

02

Микрокристаллы флуоресцентного алмаза с NV^- -центрами для применений в фотонике и сенсорике: идентификационные и фотофизические сигнатуры

© В.Ю. Осипов¹, Ф.М. Шахов¹, К.В. Богданов², К. Така³, А.В. Баранов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Department of Chemical Science and Technology, Hosei University,
Koganei, 184-8584 Tokyo, Japan

e-mail: osipov@mail.ioffe

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

В окончательной редакции 21.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Исследованы синтетические микрокристаллические алмазы Ib НРНТ, синтезированные с никель-содержащим катализатором и содержащие флуоресцентные отрицательно-заряженные азот-вакансионные (NV^-) центры, специально введенные с помощью облучения высокоэнергетическими электронами. Показан набор идентификационных сигнатур, соответствующих микрокристаллам алмаза с высокой оптической яркостью и концентрацией NV^- -центров около 4.5 ppm. Сигналы электронного парамагнитного резонанса для примесных атомов азота в нейтральном состоянии и никеля в зарядовом состоянии -1 зависят от температуры согласно закону Кюри, тогда как сигнал $g = 4.295$ (W15), связанный с переходами $\Delta m_s = 2$ в NV^- -центре, демонстрирует другой тип температурного поведения. Освещение микрокристаллов светом спектрального диапазона 1.38–2.95 eV при $T = 100$ К приводит к оптической спиновой поляризации уровня $m_s = 0$ основного невозбужденного состояния 3A_2 NV^- -центров. Синтезированные микрокристаллы алмаза могут использоваться в устройствах фотоники.

Ключевые слова: микрокристаллы алмаза, азот-вакансионные центры, парамагнитные центры, люминесценция, электронный парамагнитный резонанс.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57401.5776-23

Введение

Синтетический алмаз является превосходной матрицей для создания оптических центров, характеризующихся люминесценцией с высоким квантовым выходом, стабильностью люминесценции и отсутствием деградации в течение длительного времени [1,2]. Для синтетических алмазов Ib НРНТ, изготовленных при высоком давлении и температуре с использованием никельсодержащего катализатора, основными оптическими центрами обычно являются комплексы на основе примесного азота, углеродных вакансий и примесного никеля в замещающих позициях в решетке алмаза [3–6]. Среди них основным оптическим центром, активно изучаемым последние 20 лет, является азот-вакансионная пара NV^- в отрицательно заряженном состоянии [7]. Для получения таких центров в алмазной матрице в количестве 4–10 ppm, достаточном для практических применений, микрокристаллы обычно облучаются пучком высокоэнергетических ($> 2-3$ MeV) электронов и отжигаются при температуре около 900°C [8,9]. При такой температуре созданные в матрице алмаза вакансии становятся подвижными и в процессе отжига захватываются фиксированными в решетке примесными ато-

мами азота. Присутствующие в решетке в избыточном количестве (до 200 ppm) замещающие примесные атомы азота являются донорами электронов, в результате чего NV^- -центры приобретают отрицательный заряд. На базе этого центра за последние 15 лет были предложены всевозможные сенсоры физических полей и воздействий, таких как магнитное поле, температура, давление и др., а также разработаны оптические схемы, эксплуатирующие свойства запутанных состояний фотонов, эмитируемых отдельными NV^- -центрами, для задач квантовой криптографии [10–17]. Кроме этого, наночастицы алмаза размером до 50 nm, несущие NV^- -центры в достаточной концентрации, могут использоваться для флуоресцентной визуализации клеточных органелл и субмикронных включений в клетках [18]. Красное эмиссионное излучение NV^- -центров попадает в окно прозрачности биотканей и хорошо выводится из их тонких слоев. Использование алмазов Ib НРНТ с NV^- -центрами в качестве сенсоров физических полей и величин подразумевает их встраивание в оптические схемы для возбуждения и вывода флуоресцентного излучения и расположения матрицы с центрами в зоне диагностики соответствующего физического поля. Эти условия могут

быть легко реализованы, в том числе при расположении одиночных кристаллитов с NV^- -центрами на торце оптического волокна или внутри центральной жилы оптического волокна, непосредственно каналирующей оптическое излучение [19]. В этой связи актуальным является изучение параметров кристаллов алмаза с NV^- -центрами в размерном диапазоне от 1–2 до 30 μm .

