным водородным и водород-азотным центрам. Вероятно, что в структуру нового, ранее не наблюдавшегося центра входит атом кислорода. Центр VОН характеризуется типичными для алмаза значениями g -факторов для парамагнитных центров с локализацией основной спиновой плотности неспаренного электрона

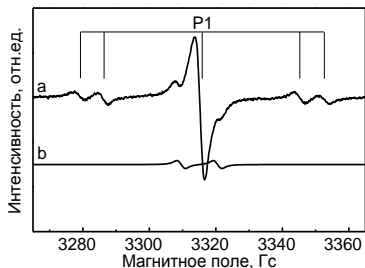


Рис. 11. Экспериментальный спектр ЭПР синтетического алмаза ($\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle$, 300К) (а). Моделированный спектр центра VОН в монокристалле (б)

Cortec Net, Франция). В спектрах ЭПР полученных образцов проявляется центр ОХ1, однако для образца, в ростовую среду при выращивании которого была добавлена вода, обогащенная ^{17}O , спектр ОХ1 является значительно уширенным. Моделирование спектра ЭПР центра ОХ1 показало, что особенности экспериментального уширения линий могут быть описаны неразрешенной СТС от одного

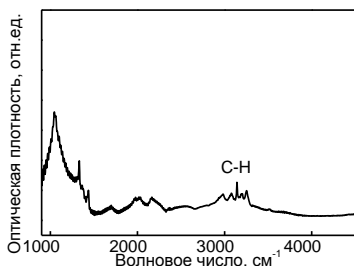


Рис. 12. ИК-спектр поглощения наросшего алмазного слоя

атомами углерода. Неспаренный электрон на четвертом углероде будет определять парамагнетизм центра. Симметрия спектра C_{3v} является результатом перескока атома кислорода между атомами углерода внутри вакансии при образовании промежуточного фрагмента C–ОН.

Изучение ИК-спектров поглощения кристаллов спонтанного синтеза и наросшего слоя на затравочные кристаллы показало, что для них характерно присутствие интенсивной группы линий в области 3000 см^{-1} (рис. 12). Данные линии поглощения относятся к колебаниям C–H, что доказывает вхождение водорода в структуру исследуемых алмазов.

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

3.3.1. Исследование кремнийсодержащих дефектов в алмазе. В спектрах ЭПР образцов, синтезированных в системе Mg–Si–C, был обнаружен спектр ЭПР замещающего азота (центр P1), а также спектры нейтрального и отрицательно заряженного кремний-вакансионных центров (KUL1 и KUL8, соответственно) [4, 5]. Для исследования зарядового состояния кремниевых центров KUL1 и KUL8 были проведены эксперименты с облучением образцов рентгеновским излучением. Установлено, что при рентгеновском облучении происходит изменение зарядового состояния кремниевых центров SiV^0 и SiV^- , при этом в процессе участвует примесный замещающий азот. Таким образом, можно сделать вывод о том, что спектр KUL8 действительно относится к SiV^- центру. Такой же, но более слабый эффект изменения зарядового состояния наблюдается при облучении образцов ультрафиолетовым излучением.

Исследование спектров люминесценции синтезированных кристаллов алмаза показало, что характерной для этих кристаллов при возбуждении лазером с длиной волны $\lambda_{возб}=532\text{ нм}$ является оптическая система с БФЛ 737 нм, соответствующая центру SiV^- . Также были обнаружены оптические системы 575 и 637 нм, относящиеся к центрам NV^0 и NV^- , соответственно, и слабая линия 720 нм, которая ранее была отнесена к неконтролируемой примеси.

на углероде. Рассчитанная спиновая плотность, локализованная на атоме водорода, составляет примерно 2.2%. Совокупность данных позволяет предположить гипотетическую структуру нового дефекта VОН. Атомы водорода и кислорода встраиваются в структуру вакансии в алмазной кристаллической решётке. Атом водорода образует связь с одним из атомов углерода, атом кислорода образует связь с двумя другими

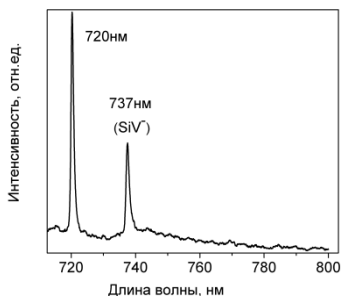


Рис. 13. Спектр фотолюминесценции синтетического образца (80К, $\lambda_{\text{возб}}=532$ нм)

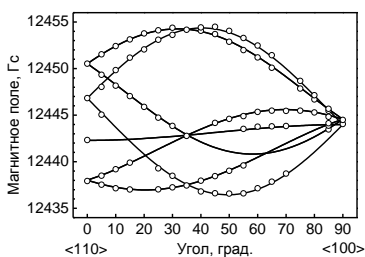


Рис. 14. Угловая зависимость спектра ЭПР SiV. Кругочками отмечены экспериментально полученные значения (300К, частота 34.870 ГГц)

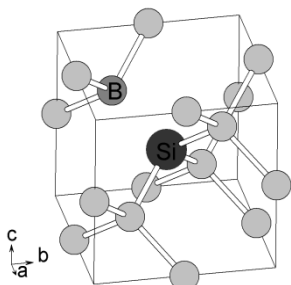


Рис. 15. Модель центра SiV

на 50° от $[011]$. Таким образом, g_2 близко к оси третьего порядка $[111]$.

