

08,09

Влияние легирования бором на люминесцентные свойства полученных методом газофазного осаждения алмазных частиц с центрами окраски кремний–вакансия и германий–вакансия

© С.А. Грудинкин¹, Н.А. Феоктистов¹, К.В. Богданов², А.В. Баранов², В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Центр „Информационные оптические технологии“,
Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grudink.gvg@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 14 июня 2022 г.

В окончательной редакции 14 июня 2022 г.

Принята к публикации 15 июня 2022 г.

Исследовано влияние легирования бором на люминесцентные свойства синтезированных методом газофазного осаждения с горячей нитью алмазных частиц с введенными в процессе роста центрами окраски. Показано, что при низких степенях легирования бором интенсивность узкой бесфонной линии фотолюминесценции центра окраски кремний–вакансия (738.2 nm) демонстрирует сильную зависимость от концентрации атомов бора, находящихся в узлах кристаллической решетки алмаза. Проанализирована зависимость интенсивности широкой полосы фотолюминесценции в интервале длин волн 520–800 nm от концентрации атомов бора в газовой смеси в диапазоне от 14 до 64000 ppm. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света полученных частиц. При концентрации атомов бора в газовой смеси до 1540 ppm спектры комбинационного рассеяния света алмазных частиц практически не изменяются при варьировании концентрации бора. При высоких степенях легирования бором полоса алмаза в спектрах комбинационного рассеяния света демонстрирует типичную для резонанса Фано форму спектрального отклика.

Ключевые слова: алмазные частицы, центры окраски, легирование бором, фотолюминесценция, химическое газофазное осаждение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53101.405

1. Введение

Легирование алмаза бором расширяет перспективы применений этого уникального по своим физико-химическим свойствам материала [1–5]. При введении в алмаз атомы бора находятся в позиции замещения атомов углерода в решетке, формируя глубокий акцепторный уровень с энергией активации 0.37 eV. При концентрации бора больше $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ наблюдается переход полупроводник–металл [6]. Легированные бором проводящие алмазные пленки перспективны для создания электронной компонентной базы для мощной электроники [2,4], для применения в качестве электродов, используемых в электрохимических процессах [1,3], а также в качестве прозрачных проводящих электродов [5].

Благодаря большому значению коэффициента поглощения, сильно легированные бором алмазные частицы (АЧ) могут найти применение для проведения локальной гипертермии [7]. Полученные методом химического газофазного осаждения наноалмазные частицы с введенными атомами бора перспективны в качестве материала для создания конденсаторов с двойным электрическим слоем [8]. Легированные бором алмазные наночастицы применяются для создания устойчивых к коррозии фото-

электрокатализаторов [9]. Применение легированных бором АЧ в качестве центров зародышеобразования алмаза для гетероэпитаксиального роста методом химического газофазного осаждения проводящих алмазных пленок позволяет исключить присутствие изолирующего слоя между проводящей алмазной пленкой и подложкой.

Легирование бором позволяет управлять люминесценцией оптически активных центров в алмазе, например, за счет изменения их зарядового состояния [10–12]. Люминесцентные АЧ с оптически активными центрами окраски представляют большой интерес в качестве однофотонных когерентных источников излучения для квантовой информатики и люминесцентных маркеров для биомедицины [13]. Так, например, в работе [11] продемонстрирована возможность с помощью легирования бором (при низких концентрациях атомов бора — менее $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) изменять зарядовое состояние центра окраски кремний–вакансия с отрицательного на нейтральное. Применение резкого профиля легирования с высокой концентрацией атомов бора ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ nm}^{-1}$) приводит к увеличению концентрации вакансий в положительном зарядовом состоянии. Это препятствует образованию дивакансионных комплексов и позволяет увеличить характерное время спи-

новой когерентности и интенсивность люминесценции центров окраски азот–вакансия в отрицательном зарядовом состоянии [12]. В работе [14] для селективного нагрева биологических тканей и контроля их температуры предложено использовать легированные бором наноалмазы с центрами окраски азот–вакансия. Благодаря чувствительности к температуре энергии переходов между спиновыми подуровнями основного состояния центра они могут выполнять роль оптического температурного сенсора.