Современной промышленностью, использующей для синтеза алмазов метод высоких давлений и высоких температур, в основном производятся микрокристаллические алмазы для механических применений (резка, сверление, шлифовка и т.д.), и к такому материалу предъявляются лишь требования по твердости, теплопроводности, в ряде случаев по габитусу микрокристаллов. Однако синтетические алмазы для применений в фотонике и сенсорике должны изготавливаться по особым требованиям с целевым улучшением их свойств, среди которых высокое качество кристаллической решетки, отсутствие дислокаций, инородных включений и механических напряжений и, в частности, такое распределение активных примесей в матрице, при котором отсутствуют кластерные формы этих примесей, главным образом кластерные формы азота и наночастицы никеля. Напомним, что никель попадает в растущий кристалл из расплава металла-катализатора, используемого при синтезе алмаза, а азот неконтролируемо попадает в кристаллическую решетку из воздуха, находящегося в камере синтеза и в мелкодисперсном порошке графитового прекурсора. Для контролируемого уменьшения концентрации примесей азота в алмазной матрице обычно используют металлические геттеры азота, например, добавляемый в графитовую шихту алюминий. Примеси азота и никеля хорошо идентифицируются в решетке алмаза методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, сигналы ЭПР азота в алмазе были открыты Смитом с сотрудниками в 1959 г. [20], а сигналы от никеля в замещающих углерод позициях в решетке алмаза были обнаружены Любсером и ван Райнвельдом в 1966 г. [21]. Центры, ответственные за этот сигнал, были идентифицированы как электронная конфигурация $3d^7$ иона Ni^- (со спином $S = 3/2$) Исоей с сотрудниками лишь в 1990 г. [22]. Несмотря на то, что изолированные центры, связанные с азотом и никелем в алмазе, известны уже много десятков лет, некоторые детали их характеристик для случая микрокристаллов Ib HPHT, специально созданных для применений в фотонике, еще недостаточно изучены и описаны с использованием существующих комбинированных методик.

В настоящей работе мы сообщаем о некоторых характеристиках высококачественных алмазов Ib HPHT с NV^- -центрами, имеющих отличные эмиссионные характеристики и могущих рассматриваться как стандарт. Приведенные далее характеристики могут рассматриваться как необходимые для отбора высококачественных микрокристаллов синтетических алмазов с NV^- -центрами для применения в сенсорных и телекоммуникационных устройствах. В работе рассматриваются

сигналы ЭПР для NV^- -центров, парамагнитного азота (N_S^0) и примесей никеля в зарядовом состоянии 1- в зависимости от температуры и фотовозбуждения широким спектром света галогеновой лампы.

Образцы и экспериментальные методы

Исследованы микрокристаллы синтетического алмаза Ib HPHT, выращенные и обработанные компанией Columbus Nanoworks Ltd. (США). Кристаллы размером до 350 μm синтезированы в условиях высоких давлений (5–6 GPa) и температур (1300–1600°C) по методу градиента температуры с использованием микрокристаллического графита как углеродного прекурсора, никельсодержащего катализатора и алмазных „затравок“. В таком процессе графит растворяется в расплавленном катализаторе, атомы углерода мигрирует в более холодную зону расплава, создавая в этой области перенасыщенный раствор-расплав, и кристаллизуются на алмазных „затравках“, формируя кристаллы алмаза размером до нескольких сотен микрон. Неалмазная фаза удаляется после синтеза путем обработки материала в кипящих кислотах. NV^- -центры создавались путем облучения синтезированного материала пучком высокоэнергетических ($> 2 \text{ MeV}$) электронов (поглощенная доза не менее $7 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) с последующим отжигом при температуре 800°C в течение нескольких часов. В процессе облучения ток электронного пучка составлял 25 mA, а площадь охлаждаемой поверхности с облучаемым алмазным порошком $\sim 770 \text{ cm}^2$. Для удаления паразитных ферромагнитных примесей, попадающих в материал в процессе облучения и отжига, производилась вторичная обработка в кипящих кислотах. Изготовленному необлученному материалу было присвоено уникальное имя #7381-up, а облученному и отожженному — #7381-irr/ann. Облученные и отожженные микрокристаллы с NV^- -центрами дополнительно размалывались до среднего размера $\sim 13\text{--}14 \mu\text{m}$ и очищались в кислотах от металлических включений, попадающих в материал в процессе размала металлическими шариками. Для удаления с поверхности частиц sp^2 -фрагментов, образовавшихся вследствие реконструкции поверхности при интенсивном размолу, порошки подвергались окислению на воздухе при температуре 450°C. Разброс частиц по размерам в порошке составлял $\sim 4\text{--}35 \mu\text{m}$. Некоторые детали процедур облучения и размала микрокристаллов алмаза также могут быть найдены в работах [23–25]. Ориентировочная концентрация NV^- -центров в облученных и отожженных микрокристаллах составляла не менее 4 ppm (по оценке поглощенной дозы при облучении электронами), а примесей азота замещения в необлученных кристаллах — $140 \pm 10 \text{ ppm}$ (по данным изготовителя). Прошедшие обработку размолотые микрокристаллы представляли собой порошок светло-фиолетового (или белого) цвета. Образцу, полученному с использованием облучения электронами, отжига и