Анализ данных ЭПР и ИК-спектроскопии показал, что полученные в результате синтеза алмазы характеризуются низкой концентрацией примесного азота (концентрация меньше 10 ppm). В ИК-спектрах поглощения

Поскольку образцы были синтезированы в системе Mg-Si-C, а в качестве геттера примесного азота в некоторых экспериментах использовался алюминий, было предположено, что бор является неконтролируемой примесью, которая отвечает за появление оптической системы с БФЛ 720 нм. Были получены кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg-Si-C с дополнительным введением примесного бора. В спектрах люминесценции исследуемых кристаллов алмаза присутствует оптическая система с БФЛ 720 нм. Причем с увеличением содержания бора происходит уменьшение относительной интенсивности люминесценции центров SiV $^-$ и одновременно наблюдается увеличение относительной интенсивности люминесценции 720 нм (рис. 13). Полученный результат показывает, что оптическая система с БФЛ 720 нм в спектрах ФЛ связана с вхождением кремния и бора в алмазную кристаллическую решётку.

Одновременно с появлением оптической системы с БФЛ 720 нм в спектрах ФЛ в спектрах ЭПР вблизи центральной линии донорного азота проявляется новый спектр со спином $S=1/2$ и анизотропным g -фактором. Исследование угловой зависимости спектра ЭПР (рис. 14) показало, что он описывается спин-гамильтонианом (4), где $S=1/2$, $g_1=2.0033(1)$, $g_2=2.0004(1)$, $g_3=2.0024(1)$. Главные значения g -тензора имеют следующие направления: g_3 параллельно $[011]$, g_1 отклонён

регистрируется примесь бора в пределах 0.1–1 ppm (наиболее интенсивный пик поглощения 2807 см^{-1}).

На основании совокупности полученных данных было предположено, что синтез в системе Mg–Si–C с дополнительным введением бора приводит к образованию оптически активного парамагнитного центра SiB, где атомы кремния и бора занимают ближайшие углеродные положения (рис. 15). 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 Si, так и с уменьшением длины связи C–B. Подобный эффект наблюдался ранее для парамагнитного центра N3 со структурой – атом титана и атом азота в соседних узлах кристаллической решётки [6]. Парамагнетизм центра SiB обусловлен неспаренным электроном с преимущественной локализацией электронной плотности на атоме кремния. 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 SiV^- и SiV^0), что подтверждает предположение о нейтральном зарядовом состоянии центра SiB.

3.3.2. Исследование германий-вакансионного дефекта в алмазе.

Кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg–Ge–C, характеризуются наличием в спектрах ФЛ оптической системы с БФЛ 602 нм, отнесенной ранее к проявлению германиевого центра (рис. 16) [7]. Исследование кристаллов, синтезированных в системе Mg–Ge–C, методом ЭПР показало наличие в них азотных центров P1 и кремний-вакансионных KUL1-центров. Кроме того, был обнаружен новый парамагнитный центр с электронным спином $S=1$ (рис. 17). Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, что новый парамагнитный центр характеризуется аксиальной симметрией с осью симметрии, параллельной $\langle 111 \rangle$ и описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right), \quad (6)$$

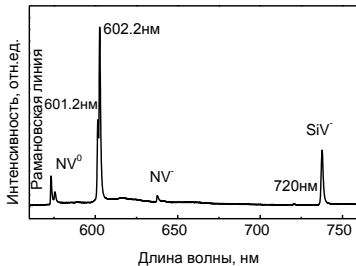


Рис. 16. Спектр фотолюминесценции синтетического образца (80К, $\lambda_{возб}=532 \text{ нм}$)

со следующими параметрами: $S=1$, $g_{\parallel}=2.0025(1)$, $g_{\perp}=2.0027(1)$, $D=803(5) \text{ Гс}$, $E=0$. Поскольку наблюдаемый спектр имеет ту же симметрию и спиновое состояние, что и кремний-вакансионный центр SiV^0 (KUL1) [5], новый парамагнитный центр GeV был отнесен к нейтральному дефекту со структурой – атом германия в двойной полувакансии (рис. 18).

Для подтверждения наличия в структуре дефекта атома германия

был проведен дополнительный ростовой эксперимент с использованием 50/50 смеси германия с естественным содержанием изотопов и германия 99.4% обогащенного ^{73}Ge (Центр молекулярных исследований, Москва). Изотоп ^{73}Ge характеризуется наличием магнитного ядра со спином $I=9/2$.

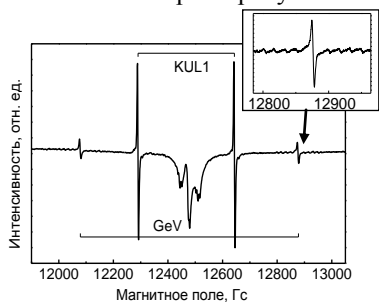


Рис. 17. Спектр ЭПР синтетического образца ($\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle$, $T=300\text{K}$).

