

10. Likharev, K.K. Single-electron devices and their applications / K.K. Likharev // Proc. IEEE. – 1999. – Vol. 87, № 4. – P. 606–632.
11. Вышенский, С.В. Высокотемпературная одноэлектроника / С.В. Вышенский // Микроэлектроника. – 1995. – Т. 24, № 4. – С. 243–253.
12. Штейншлейгер, В.Б. Радиофизика и радиотехника / В.Б. Штейншлейгер. – М.: Наука, 2003. – 304 с.
13. Татур, Т.А. Установившиеся и переходные процессы в электрических цепях / Т.А. Татур, В.Е. Татур. – М.: Высшая школа, 2001. – 407 с.
14. Вайнштейн, Л.А. Разделение частот в теории колебаний и волн / Л.А. Вайнштейн, Д.Е. Вакман. – М.: Наука, 1983. – 288 с.
15. Гроссе, П. Свободные электроны в твердых телах / П. Гроссе. – М.: Мир, 1982. – 270 с.
16. de Jong, M.J.M. Transition from Sharvin to Drude resistance in high-mobility wires / M.J.M. de Jong // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, № 11. – P. 7778–7781.
17. Памятных, Е.А. Основы электродинамики материальных сред в переменных и неоднородных полях / Е.А. Памятных, Е.А. Туров. – М.: Наука, 2000. – 240 с.
18. Griffiths, D.J. Introduction to electrodynamics / D.J. Griffiths. – New York: Pearson, 2013. – xviii+600 p.
19. Spear, W.E. The interpretation to drift mobility experiments on amorphous silicon / W.E. Spear, H. Steemers // Philos. Mag. – 1983. – Vol. 47, № 5. – P. 77–82.
20. Можен, Ж. Механика электромагнитных сплошных сред / Ж. Можен. – М.: Мир, 1991. – 560 с.
21. Скотт, Э. Волны в активных и нелинейных средах в приложении к электронике / Э. Скотт. – М.: Сов. радио, 1977. – 368 с.
22. Карлов, Н.В. Колебания, волны, структуры / Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко. – М.: Физматлит, 2003. – 496 с.
23. Киреев, П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – 584 с.
24. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1990. – 688 с.
25. Мирдель, Г. Электрофизика. – М.: Мир, 1972. – 608 с.
26. Blood, P. The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states / P. Blood, J.W. Orton. – London: Academic Press, 1992. – xxiv+736 p.
27. Böer, K.W. Semiconductor physics / K.W. Böer, U.W. Pohl. – Cham: Springer, 2023. – xvi+1420 p.

## СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ОТЖИГА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРИРОДНЫХ, CVD- И НАНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

**А. Н. Олешкевич<sup>1</sup>, В. Ю. Долматов<sup>2</sup>, Н. М. Лапчук<sup>1</sup>,  
Т. М. Лапчук<sup>1</sup>, Nguyen T. T. Binh<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: lapchuk@bsu.by*

<sup>2)</sup> *ФГУП «СКТБ «Технолог», Советский пр., 33а, 192076 Санкт-Петербург, Россия, e-mail: diamondcentre@mail.ru*

<sup>3)</sup> *Университет Куанг Бинь, Вьетнам, e-mail: nguyentbinh125@gmail.com*

Исследованные методом ЭПР в идентичных условиях образцы алмаза различного происхождения (природный, синтетический, CVD-алмаз и наноалмаз) показали, что в условиях насыщения спиновой системы СВЧ мощностью в алмазах различного происхождения проявляются отличительные свойства, обусловленные как собственными, так и примесными дефектами, влияющими на параметры спектров ЭПР ис-

следованных образцов. Температурный отжиг парамагнитных дефектов в алмазах в диапазоне температур 30–1000 °С показал, что на параметры спектров ЭПР при отжиге влияет природа вхождения дефектов в алмаз, что объясняет не только количественную, но и качественную трансформацию электрофизических свойств изученных алмазов при отжиге.

