

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Комаровских Андрея Юрьевича  
«Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров  
в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и  
германия»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Парамагнитные дефекты в алмазе в настоящее время находят разнообразное применение при решении различных научных и технических задач. Они могут быть использованы, например, для создания микроскопических детекторов магнитного поля или для квантовых вычислений. Детальное изучение этих систем необходимо для понимания и усовершенствования их спектральных и функциональных свойств. Поэтому **актуальность темы** не вызывает сомнений.

Несомненна также **научная новизна** диссертации, так как в ней проведено систематическое изучение особенностей вхождения ряда элементов в кристаллическую структуру алмазов, полученных в результате синтеза при высоких температуре и давлении. Причем, во многих случаях на основе спектров электронного парамагнитного резонанса, люминесценции или поглощения ИК установлена структура и электронное состояние дефектов, а также механизм их образования.

По поводу оценки содержания диссертации можно отметить следующее.

В **первой главе** (литературном обзоре) диссертации делается подробный обзор состояния исследований в областях, непосредственно связанных с описанными в диссертации исследованиями. Данный обзор дает вполне адекватное представление о достигнутых в данных областях успехах и о существующих проблемах. В частности, дано подробное описание известных на текущий момент примесных и собственных дефектов в алмазе, их структуры, спектральных свойств, и условий их образования.

**Вторая глава** посвящена описанию методов синтеза алмаза при высоких температуре и давлении, с добавлением различных примесей, а также их последующей обработки (в основном отжиг при высоком давлении и температуре). Также описаны спектроскопические методики, примененных в диссертации, и соответствующее оборудование. Эта глава написана последовательно и дает полное представление об использованных методах.

ИНХ СО РАН

ВХ. № 15325-362  
01

02.12.16

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение. Сама она состоит из трех частей.

В первой части исследованы особенности образования дефектов в алмазах, легированных фосфором. Проведенный анализ спектров ЭПР таких алмазов, отожженных при различных температурах позволил обнаружить несколько новых фосфор-содержащих парамагнитных дефектов NP6 – NP9. Наиболее любопытным из них является центр NP7, имеющий структуру восьмивакансионной цепочки, в середине которой расположен атом фосфора. Показано, что примесные атомы азота в алмазе являются акцепторами электрона по отношению к примесным атомам фосфора, и образует с ними комплексные дефекты. Поскольку азот – весьма распространенная примесь в алмазе, это объясняет трудность получения n-типа проводимости при легировании алмаза фосфором.

Во второй части исследованы дефекты в алмазах, синтезированных в карбонатной среде. Обнаружены новые кислород-содержащие парамагнитные дефекты OX1 – OX3 с большой анизотропией g-фактора. Вхождение кислорода в состав дефекта подтверждено уширением спектров ЭПР для образцов, приготовленных с добавлением изотопно-обогащенной  $^{17}\text{O}$ -воды. Также обнаружен новый водород-содержащий парамагнитный дефект VОН, на основании спектров ЭПР и ИК-поглощения предположено, что он имеет структуру кислород-водород-вакансионного комплекса.

В третьей части описаны особенности дефектообразования в алмазах, синтезированных с добавлением магния в качестве катализатора, с вариацией примесных элементов В, Si, Ge. Обнаружен новый парамагнитный центр SiB, в котором атомы кремния и бора занимают, предположительно, соседние положения в углеродной решетке. Данный центр проявляется в спектрах люминесценции в виде оптической системы с бесфононной линией 720 нм. В алмазах, синтезированных с добавлением в ростовую систему примеси изотопа германия  $^{73}\text{Ge}$ , обнаружен новый парамагнитный центр  $\text{GeV}^0$  с электронным спином 1, отнесенный к атому германия в двойной полувакансии в нейтральном зарядовом состоянии.

**Практическая и научная значимость** диссертационной работы заключается в проведенном систематическом исследовании возможностей целенаправленного и контролируемого создания дефектов в алмазе путем внедрения атомов различных элементов. Особо следует отметить идентификацию парамагнитных центров SiB и GeV, имеющих узкие и интенсивные линии в спектрах люминесценции, что делает их перспективными для использования в квантовой оптике.

Автор продемонстрировал хорошее владение современными экспериментальными методами ЭПР в трехсантиметровом и восьмимиллиметровом диапазонах, а также

методами оптической спектроскопии. Достоинством работы является полученное в большинстве случаев хорошее согласие расчетных и экспериментальных спектров ЭПР. Тот факт, что автору удалось добиться такого согласия, указывает на **достоверность** используемых представлений и методов, и на высокий уровень работы в целом.

К содержанию диссертации можно высказать несколько замечаний:

1. На стр. 73 для расчета спектра ЭПР центра NP7 предполагается, что он имеет электронный спин 1, однако это предположение никак не обосновывается. Данное предположение справедливо в том случае, если величина обменного интеграла между спинами неспаренных электронов, входящих в состав центра NP7 (локализованных на атомах углерода на концах восьмивакансионной цепочки) существенно превосходит величину электронного зеемановского взаимодействия. Однако, в диссертации какого-либо анализа величины обменного взаимодействия в этой либо сходных системах не приведено.
2. На рис. 29 расчетный спектр воспроизводит некоторые линии в экспериментальном спектре ЭПР, однако несколько других линий, имеющих сравнимую интенсивность, не моделируются и даже те обсуждаются. Таким образом, разделение линий в спектре на заслуживающие внимания и прочие, не заслуживающие рассмотрения, осуществляется произвольно. Это разделение следовало бы обосновать.
3. На рис. 79 приводится «время спин-решеточной релаксации  $T_2$ ». В литературе по магнитному резонансу  $T_2$  обычно обозначает время спин-спиновой релаксации.

Данные замечания, однако, не снижают общей очень высокой оценки диссертационной работы. Автор продемонстрировал высокий научный уровень как при постановке задачи и проведении экспериментов, так и при анализе полученных данных.

Диссертационная работа Комаровских А.Ю. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по пунктам: «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

Данная диссертация является квалификационной работой, в которой успешно решена задача идентификации новых парамагнитных дефектов в алмазе, определения их магнитно-резонансных параметров и установления их структуры, а также люминесцентных свойств. Решение данной задачи имеет существенное значение для области спектроскопии ЭПР, квантовой оптики, технологии полупроводниковых и оптически активных материалов.

Результаты диссертации могут быть использованы в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте автоматике и электрометрии СО РАН, Международном томографическом центре СО РАН, Институте физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова, Институте химической кинетики горения СО РАН им. В. В. Воеводского, Институте геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева, Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институте общей физики РАН им. Прохорова.

Материалы диссертации апробированы на большом количестве российских и зарубежных специализированных конференций и опубликованы в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа А.Ю. Комаровских «Исследование структуры и электронного состояния парамагнитных центров в алмазе, связанных с вхождением фосфора, кислорода, водорода, кремния и германия» отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Комаровских Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории химии и физики свободных радикалов  
Института химической кинетики и горения  
им. В. В. Воеводского СО РАН,  
доктор физико-математических наук,  
профессор РАН

Леонид Викторович Кулик

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

e-mail: [chemphy@kinetics.nsc.ru](mailto:chemphy@kinetics.nsc.ru),

т. 8(383)333-22-97