Перспективным функциональным материалом для биомедицины могут быть легированные бором АЧ с введенными центрами окраски кремний–вакансия (SiV) и германий–вакансия (GeV) в отрицательном зарядовом состоянии. Эти центры характеризуются интенсивной и узкой бесфонной линией (БФЛ) фотолюминесценции (ФЛ), а также малой спектральной диффузией БФЛ [13]. Центры состоят из междоузельного атома, соответственно, Si и Ge, а также двух ближайших вакансий в соседних узлах решетки. Легирование бором, приводящее к увеличению коэффициента поглощения, позволит эффективно осуществлять нагрев АЧ лазерным излучением, например, при проведении локальной гипертермии и термоабляционной терапии [7,14]. Возможность использования высокой чувствительности формы и спектрального положения БФЛ центров окраски SiV и GeV в легированных бором АЧ для контроля температуры требует анализа влияния концентрации бора на люминесцентные свойства этих центров. Таким образом, для различных применений представляет интерес получение АЧ с введенными центрами окраски и одновременно легированных бором в широком диапазоне концентраций, а также исследование влияния концентрации бора на структурные и люминесцентные свойства полученных частиц.

Целью настоящей работы являлось, во-первых, получение методом химического газофазного осаждения с горячей нитью (Hot Filament Chemical Vapor Deposition — HFCVD) легированных бором алмазных частиц с центрами окраски SiV и GeV; во-вторых, исследование методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесцентной спектроскопии влияния содержания атомов бора в газовой смеси в широком диапазоне концентраций на оптические свойства легированных алмазных частиц. Выбор метода HFCVD связан с большей эффективностью введения бора за счет большей, по сравнению с методом MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition), величины времени жизни адсорбированных атомов бора на поверхности растущего алмазного кристаллита в процессе синтеза [15].

2. Методика эксперимента

Легированные бором АЧ синтезированы методом HFCVD. Параметры технологического процесса HFCVD: температура вольфрамовой спирали — 2000–2200°С,

рабочее давление в реакторе — 48 Torr, расход водорода — 480 sccm, концентрация метана — 4%, время роста алмазных частиц — 3 h. Легирование достигалось путем введения диборана (B_2H_6) в газовую смесь в процессе синтеза. Отношение количества атомов бора к атомам углерода $(B/C)_{gas}$ в смеси диборан–метан варьировалось в диапазоне от 14 до 64000 ppm.

Наноалмазы детонационного синтеза с характерным размером ~ 4 nm использовались в качестве центров зародышеобразования алмаза [16]. Плотность наноалмазов детонационного синтеза, нанесенных методом аэрозольного распыления, на поверхности кремниевой подложки составляла $\sim 10^7$ cm $^{-2}$. Размер синтезированных АЧ, измеренный методом атомно-силовой микроскопии, варьировался в диапазоне от 0.9 до 1.5 μ m. Источником атомов Si служила подложка кристаллического кремния, а источником атомов Ge — расположенная рядом с ней на держателе подложек пластина кристаллического германия. В процессе синтеза происходило травление твердотельных источников кремния и германия атомарным водородом, приводящее к появлению летучих радикалов GeH_x и SiH_x . Перенос и осаждение радикалов на поверхность растущих АЧ с последующим вхождением Ge и Si в решетку алмаза приводили к образованию центров окраски.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и ФЛ измерялись в геометрии „обратного рассеяния“ с помощью микро-рамановского спектрометра Renishaw InVia, оснащенного конфокальным микроскопом. Спектральное разрешение спектрометра составляло ~ 1 cm $^{-1}$. Длина волны возбуждающего излучения составляла 488 nm. Излучение возбуждающего лазера фокусировалось объективом $100\times$ ($NA = 0.9$) в пятно на образце диаметром ~ 1 μ m. Спектры ФЛ измерены при комнатной температуре. Спектры ФЛ и КРС регистрировались с одиночных изолированных АЧ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ и КРС алмазных частиц, полученных при низких степенях легирования бором, приведены на рис. 1. Узкая полоса 602.3 nm в спектре ФЛ нелегированной АЧ является БФЛ центра окраски GeV в отрицательном зарядовом состоянии. В спектрах нелегированной и легированной АЧ при $(B/C)_{gas} = 46$ ppm наблюдается интенсивная узкая БФЛ центра окраски SiV в отрицательном зарядовом состоянии с максимумом на длине волны 738.2 nm. С увеличением $(B/C)_{gas}$ наблюдалось тушение БФЛ центров SiV и GeV.