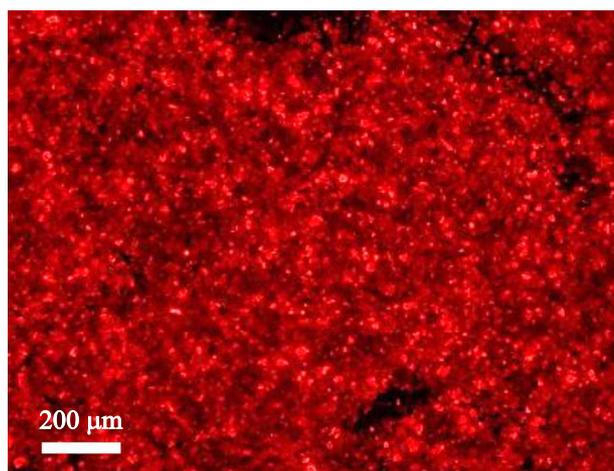


Рис. 1. Оптическое изображение размолотых флуоресцентных микрокристаллов алмаза, полученное при возбуждающем облучении в спектральной полосе 542–582 нм и регистрации в полосе 600–660 нм.

размола, было присвоено уникальное имя #7381-bis. Оптическое изображение размолотых флуоресцентных микрокристаллов #7381-bis показано на рис. 1. Оно получено с помощью эпифлуоресцентного инвертированного микроскопа Nikon Eclipse Ti-S с использованием комбинированного оптического фильтра „Texas Red Filter Cube“ с полосой пропускания эмиссионного излучения 600–660 нм, полосой пропускания возбуждающего излучения 542–582 нм и дихроичным отсекающим фильтром 593 нм.

Влияние размола на фоновые моды и примесный фон раздробленных алмазных микрокристаллов Ib НРНТ изучалось путем анализа спектров инфракрасного (ИК) поглощения двух разных фракций алмазных порошков со средними размерами частиц $8 \pm 2 \mu\text{m}$ и $70 \pm 10 \mu\text{m}$, полученных из одного и того же материала-прекурсора — микрокристаллов алмаза размером 200–350 μm . Очищенные фракции монокристаллических алмазных порошков MSY 6–10 micron (lot 20048, ref. 7771) и MSY 60–80 micron (lot P19102, ref. 7772) поставлялись компанией Microdiamant AG (Lengwil, Швейцария).

Спектры ИК поглощения образцов порошков регистрировались с помощью спектрометра Infracum FT-08 (Россия), оборудованного приставкой Pike EASIDIFF™, в режиме диффузного отражения (DRIFT) с разрешением 4 cm^{-1} и количеством сканирований 100. Базовая линия проводилась путем подбора такой аналитической функции, для которой линия „нулевого“ поглощения проходила через минимумы поглощения на спектрах вблизи точек ~ 775 , ~ 1530 и $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ и одной точки, выбираемой на высокочастотном (при $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) или низкочастотном (при 615 cm^{-1}) краю спектрального интервала. Оценка содержания азота производилась по амплитуде узкого пика поглощения при $\sim 1344 \text{ cm}^{-1}$, соот-

ветствующего локальным колебательным модам связей C-N в решетке алмаза. Подлежащий исследованию порошок материал загружался в кюветы с внутренним диаметром 10 мм и глубиной 2.3 мм.