Во вставке показана сверхтонкая структура одного атома ^{73}Ge ($I=9/2$)

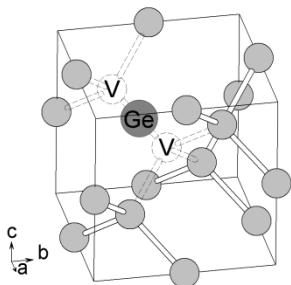


Рис. 18. Модель центра GeV

для ориентации $\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle$ в температурном интервале от 6 до 298K в Q-диапазоне частот. Обнаружено, что параметр D линейно растёт с уменьшением температуры в интервале 6-298 K. Для SiV^0 центра наоборот наблюдается уменьшение D с уменьшением температуры [5, 8]. К такой температурной зависимости D для GeV-центра может приводить различное распределение электронной плотности для данных центров и как следствие различные знаки вкладов спин-спинового и спин-орбитального взаимодействий.

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 с БФЛ 602 нм к какому-то конкретному зарядовому состоянию GeV-центра.

Отжиг кристаллов алмаза при высоких P, T -параметрах показал, что гер-

Для полученного образца в спектре ЭПР удалось зарегистрировать практически изотропную сверхтонкую структуру от одного атома ^{73}Ge ($A \approx 16(1)\text{ Гс}$), что подтверждает предположение о том, что в структуру нового центра входит атом германия (рис. 18).

Для нового спектра наблюдается необычно большое значение параметра D по сравнению с аналогичным кремниевым центром (KUL1). Такую большую величину параметра D можно объяснить с одной стороны вкладом спин-орбитального взаимодействия ($\lambda(\text{Ge})=940\text{ см}^{-1}$, $\lambda(\text{Si})=149\text{ см}^{-1}$, $\lambda(\text{C})=28\text{ см}^{-1}$ [3]). С другой стороны германий имеет больший атомный размер, чем кремний, что в результате может привести к отличному распределению электронной плотности и таким образом разнице в величине параметра тонкой структуры. В ходе исследований было замечено, что расщепление в нулевом поле D зависит от температуры. Дополнительно были записаны спектры алмаза для ориентации

маниевый центр стабилен вплоть до температуры 2250К. Известно, что стабильность при высокой температуре характерна для примесных дефектов со структурой – примесный атом в двойной полувакансии. Концентрация центров GeV по данным ЭПР оценена на уровне 2 ppm, что согласуется с данными по концентрации германия, полученными методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны.

В заключении диссертационной работы были кратко подведены итоги проведенных исследований, указаны перспективы дальнейшей разработки темы, показаны возможные применения как в фундаментальной, так и в прикладной области.

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 температуре отжига 2300°C.
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 к появлению линии Дайсона в спектрах ЭПР при температуре 40К, обусловленной электронами проводимости.
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 Na₂CO₃–CO₂–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 ¹⁷O приводит к уширению линий спектра ЭПР OX1. Сделано предположение, что это уширение связано с неразрешённой СТС изотопа ¹⁷O с *A*≈1 Гс.
6. Обнаружен новый парамагнитный центр VON в алмазах, выращенных в системе Na₂CO₃–CO₂–H₂O–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 оптической системы с БФЛ 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}Ge для спектра ЭПР GeV в кристаллах, выращенных с обогащением изотопом ^{73}Ge ($I=9/2$), доказывает вхождение одного атома германия в структуру центра GeV. Сделан вывод, что новый спектр относится к нейтральному дефекту GeV^0 , в котором атом германия находится в структуре двойной полувакансии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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. 1092-1094.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Komarovskikh A.Y., Nadolinny V.A., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. Effect of ^{17}O enrichment on the EPR spectra of synthetic diamonds // Proc. of Hasselt Diamond Workshop 2016. –Hasselt, Belgium, 2016. – P. 85.

Список цитируемой литературы:

- [1] 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. – V. 42. – P. 179-186.
- [2] 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.
- [3] Пжежецкий С.Я. ЭПР Свободных радикалов в радиационной химии. – М.: Химия, 1972. – 480 с.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Nadolnny 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Надолинному В.А. за выбор темы исследования, наставления и помощь в работе, к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. и н.с. Юрьевой О.П. за проведение оптических исследований и обсуждение полученных результатов, д.ф.-м.н., профессору РАН Федину М.В. и к.ф.-м.н. Веберу С.Л. (МТЦ СО РАН) за помощь в проведении измерений на приборе Bruker Elexsys E580, к.т.н. Черноусову Ю.Д. (ИХКГ СО РАН) за проведение экспериментов с облучением электронами, д.г.-м.н. Пальянову Ю.Н., с.н.с. Куприянову И.Н. (ИГМ СО РАН) за предоставленные объекты исследования и поддержку проводимых автором исследований.

КОМАРОВСКИХ Андрей Юрьевич

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.10.2016

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 169
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090