В спектрах 1 и 2 на рис. 1 также присутствуют слабые узкие линии ФЛ. Предположительно, за эти узкие линии ФЛ ответственны морфологические дефекты, локализованные на двойниковых границах или поверхности алмазных кристаллитов [17]. Во всех приведенных спектрах ФЛ присутствует широкая полоса в диапазоне длин волн 520–800 nm. Происхождение

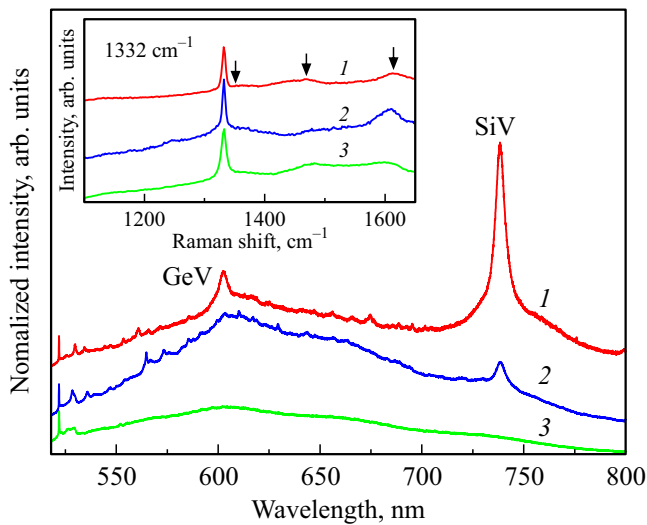


Рис. 1. Спектры ФЛ алмазных частиц, полученных методом HFCVD при содержании бора в газовой смеси $(B/C)_{\text{gas}}$: 1 — 0, 2 — 46, 3 — 1540 ppm. Спектры нормированы на амплитуду линии КРС алмаза 521.9 nm. На вставке представлены спектры КРС данных частиц.

этой полосы обусловлено оптическими переходами между непрерывно распределенными энергетическими состояниями в запрещенной зоне алмаза. Эти состояния образуются вследствие присутствия дефектов, например, аморфного углерода с sp^2 -гибридизацией углеродных связей [18] или неупорядоченного sp^3 -гибридизованного углерода [19]. Вклад в наблюдаемое широкополосное излучение может также давать излучательная рекомбинация донорно-акцепторных пар [20].

В спектре ФЛ алмазной частицы, синтезированной при $(B/C)_{\text{gas}} = 46$ ppm (рис. 1, спектр 2), широкая полоса ФЛ имеет два максимума на длинах волн приблизительно 600 и 660 nm. Второй максимум по своему положению близок к наблюдаемой в работе [21] полосе в спектрах ФЛ легированных бором алмазов, синтезированных при высоких давлениях и высоких температурах. Появление этой полосы авторы связывают с рекомбинацией донорно-акцепторных пар, в которых бор является акцептором, а донором может быть, например, азот. Излучение центров азот-вакансия в отрицательном и нейтральном зарядовых состояниях, обладающих широкой полосой фононных повторений, также может давать вклад в наблюдаемую в спектрах широкую полосу ФЛ [5].

На вставке рис. 1 приведены спектры КРС алмазных частиц. В спектрах КРС полоса ~ 1332 cm^{-1} (полоса алмаза) соответствует трижды вырожденной оптической фононной моде симметрии F_{2g} в центре зоны Бриллюэна в решетке алмаза и указывает на присутствие в алмазных частицах кристаллической алмазной фазы (sp^3 -гибридизованного углерода). Для всех спектров КРС на вставке рис. 1 ширина алмазной полосы на половине высоты (FWHM) составляет ~ 7 cm^{-1} . По-

слы с максимумами в области 1350 cm^{-1} (D-линия) и 1610 cm^{-1} (G-линия) связаны с присутствием в алмазных частицах sp^2 -гибридизованного углерода. Полоса в области 1480 cm^{-1} появляется в спектре из-за присутствия в частицах аморфного углерода [22].