Спектры ЭПР регистрировались с помощью ЭПР-спектрометра X-band JEOL-JES-FA300 (Япония), оборудованного криостатом проточного типа Oxford Instruments (Великобритания). Микроволновая частота составляла $\sim 9.04 \text{ GHz}$. Образцы засыпались в кварцевые трубки с внешним диаметром 4 мм и запечатывались с верхнего конца от возможного натекания паров воды и парамагнитного кислорода при низких температурах. Для охлаждения образца в резонаторе использовались пары жидкого азота. Температурная стабилизация в интервале 100–210 К осуществлялась с погрешностью до 0.03 К. Спектры ЭПР регистрировались в условиях без освещения и с освещением. Регистрации спектров осуществлялась при следующих параметрах: модуляция магнитного поля 0.03 или 0.07 мТ, частота модуляции 100 кГц, постоянная времени 30 ms, микроволновая мощность 0.001 или 0.010 мВт. Освещение образца осуществлялось ксеноновой лампой 500 W (Ushio Lighting Inc.) через оптический фильтр HA30 (полоса пропускания 300–900 нм) компании Noya Candeo Optronics Corporation (Saitama, Япония). Изменение спектрального состава излучения осуществлялось в случае необходимости отсекающими оптическими фильтрами Noya L42 и R64 с длинами волн отсечки около 420 и 640 нм. Магнитное поле измерялось с помощью встроенного холловского датчика, размещаемого на одном из полюсов электромагнита. Расчет g -факторов соответствующих резонансных линий осуществлялся при дополнительной коррекции интервалов развертываемого магнитного поля и, следовательно, величины резонансного магнитного поля (в пределах -0.10 – $+0.36 \text{ mT}$) с помощью ЯМР-датчика магнитного поля.

Спектры люминесценции снимались с помощью микрорамановской установки „inVia“ (Renishaw, Великобритания) с использованием возбуждающего лазерного излучения на длине волны 488 нм и $50\times$ -микрообъектива. Возбуждающее излучение фокусировалось в пятно диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$ на поверхности или на некоторой глубине в толще одиночного микрокристалла. Люминесцентное излучение собиралось в геометрии обратного рассеяния с поверхности образца. Спектр от каждого индивидуального микрокристалла снимался с использованием 5 аккумуляций. Время экспозиции в течение одной аккумуляции составляло 10 s. При исследовании люминесценции частиц со специально созданными NV^- -центрами интенсивность возбуждающего излучения выбиралась равной 0.0001% от максимально достижимой в используемой установке (~ 5 –8 мВт). Характеристические спектры люминесценции для индивидуальных частиц строились для наиболее репрезентативных данных, собранных с выборки из 7–10 микрокристаллов одного типа и размера.