**Ключевые слова:** парамагнитные дефекты; температурный отжиг; природный, синтетический и наноалмаз; алмазные CVD пленки.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ANNEALING DYNAMICS OF PARAMAGNETIC CENTERS IN NATURAL, CVD AND NANO CRYSTALLINE DIAMONDS

A. N. Oleshkevich<sup>1</sup>, V. Yu. Dolmatov<sup>2</sup>, N. M. Lapchuk<sup>1</sup>,  
T. M. Lapchuk<sup>1</sup>, Nguyen T. T. Binh<sup>3</sup>

---

<sup>1)</sup> *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup> *Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau "Technologist", St. Petersburg, Russia*

<sup>3)</sup> *Quang Binh university, Quang Binh province, Vietnam*  
*Corresponding author: N. M. Lapchuk (lapchuk@bsu.by)*

The EPR samples of diamonds of different origins (natural, synthetic, CVD diamond and nanodiamond) studied under identical conditions showed that under conditions of spin system saturation with microwave power, diamonds of different origins exhibit distinctive properties caused by both intrinsic and impurity defects that affect the parameters of the EPR spectra of the studied samples. Temperature annealing of paramagnetic defects in diamonds in the temperature range of 30–1000 °С showed that the parameters of the EPR spectra during annealing are affected by the nature of defects entering the diamond, which explains not only the quantitative but also the qualitative transformation of the electro-physical properties of the studied diamonds during annealing.

**Key words:** silicon photodiode; Monte Carlo method; photocurrent.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших параметров, определяющих поведение дефектной структуры материалов, является температура. Высокие активационные барьеры диффузии примесей и метастабильность алмаза при низких и умеренных давлениях сильно ограничивают возможность экспериментального воздействия на дефектную структуру этого материала. Подавляющее большинство экспериментов по изучению поведения дефектов проводят при высоких температурах, но в течение сравнительно коротких периодов времени. В то же время, природные алмазы подвергались различным видам термомеханических и химических воздействий на протяжении временных интервалов, принципиально недостижимых в лабораторных условиях [1]. Следовательно, как эволюция, так и конечные состояния дефектной системы в природных и синтетических алмазах зачастую различаются. Таким образом, адекватно охарактеризовать дефекты в алмазе возможно только при совместном исследовании как экспериментально модифицированных, так и природных алмазов. Известно, что основной примесью в кристаллической решетке алмаза является азот. Однако поведение дру-

гих важных газообразующих примесей, таких как водород и кислород, остается недостаточно изученным. Изучены алмазы различного происхождения – природные и искусственные алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах в статическом и в динамическом режимах. Целью настоящей работы – сопоставить кинетику отжига парамагнитных центров в алмазах различной размерности в диапазоне температур 30–1000 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия ЭПР является неразрушающим методом исследования, который позволяет изучать как объемные, так и поверхностные свойства образцов алмаза [2]. Основные виды дефектов, присутствующих во всех типах алмазов в разном количестве – это водород, азот, кислород, собственные и примесные точечные дефекты, дислокации и связанные с этими дефектами не скомпенсированные спины электронов, локализованные на нарушенной химической связи между атомами. Любой дефект в кристалле нарушает его трансляционную симметрию, приводя к появлению напряжений в его объеме. Весь спектр структурных дефектов в кристаллах невозможно однозначно установить в процессе работы с ними, т.к. при попытке устранения одних дефектов могут возникнуть новые несовершенства структуры. Тем не менее, одним из эффективных способов помочь кристаллу восстановить свою структуру, является их высокотемпературный (до 1100–1200 К) отжиг. Сопоставление параметров спектров ЭПР в процессе изучения кинетики отжига дефектов в алмазах различного генезиса позволит выявить возникновение дополнительных дефектов и их стабильность на фоне отжига наблюдаемых парамагнитных центров. Методом ЭПР исследовались природные и искусственные алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах в статическом режиме (НРНТ), (CVD) и в процессе детонационного синтеза (ДНА).

### ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА, ОБЛУЧЕННОГО НЕЙТРОНАМИ

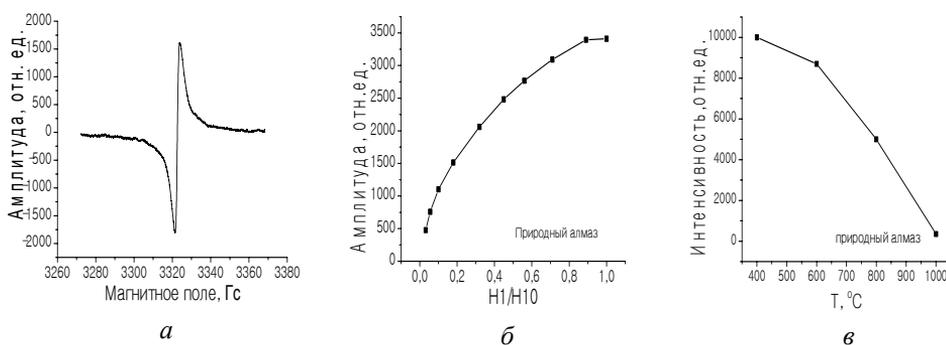


Рис. 1. Результаты исследования нейтронно-облученного образца природного алмаза: а – спектр ЭПР; б – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; в – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига

В бесцветных природных алмазах спектров ЭПР, как правило, до облучения не наблюдается. После облучения флюенсом нейтронов в спектре ЭПР наблюдается симметричный сигнал ( $a/b = 1$ ), приведенный на рисунке 1, а, с  $g$ -фактором равным 2,00245 и шириной линии 2 Гс.

При увеличении температуры отжига до 800 °С спектр ЭПР оставался симметричным, ширина линии 2,8 Гс и  $g = 2,00256$ . Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения при температуре отжига алмаза 800 °С имеет нелинейный характер с насыщением при максимальной мощности микроволнового излучения. При температуре отжига 1000 °С регистрируется сигнал ЭПР с формой Дайсона, параметр асимметрии которого равен 2,45, и  $g = 2,0017$ . Это свидетельствует о том, что новая углеродная фаза, образовавшаяся при  $T = 1000$  °С обладает высокой проводимостью в СВЧ диапазоне.

### ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

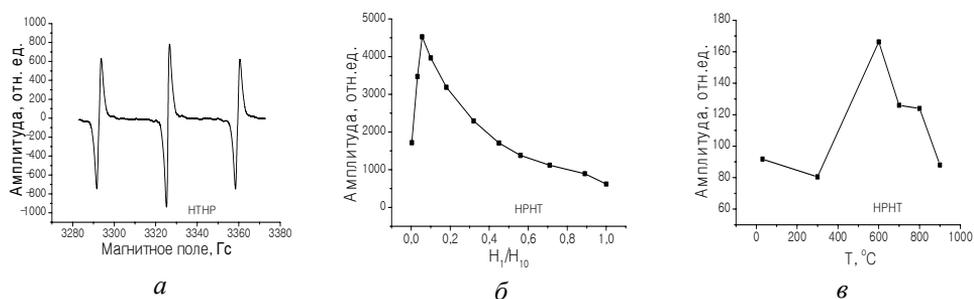


Рис. 2. Результаты исследования монокристаллической пластины синтетического алмаза типа Ib: а – спектр ЭПР; б – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; в – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига пластины

Отличие кристаллов синтетических алмазов от природных состоит в наличии собственных парамагнитных дефектов, связанных с примесью азота. Исследовались методом ЭПР монокристаллические пластины Ib алмаза, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре (TG-НРНТ). Основной и преобладающий парамагнитный дефект в таких алмазах – это P1 центр (атом азота, замещающий атом углерода в узле кристаллической решетки). Достаточно большая концентрация P1 центров может позволить при определенных условиях (облучение электронами и отжиг при температуре 1000 °С) создавать плотные массивы NV-центров, что делает синтетический алмаз перспективным материалом, подходящим для создания квантовых сенсоров, таких как магнитометры и гироскопы. Отжиг проводился в интервале температур 30–1000 °С.

На рисунке 2 показаны основные результаты исследования монокристаллической пластины синтетического алмаза, спектр ЭПР которого состоит из центральной компоненты с  $g = 2.0024$ , обусловленной зеемановским расщеплением, и равноудаленных боковых компонент, обусловленных сверхтонким расщеплением.

В отличие от S1-центра (электрон, локализованный на разорванной химической связи), имеющий короткие  $\tau \leq 10^{-8}$  с времена парамагнитной релаксации, P1 центр имеет  $\tau \geq 10^{-4}$  с. Поэтому парамагнитные центры (ПЦ) P1 насыщаются мощностью

СВЧ при малых значениях поглощаемого этими центрами излучения (рис. 2, *a*). На этапе отжига 300–600 °С в образце количество Р1-центров возросло приблизительно в 2.2 раза по сравнению с начальной температурой отжига. Количественно Р1-центр практически восстановился при температуре  $T = 900$  °С, что может быть результатом развала комплексов междоузельного атома углерода С и атома азота и взаимодействия атомов с вакансиями. Процессы графитизации не были обнаружены.

### ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CVD АЛМАЗА

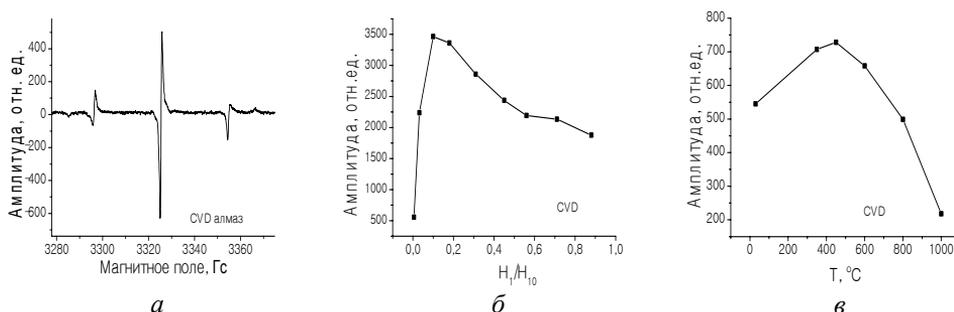


Рис. 3. Результаты исследования поликристаллической алмазной CVD-плёнки: *a* – спектр ЭПР; *б* – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; *в* – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от температуры отжига CVD алмаза

Исследовались методом ЭПР поликристаллические алмазные CVD-плёнки с толщиной 310 мкм (примесное содержание азота – 23 ppm, водорода – 230 ppm). Источником сигнала ЭПР являются парамагнитные центры Р1 – примесные атомы азота, замещающие атомы углерода в узлах кристаллической решетки. Поликристаллические CVD алмазы отличаются от алмазов выращенных по технологии HPHT большим содержанием примеси водорода и наличием огромного числа внутренних границ, обусловленных поликристаллическим строением, что будет существенно влиять на динамику отжига дефектов. Сходство CVD-пленок с объемными полупроводниками заключается в возможности пассивации значительного числа оборванных связей, включая поверхностные, и других дефектов, благодаря большой концентрации водорода, присутствующего в процессе осаждения пленок.

В спектрах ЭПР поликристаллических алмазных пленок наблюдались узкие ( $\Delta B_{pp} \sim 0.1$  мТл) линии поглощения неспаренного электрона атома азота в состоянии замещения (Р1-центр) с  $g$ -фактором 2.0024 и более широкая линия ( $\Delta B_{pp} \sim 0.4$  мТл) неспаренного электрона, возникающего при разрыве углеродных связей С–С (S1-центр) с  $g$ -фактором 2.0027 (рис. 3, *a*).

Зависимость интенсивности сигнала ЭПР в CVD алмазной пленке от мощности СВЧ излучения представлена на рис. 3, *б*. Также как и в алмазах HPHT, насыщение сигнала наблюдается при малых уровнях мощности СВЧ в резонаторе. Проводимый отжиг образцов CVD алмаза показал, что максимальная концентрация парамагнитных центров наблюдается при  $T = 450$  °С, а затем кинетика отжига похожа на отжиг в природном и HPHT алмазе.

Также было обнаружено, что амплитуда ЭПР сигнала кристалла рубина, закрепленного на стенке резонатора для контроля добротности резонатора, уменьшалась с

увеличением температуры отжига. Данный факт указывает на уменьшение добротности системы «алмазная пленка – резонатор», что может означать увеличение электропроводности образцов при высокотемпературной обработке. По сути, алмазные поликристаллические пленки содержат границы раздела алмазных зерен. При высокотемпературной обработке уменьшение концентрации водорода приводит к дестабилизации границ раздела зерен и преобразованию их в графитовую фазу. В результате образуется композитный материал, свойства которого до конца не изучены. В частности при высокотемпературной обработке алмазной пленки увеличивается ее электропроводность вследствие переноса электрического заряда вдоль границ раздела алмазных зерен из-за перкаляционного эффекта [3].

### ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

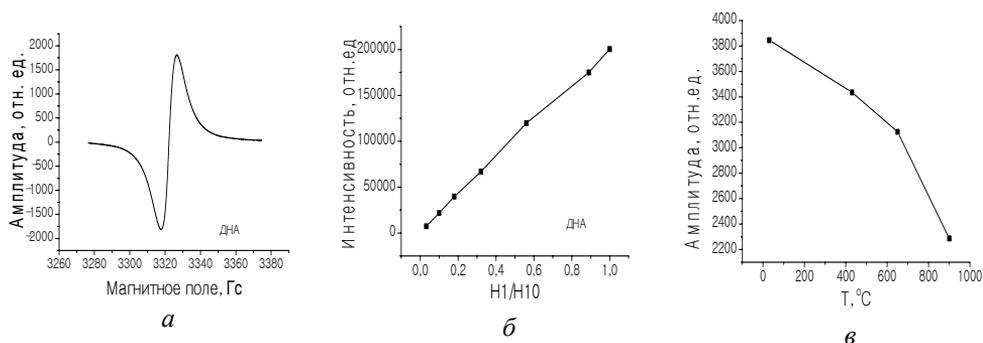


Рис. 4. Результаты исследования образцов ДНА: а – спектр ЭПР; б – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; в – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига

Отличительной особенностью детонационного нано алмаза является значительный вклад в парамагнетизм поверхности нано частиц. В спектрах ЭПР образцов ДНА, как показано на рис. 4, а, наблюдается интенсивная изотропная, симметричная линия.

Значения  $g$ -фактора (2,00243) и ширина линии (8,3 Гс) претерпевают значительное изменение при температуре отжига в диапазоне 30–900 °С, что свидетельствует о структурных перестройках в ДНА, сопровождающихся увеличением парамагнитных центров за счет разрыва химических связей на оболочке ДНА. В этом же диапазоне температур происходит упорядочивание  $sp^2$ -гибридизации и начинается подавление графитовой фазы. Важно, отметить, что при температуре отжига 650 °С, не зависимо от уровня СВЧ изучения в резонаторе, параметры спектров ЭПР стабилизируются, что должно соответствовать минимизации функциональных групп на поверхности ДНА. Дальнейший рост температуры отжига должен приводить уже к воздействию на само алмазное ядро. При слабой защите нанокристалла поверхностной оболочкой температура отжига 900 °С приводит к началу графитизации самого алмазного ядра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было замечено, что в процессе отжига для графитизации алмазных нано частиц (5 нм) при температуре порядка 1000 °С энергия активации составляет 190 кДж/моль, что ниже даже по сравнению с CVD алмазами [4]. Авторы объясняли наблюдаемую низкую энергию активации графитизации механизмом постепенного трансформирования в плоскость графита. Этот механизм предполагает, что атомы не отделяются от плоскости алмаза. Энергия активации для поликристаллического CVD алмаза лежит между двумя крайними формами алмаза – монокристалл и наночастица. Сравнительный анализ кинетики отжига парамагнитных центров в алмазных материалах позволяет устанавливать, какие виды дефектов структуры ускоряют или замедляют процесс рекристаллизации при тепловом воздействии на поврежденный внешними условиями алмаз.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пул Ч., Техника ЭПР спектроскопии. Ч. Пул. – М.: Изд-во Мир, 1970.
2. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
3. Ralchenko, V. Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond / V. Ralchenko, L. Nistorb, E. Pleuler, A. Khomichd, I. Vlasova, R. Khmelnitskii // 8<sup>th</sup> International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-8), Melbourne, 22–26 July, 2002 / Diamond and Related Materials. – 2003. – Vol. 12, N. 10–11. – P. 1964–1970.
4. Pleskov, Y.V. Vacuum-annealed undoped polycrystalline CVD diamond: a new electrode material / Y.V. Pleskov, M.D. Krotova, V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, R.A. Khmelnitskii // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 49, N. 1. – P. 41–43.

## ДРЕЙФ МИКРОЧАСТИЦЫ С ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ В ГРАДИЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЕ

**Н. А. Поклонский, А. С. Скиркоцкий, С. А. Вырко, Т. И. Бакланов**

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь  
e-mail: poklonski@bsu.by*

Получена формула для силы, действующей на микрочастицу со стационарным электрическим дипольным моментом в стоячей электромагнитной волне с изменяющейся в пространстве амплитудой. Эта сила может быть использована для управления движением микрочастицы с плоским  $p$ – $n$ -переходом посредством воздействия на нее градиентной электромагнитной волны достаточной интенсивности.

**Ключевые слова:** микрочастица; постоянный электрический дипольный момент; градиентная электромагнитная волна; сила Гапонова–Миллера.