Обнаружено, что увеличение степени легирования бором до десятков тысяч ppm приводит к существенному изменению спектров легированных АЧ — как ФЛ, так и КРС. Типичные спектры ФЛ и КРС АЧ при высокой степени легирования бором ($(B/C)_{\text{gas}} = 64000$ ppm), показаны на рис. 2. Анализ спектра КРС, приведенного на вставке к рис. 2, показал, что легирование приводит к сдвигу положения максимума полосы КРС алмаза в сторону низких частот (~ 1322 cm^{-1}) и ее уширению (FWHM ~ 23 cm^{-1}). Сравнение спектров КРС легированных и нелегированных АЧ в области 1000 – 1550 cm^{-1} , приведенных на вставках рис. 2 и рис. 1 соответственно, показывает, что при высокой концентрации бора в алмазной решетке наблюдается сильное изменение спектра КРС алмазной частицы, приводящее к типичной для резонанса Фано форме спектрального отклика [23–25]. Вероятной причиной возникновения резонанса является взаимодействие оптических фононов (дискретных фононных состояний) со свободными дырками (континуум электронных состояний). Континуум электронных состояний образован возбужденными состояниями акцепторных уровней и состояниями в валентной зоне [23].

Анализ спектра КРС, приведенного на вставке к рис. 2, показывает, что при высоких степенях легирования бором происходит заметное разупорядочение кристаллической структуры АЧ. В частности, в спектре появляются интенсивные широкие полосы с максимумами в области 507 и 1220 cm^{-1} , положения которых соответствуют максимумам однофононной плотности состояний алмаза [26]. Возникновение этих линий в спектрах КРС

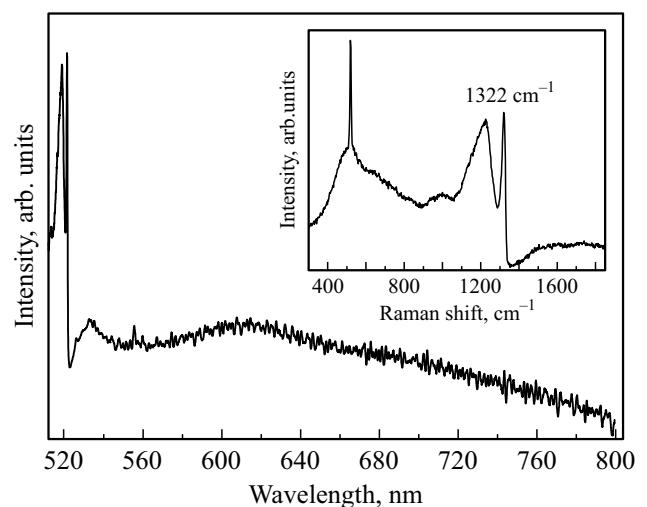


Рис. 2. Спектр ФЛ легированной бором алмазной частицы, полученной при $(B/C)_{\text{gas}} = 64000$ ppm. На вставке представлен спектр КРС данной частицы.

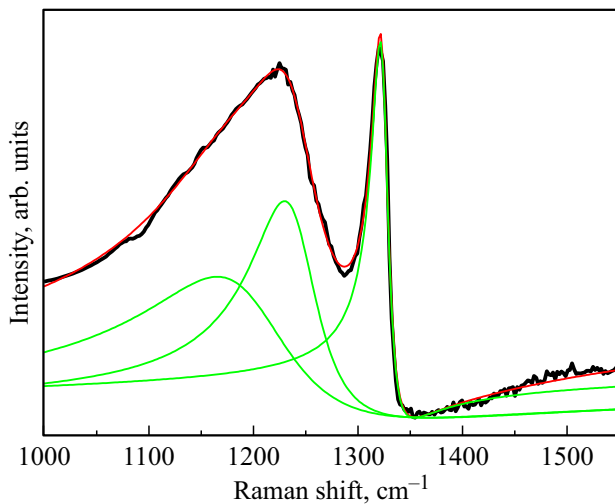


Рис. 3. Экспериментальный спектр КРС (черная кривая) и результаты расчета с использованием модели Фано-резонанса (красная кривая — подгоночный спектр, зеленые кривые — отдельные полосы КРС). Алмазные частицы синтезированы при $(\text{B/C})_{\text{gas}} = 64000$ ppm.

становится возможным вследствие нарушения правила отбора по волновому вектору из-за появления в решетке алмаза дефектов при больших концентрациях в ней атомов бора. В результате фононы с высокосимметричных точек зоны Бриллюэна могут давать вклад в первый порядок КРС [24,27]. Фано-резонанс также приводит к изменению формы полосы в области 1220 cm^{-1} [24].

В диапазоне частот $1350\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ присутствует широкая бесструктурная полоса, на фоне которой нельзя достоверно выделить D- и G-полосы. Возможно, из-за слабой интенсивности эти полосы не наблюдаются на фоне широкополосной ФЛ. Наблюдаемая широкая бесструктурная полоса в спектре КРС связана с присутствием в АЧ с высокой концентрацией атомов бора sp^2 -гибридизованного углерода в аморфной фазе [28].