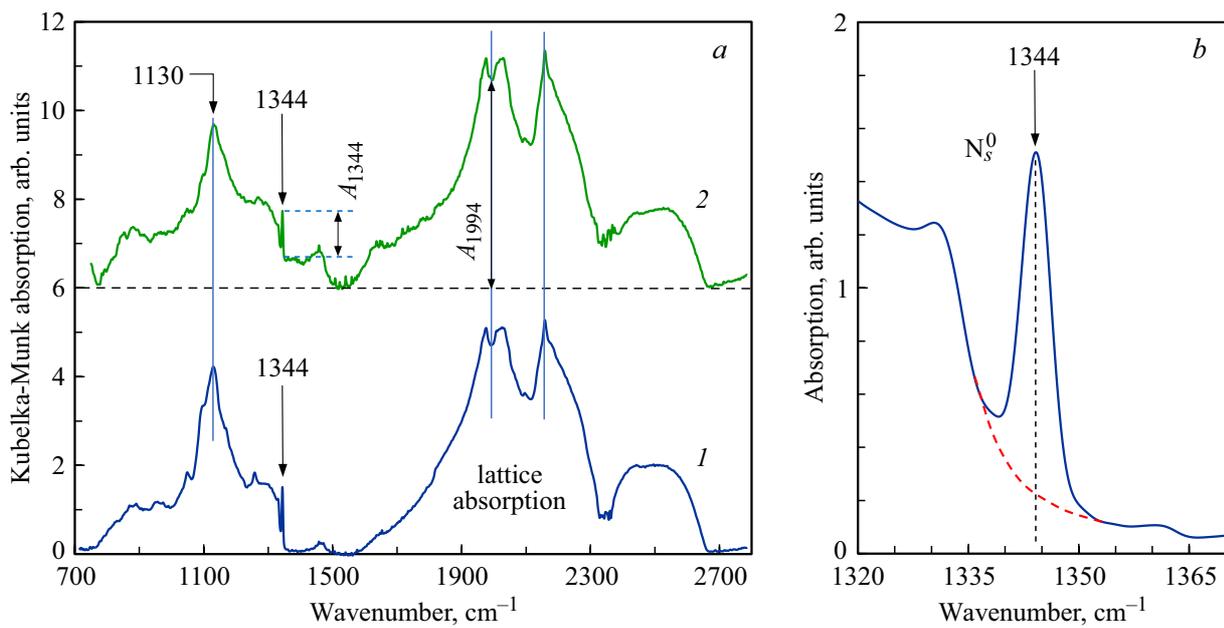


Рис. 2. Спектры ИК поглощения (а) двух фракций алмазных микрокристаллов Ib НРНТ со средними размерами 70 (1) и 8 μm (2) и узкая линия поглощения $\sim 1344 \text{ cm}^{-1}$ (b), соответствующая локальным колебаниям связей C-N в микрокристаллах размерной фракции $70 \pm 10 \mu\text{m}$. Панель (а): спектр 2 сдвинут по вертикали на 6 отн. единиц.

Результаты и обсуждение

Инфракрасная спектроскопия измельченных алмазов

Для проверки влияния процесса размола на кристаллическое качество получающихся алмазных частиц исследовались спектры ИК поглощения двух фракций алмазных порошков со средними размерами частиц 8 и 70 μm . На рис. 2, а они представлены в спектральном диапазоне 700–2800 cm^{-1} кривыми 1 и 2. Диапазон 2800–4000 cm^{-1} осложнен присутствием протяженных полос поглощения от адсорбированной воды, и поэтому не представлен для анализа. Для крупноразмерной фракции алмазных частиц на рис. 2, b дополнительно представлена линия поглощения при 1344 cm^{-1} в высоком разрешении. Ширина этой линии на полувысоте $\sim 4.7 \text{ cm}^{-1}$.

Спектры крупной и мелкой размерных фракций схожи между собой и различаются лишь в несущественных деталях. На спектрах обеих фракций частиц (спектры 1 и 2) видны характерные широкие полосы специфической формы (диапазон 1700–2700 cm^{-1}), соответствующие фундаментальному двухфононному решеточному поглощению алмаза, широкие структурированные полосы примесного поглощения (диапазон 700–1500 cm^{-1}) и узкие линии (при 1344 cm^{-1}), соответствующие поглощению на локальных колебаниях связей C-N и обусловленные присутствием изолированных примесей азота замещения в ковалентной решетке алмаза. Моды локальных колебаний в основном обусловлены колебаниями атомов углерода, примыкающих к атому азота в решетке [26].

Присутствие в спектре узкой линии при 1344 cm^{-1} является специфическим маркером наличия замещающих атомов азота в материале, и по ее интенсивности (относительно интенсивности полосы фундаментального двухфононного поглощения) или по отношению интенсивностей полос поглощения A_{1344}/A_{1994} можно судить о концентрации азота замещения в кристалле алмаза. Здесь 1994 cm^{-1} — волновое число, соответствующее локальному минимуму между соседними пиками (1977 и 2030 cm^{-1}) низкочастотной полосы решеточного поглощения. Полоса 1130 cm^{-1} также обусловлена присутствием изолированных примесей азота замещения в решетке, и по ее интенсивности также можно судить о концентрации азота [27,28]. Для объемного алмаза имеет место следующее эмпирическое соотношение между концентрацией изолированных атомов азота $[N_S^0]$ (в ppm) и коэффициентом оптического поглощения μ_{1344} , выражаемым в cm^{-1} : $[N_S^0] = 37.5\mu_{1344}$ [29,30]. При комнатной температуре решеточное поглощение для света с волновым числом 1994–2000 cm^{-1} равно около 10 cm^{-1} [31–33]¹. Следовательно, абсолютное поглощение на локальных колебаниях связей C-N (при 1344 cm^{-1}) может быть вычислено по формуле: $\mu_{1344} = (A_{1344}/A_{1994}) \cdot 10 \text{ cm}^{-1}$. Здесь интенсивности поглощения A_{1344} и A_{1994} , выражаемые в относительных единицах, определяются напрямую из спектров поглощения, как это показано на рис. 2. Регистрируя ИК спектр вместе с полосой решеточного поглощения, можно определить абсолютное поглощение материала в примесной зоне без измерения абсолютных коэффи-