В то же время, при высоком уровне легирования в спектрах имеет место заметное уменьшение сигнала широкополосной ФЛ в области $520\text{--}800 \text{ nm}$, его интенсивность становится значительно меньше интенсивности сигнала КРС (спектр 3 на рис. 1 и 2). Причина этого эффекта требует дополнительного исследования; возможно, это связано с существенным преобладанием дефектов, индуцированных бором, над дефектами другого происхождения, ответственными за формирование широкой полосы ФЛ в отсутствие легирования. Более детальный анализ зависимости интенсивности широкой ФЛ от концентрации бора приведен ниже.

Отметим, что в спектрах КРС также наблюдаются полосы КРС от кремниевой подложки: узкая интенсивная полоса 520 cm^{-1} , обусловленная ТО-фононной модой кристаллического кремния, а также широкая полоса в области $940\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, представляющая собой полосу КРС второго порядка.

Спектральные параметры (положение и ширина) полос КРС зависят от концентрации бора в алмазной решетке в позиции замещения [24,27]. Таким образом, анализ спектров КРС в сильно легированных бором алмазах является способом оценки концентрации атомов бора. Для определения спектральных параметров отдельных полос КРС проведено разложение типичного экспериментального спектра КРС алмазной частицы, полученной при $(\text{B/C})_{\text{gas}} = 64000$ ppm (рис. 3). При разложении учитывался вклад полосы оптического фона алмаза в центре зоны Бриллюэна ($\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$), а также полос с максимумами в области 1150 и 1220 cm^{-1} . Полоса в области 1150 cm^{-1} соответствует интенсивному максимуму однофононной плотности состояния алмаза [26]. Учет вклада этой полосы при разложении спектра позволяет подогнать экспериментальный контур широкой ассиметричной полосы с максимумом вблизи 1220 cm^{-1} . Эти полосы ($i = 1, \dots, 3$) были аппроксимированы функцией Фано [24]:

$$F_i(\nu) = \frac{1}{1 + q_i^2} \frac{(q_i + (\nu - \nu_i)/\Gamma_i)^2}{1 + ((\nu - \nu_i)/\Gamma_i)^2}, \quad (1)$$

где q_i — параметр, определяющий асимметрию формы контура; ν_i — положение максимума полосы; Γ_i — параметр, характеризующий ширину полосы.

Экспериментальный спектр представлен в виде суперпозиции отдельных полос КРС с учетом вклада электронного КРС, обусловленного неупругим взаимодействием света с континуумом электронных состояний, согласно предложенному в работе [29] методу анализа спектров КРС легированного бором алмаза. Для определения спектральных параметров отдельных полос КРС проводилась подгонка расчетного спектра к экспериментальному. Подбор параметров осуществлен методом минимизации среднеквадратичного отклонения положения точек на теоретическом спектре КРС от их положения на экспериментальном спектре. Для поиска минимума среднеквадратичного отклонения использовался алгоритм дифференциальной эволюции [30]. Полученные в результате подгонки значения спектральных параметров приведены в таблице.

Модуль параметра q , определяющего асимметрию полосы КРС, пропорционален отношению амплитуды рассеяния света на оптических фонах к амплитуде рассеяния на свободных дырках [25]. Для нелегированных алмазных частиц $q \rightarrow \infty$. Увеличение вероятности рассеяния на свободных носителях заряда при

Полученные в результате подгонки значения спектральных параметров полосы КРС алмаза, а также полос в области 1220 и 1150 cm^{-1} для алмазных частиц, синтезированных при $(\text{B/C})_{\text{gas}} = 64000$ ppm

$\nu_1,$ cm^{-1}	$\Gamma_1,$ cm^{-1}	$q_1,$ cm^{-1}	$\nu_2,$ cm^{-1}	$\Gamma_2,$ cm^{-1}	$q_2,$ cm^{-1}	$\nu_3,$ cm^{-1}	$\Gamma_3,$ cm^{-1}	$q_3,$ cm^{-1}
1324.5	9.4	-3.1	1238.5	38.5	-3.3	1179.2	80.7	-2.1

легировании бором приводит к уменьшению $|q|$. Полученные в результате расчета отрицательные значения величин q отражают наблюдаемую асимметрию формы полосы КРС [24,25]. Использование полученной в работе [31] зависимости положения максимума полосы алмаза от концентрации бора позволило оценить концентрацию атомов бора в позиции замещения, которая равна $\sim 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ при $(\text{B/C})_{\text{gas}} = 64000 \text{ ppm}$.

Известно, что БФЛ центра SiV в алмазных пленках и частицах имеет большую интенсивность, независимо от используемых методов газозащитного синтеза, способов легирования кремнием и материалов подложек [32–35]. Это связано с меньшим по сравнению с атомом Ge размером атома Si, в результате чего он эффективнее встраивается в решетку алмаза с образованием оптически активного центра и присутствует в CVD алмазных структурах даже при низком содержании в газовой фазе. Таким образом, при исследовании влияния вхождения малых концентраций бора в алмазную решетку на интенсивность БФЛ центров окраски предпочтительно анализировать данную зависимость для центра SiV.

Зависимость интенсивности БФЛ центра окраски SiV, нормированной на амплитуду полосы КРС алмаза, от $(\text{B/C})_{\text{gas}}$ в диапазоне 0–60 ppm представлена на рис. 4. В этом диапазоне наблюдается сильное уменьшение интенсивности БФЛ центра SiV с увеличением содержания бора. Затухание БФЛ центров SiV с увеличением содержания бора происходит из-за уменьшения их концентрации за счет того, что атомы бора занимают места вакансий, входящих в состав центров [36]. Другой возможной причиной тушения БФЛ центра SiV является изменение его зарядового состояния за счет сдвига положения уровня Ферми, при котором энергетически выгодным становится формирование центра кремний–вакансия в нейтральном зарядовом состоянии [11].

При $(\text{B/C})_{\text{gas}}$ в диапазоне 0–46 ppm спектры КРС АЧ остаются практически неизменными (см. вставку на рис. 1, спектры 1–3). Это связано с тем, что концентрация атомов бора в АЧ недостаточна для формирования континуума состояний, взаимодействие с которыми оптических фононов и приводит к изменению формы спектра КРС алмаза. Таким образом, в этом диапазоне содержания бора в газовой фазе анализ спектров КРС не дает возможность сделать вывод о вхождении атомов бора в алмазную решетку. Напротив, интенсивность БФЛ центров окраски SiV демонстрирует сильную зависимость от концентрации бора, что позволяет рассматривать центры окраски SiV в качестве индикатора вхождения бора в узлы решетки в слабо легированных бором алмазных частицах и пленках.

На рис. 5 показана зависимость интегральной интенсивности широкополосной ФЛ от концентрации бора в газовой смеси. Приведенные значения интенсивностей получены путем нормировки интенсивности широкополосной ФЛ на интенсивность алмазной полосы КРС для каждого спектра. Представленная зависимость имеет максимум в области $(\text{B/C})_{\text{gas}} = 46 \text{ ppm}$. Увеличение ин-

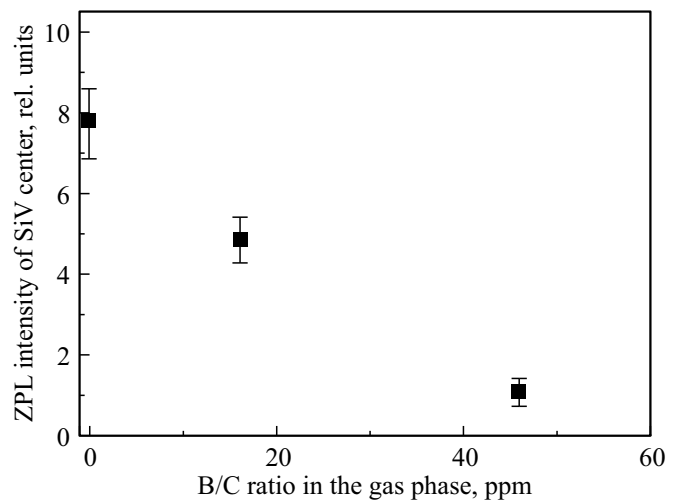


Рис. 4. Зависимость интенсивности БФЛ центра SiV от концентрации бора в газовой смеси. Интенсивность БФЛ центра SiV нормирована на амплитуду линии КРС алмаза.