¹ По данным [32,33] поглощение при $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ около 12.5 cm^{-1} .

циентов поглощения. Различные модификации методики оценки $[N_S^0]$ вместе с соответствующими формулами описаны в работах [30,32,34]. Для микрокристаллов размером ~ 70 и $\sim 8 \mu\text{m}$ соответствующая концентрация азота составляет около $\sim 95 \pm 10 \text{ ppm}$. Интересно отметить, что для порошка с меньшим размером алмазных частиц $\sim 0.5\text{--}1 \mu\text{m}$, полученного размалыванием из того же исходного материала, что и крупноразмерные фракции, полоса двухфононного решеточного поглощения выражена значительно слабее по сравнению с поглощением на поверхностных функциональных группах в диапазоне $900\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$, которое превалирует. При этом линия поглощения от замещающего азота (при 1344 cm^{-1}) в спектре таких частиц отсутствует (или не наблюдается). Таким образом, данный метод определения концентрации примесей азота в материале хорошо работает для алмазных порошков со средним размером частиц $8 \mu\text{m}$ и выше, но не работает для алмазных порошков со средним размером частиц менее $1 \mu\text{m}$. Ясно, что уменьшение размеров алмазных кристаллитов существенно не изменяет спектр фононных состояний в кристаллах, если только размер частиц не опускается ниже нескольких микрон.

Люминесценция облученного и необлученного образцов

Спектры люминесценции двух микрокристаллов #7381-up и #7381-irr/ann, полученные при интенсивностях возбуждающего излучения 0.5 и 0.0001% от максимально достижимой на поверхности кристаллитов в используемой установке, показаны на рис. 3 в нормированном виде. Нормировка осуществлялась по интенсивности люминесценции на длине волны 710 nm.

Детальное рассмотрение показывает, что оба образца имеют NV⁻-центры, и их спектры люминесценции практически идентичны, но интенсивность люминесценции облученного и отожженного образца #7381-irr/ann примерно в 450–500 раз превышает при тех же условиях возбуждения интенсивность люминесценции необлученного образца #7381-up, в котором NV⁻-центры образуются в процессе НРНТ-синтеза в очень малых количествах (например, на уровне 10 ppb или менее). Интенсивность люминесценции образца #7381-up в максимуме спектральной полосы 640–800 nm при этом сравнима (с точностью до фактора 3) с интенсивностью линии рамановского рассеяния при $\lambda = 521.93 \text{ nm}^2$. Если принять, что образец #7381-up содержит NV⁻-центры в количестве 8–10 ppb³, то образец #7381-irr/ann содержит их в количестве 4–5 ppm. Хорошо известно, что основная доля излучения NV⁻-центров при комнатной температуре приходится на спектральный интервал

² Линия 521.93 nm соответствует рамановскому сдвигу в 1332.14 cm^{-1} .

³ В фокальной перетяжке излучения протяженностью $\sim 12.8 \mu\text{m}$ и диаметром $2 \mu\text{m}$ в наименьшем сечении находится в этом случае около $65 \cdot 10^3$ элементарных излучателей.