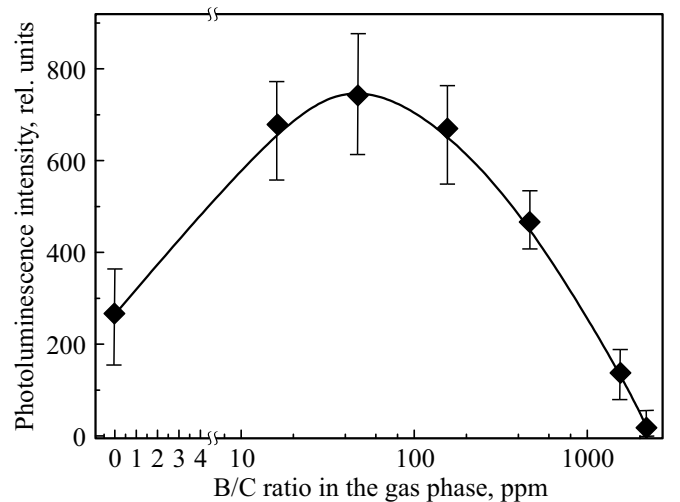


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности широкополосной ФЛ от концентрации бора в газовой смеси. Интенсивность ФЛ нормирована на интенсивность полосы КРС алмаза.

тенсивности широкополосной ФЛ связано с ростом числа структурных дефектов и числа донорно-акцепторных пар, приводящих к появлению энергетических состояний в запрещенной зоне. Тушение широкополосной ФЛ при дальнейшем увеличении концентрации атомов бора в алмазной решетке может быть результатом уменьшения вероятности излучательных переходов между энергетическими состояниями в запрещенной зоне вследствие активации безызлучательных каналов рекомбинации при встраивании атомов бора в решетку.

4. Заключение

Методом химического газозащитного осаждения с горячей нитью синтезированы легированные бором алмаз-

ные частицы с центрами окраски SiV и GeV. Исследованы зависимости интенсивностей узкой БФЛ фотолуминесценции центра SiV и широкополосной фотолуминесценции от содержания бора в газовой смеси. При низком содержании бора в газовой смеси до 1540 ppm спектры КРС полосы алмаза не изменяются. В диапазоне от 0 до 46 ppm имеет место сильное тушение ФЛ центров окраски SiV с увеличением содержания бора в газовой смеси. При низком содержании атомов бора изменение значения величины интенсивности БФЛ центра SiV является чувствительным индикатором, позволяющим детектировать встраивание атомов бора в узлы кристаллической решетки алмаза. Зависимость интенсивности широкополосной фотолуминесценции от содержания атомов бора в газовой смеси имеет максимум при значении $(B/C)_{\text{gas}} \approx 46$ ppm. В сильно легированных частицах форма полос КРС соответствует ассиметричному контуру Фано.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания 0040-2019-0012.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Baluchová, A. Daňhel, H. Dejmková, V. Ostatná, M. Fojta, K. Schwarzová-Pecková. *Anal. Chim. Acta* **1077**, 30 (2019).
- [2] X. Zhang, T. Matsumoto, S. Yamasaki, C.E. Nebel, T. Inokuma, N. Tokuda. *J. Mater. Res.* **36**, 1 (2021).
- [3] C. Guo, J. Zheng, H. Deng, P. Shi, G. Zhao. *Carbon* **175**, 454 (2021).
- [4] M.W. Geis, T.C. Wade, C.H. Wuorio, T.H. Fedynshyn, B. Duncan, M.E. Plaut, J.O. Varghese, S.M. Warnock, S.A. Vitale, M.A. Hollis. *Phys. Status Solidi A* **215**, 22, 1800681 (2018).
- [5] M. Mermoux, B. Marcus, G.M. Swain, J.E. Butler. *J. Phys. Chem. B* **106**, 42, 10816 (2002).
- [6] T. Borst, O. Weis. *Diam. Rel. Mater.* **4**, 7, 948 (1995).
- [7] A.M. Vervald, S.A. Burikov, A.M. Scherbakov, O.S. Kudryavtsev, N.A. Kalyagina, I.I. Vlasov, E.A. Ekimov, T.A. Dolenko. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **6**, 8, 4446 (2020).
- [8] K. Miyashita, T. Kondo, S. Sugai, T. Tei, M. Nishikawa, T. Tojo, M. Yuasa. *Sci. Rep.* **9**, 1, 17846 (2019).
- [9] L. Guo, V.M. Swope, B. Merzougui, L. Protsailo, M. Shao, Q. Yuan, G.M. Swain. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 1, A19 (2009).
- [10] T. Lühmann, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer, S. Pezzagna. *Nature Commun.* **10**, 1, 4956 (2019).
- [11] B.C. Rose, D. Huang, Z.-H. Zhang, P. Stevenson, A.M. Tyryshkin, S. Sangtawesin, S. Srinivasan, L. Loudin, M.L. Markham, A.M. Edmonds, D.J. Twitchen, S.A. Lyon, N.P. de Leon. *Science* **361**, 6397, 60 (2018).
- [12] F. Fávaro de Oliveira, D. Antonov, Y. Wang, P. Neumann, S.A. Momenzadeh, T. Häußermann, A. Pasquarelli, A. Denisenko, J. Wrachtrup. *Nature Commun.* **8**, 1, 15409 (2017).
- [13] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M.E. Trusheim, I. Aharonovich. *Nature Commun.* **10**, 5625 (2019).
- [14] M. Alkahtani, D.K. Zharkov, A.V. Leontyev, A.G. Shmelev, V.G. Nikiforov, P.R. Hemmer. *Nanomater.* **12**, 4, 601 (2022).
- [15] S. Ohmagari, M. Ogura, H. Umezawa, Y. Mokuno. *J. Cryst. Growth.* **479**, 52 (2017).
- [16] Н.А. Феоктистов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.А. Толмачев, И.В. Коркин, А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев. *ЖТФ* **81**, 5, 132 (2011).
- [17] В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **59**, 12, 2382 (2017).
- [18] L. Bergman, M. McClure, J. Glass, R. Nemanich. *J. Appl. Phys.* **76**, 5, 3020 (1994).
- [19] S. Rahman, M. Othman, P. May. *Adv. Mater. Res.* **501**, 271 (2012).
- [20] K. Fabisiak, W. Bala, K. Paprocki, M. Szreiber, C. Uniszkiwicz. *Opt. Mater.* **31**, 12, 1873 (2009).
- [21] P. Klein, M. Crossfield, J. Freitas Jr, A. Collins. *Phys. Rev. B* **51**, 15, 9634 (1995).
- [22] S. Prawer, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 1834, 2537 (2004).
- [23] J.W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M.A. Plano, M.I. Landstrass. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 5, 616 (1995).
- [24] V. Mortet, A. Taylor, Z.V. Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Trémouilles, L. Kavan. *Diamond. Rel. Mater.* **88**, 163 (2018).
- [25] F. Pruvost, A. Deneuve. *Diamond. Rel. Mater.* **10**, 3–7, 531 (2001).
- [26] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **48**, 5, 3156 (1993).
- [27] P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuve, F. Fontaine, L. Abello, G. Lucazeau. *J. Appl. Phys.* **78**, 12, 7059 (1995).
- [28] J. Xu, Y. Yokota, R.A. Wong, Y. Kim, Y. Einaga. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5, 2310 (2020).
- [29] V. Mortet, I. Gregora, A. Taylor, N. Lambert, P. Ashcheulov, Z. Gedeonova, P. Hubik. *Carbon* **168**, 319 (2020).
- [30] R. Storn, K. Price. *J. Glob. Optim.* **11**, 4, 341 (1997).
- [31] V. Mortet, Z.V. Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik, M. Aleshin. *Diamond. Rel. Mater.* **93**, 54 (2019).
- [32] A.A. Basov, M. Rähn, M. Pärs, I. Vlasov, I. Sildos, A. Bolshakov, V. Golubev, V. Ralchenko. *Phys. Status Solidi A* **206**, 9, 2009 (2009).
- [33] С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, К.В. Богданов, М.А. Баранов, А.В. Баранов, А.В. Федоров, В.Г. Голубев. *ФТП* **48**, 2, 283 (2014).
- [34] S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A.V. Medvedev, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, A.Y. Vul, V.G. Golubev. *J. Phys. D* **45**, 6, 062001 (2012).
- [35] V. Sedov, V. Ralchenko, A. Khomich, I. Vlasov, A. Vul, S. Savin, A. Goryachev, V. Konov. *Diamond. Rel. Mater.* **56**, 23 (2015).
- [36] S. Dannefaer, W. Zhu, T. Bretagnon, D. Kerr. *Phys. Rev. B* **53**, 4, 1979 (1996).

Редактор Е.В. Толстякова