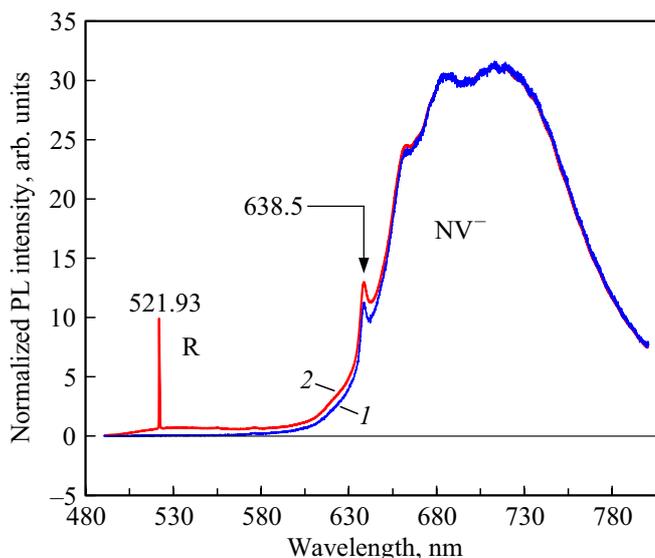


Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции двух отдельных микрокристаллов, выбранных из порошков #7381-irr/ann (1) и #7381-up (2). Длина волны возбуждающего лазера $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$. R — рамановская линия алмаза ($\lambda = 521.93 \text{ nm}$). Отчетливо наблюдаются бесфононные линии люминесценции NV⁻-центров при 638.5 nm и идентичные полосы фононных повторений (650–800 nm) для обоих спектров. Температура $T = 293 \text{ K}$.

650–850 nm, т.е. полосу фононных повторений, а на узкую бесфононную линию при 638 nm приходится менее 10% от полной интенсивности излучения. Поскольку спектры излучения NV⁻-центров для облученного и необлученного образцов практически идентичны в спектральной полосе выше 650 nm, можно сделать вывод о том, что поглощенная доза облучения высокоэнергетическими электронами практически не влияет на спектр фононных мод кристалла алмаза и кристаллическое качество алмазной решетки. Данный вывод является резонным в предположении, что быстрые электроны создают не более 30–40 ppm вакансий в кристаллической решетке при используемых параметрах облучения.

ЭПР-спектроскопия парамагнитных центров

Примеси азота и никеля присутствуют в решетке алмаза в основном в нейтральном состоянии (для N_S^0) и в отрицательно заряженном состоянии (для Ni_S^-). Они соответственно имеют спины $S = 1/2$ и $S = 3/2$. При этом небольшое количество азота присутствует в системе в зарядовом состоянии $1+$ со спином $S = 0$ и в виде парамагнитных димеров NN (так называемые А-центры). Парамагнитные центры азота и никеля легко детектируются методом ЭПР. На рис. 4,а показан спектр ЭПР для N_S^0 и Ni_S^- в порошковом образце #7381-bis при температуре 100 K. Сигнал от парамагнитного азота ($g = 2.0024$, так называемый P1-центр [3]) имеет ярко выраженную триплетную структуру, обусловленную

сверхтонким расщеплением центрального сигнала из-за магнитного момента ядра атома азота. Сигнал от Ni_S^- ($g = 2.0319$, так называемый W8-центр [1,3,35]) виден только при низких температурах, а при температурах выше 220 К он уширяется настолько, что становится практически ненаблюдаемым. На рис. 4, *b* показан спектр ЭПР сигналов от центров N_S^0 (P1) и Ni_S^- (W8) после численного интегрирования. Процедура интегрирования используется для корректного разделения вкладов от перекрывающихся сигналов ЭПР и определения их основных характеристик, включая интегральную интенсивность и ширину на полувысоте. Центральная линия азотного триплета (P1) и ЭПР-сигнал от никеля (W8) отлично описываются контурами лоренцевой формы, что помогает разделить спектр, наблюдаемый в интервале магнитных полей 316–331 мТ, на соответствующие парциальные вклады и оценить их интегральные интенсивности A_1 (для Ni_S^-) и A_2 (для N_S^0). Интегральная интенсивность центрального лоренциана сигнала P1 при этом с хорошей степенью точности составляет 1/3 от интегральной интенсивности A_2 полного сигнала P1 с учетом обоих сателлитов сверхтонкой структуры для порошкообразного образца, а дополнительные широкие сигналы с тем же g -фактором ($g = 2.0024 \pm 0.0002$) под центральным лоренцианом на спектре ЭПР практически отсутствуют или очень малы (рис. 4, *b*). Последнее свидетельствует в пользу отсутствия или пренебрежимо малого количества в материале кластерных форм парамагнитного азота со спинами 1/2, в которых все спины связаны между собой магнитным обменом. В случае микрокристаллов алмаза, синтезированных другим способом, это может быть и не так, и кластерные формы парамагнитного азота могут присутствовать [36].

На рис. 5 показаны температурные характеристики основных параметров сигналов ЭПР от центров N_S^0 и Ni_S^- , такие как ширина линии, интегральная интенсивность сигнала и/или отношение интегральных интенсивностей сигналов для обоих центров. Экспериментальные точки для интегральной интенсивности сигнала N_S^0 сглаживаются в интервале 100–200 К в соответствии с законом Кюри-Вейсса функцией гиперболического типа $\sim (T - \Theta)^{-1}$, где подгоночный параметр Θ (так называемая температура Вейсса) равен $\Theta \sim -2$ К (рис. 5, *a*). Почти такая же пропорциональность обратной температуре наблюдается и для температурного хода сигнала от Ni_S^- -центров. Оба центра, таким образом, являются парамагнитными центрами кюри-типа, для которых интегральная интенсивность сигнала ЭПР обратно пропорциональна температуре ($\sim T^{-1}$), но зависимости ширины сигналов от температуры разные для обоих центров (рис. 5, *b*). Ширина центральной компоненты ЭПР сигнала для N_S^0 равна $\Delta H_{1/2} = 0.206$ мТ при 200 К⁴. Соответствующая ширина лоренцевого ЭПР-сигнала на спек-

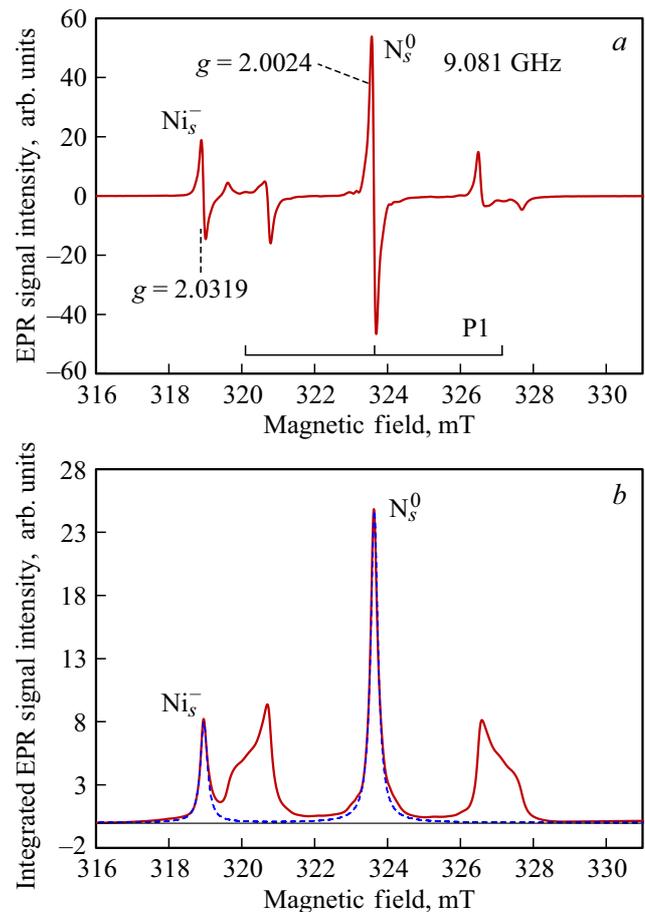


Рис. 4. Спектр ЭПР порошка микрокристаллических алмазов #7381-bis в области $g \sim 2$ при температуре 100 К: регистрируемый спектр (*a*) и тот же спектр после численного интегрирования (*b*). Панель (*b*): темно-красная линия — интегральный спектр, штриховая кривая — аппроксимация центрального сигнала от N_S^0 -центров и низкополюсового сигнала от Ni_S^- -центров двумя контурами лоренцевой формы. Микроволновая мощность — $1 \mu\text{W}$, модуляция магнитного поля — 0.03 мТ, микроволновая частота — 9.081 GHz. Значения магнитной индукции по оси абсцисс не откорректированы.

тре первой производной (peak-to-peak distance) равна $\Delta H_{pp} = \Delta H_{1/2}/1.7321 = 0.119$ мТ. Использование эмпирической формулы⁵ ван Вика (Van Wyck) для ширины сигнала ЭПР парамагнитного азота от его концентрации $[N_S^0]$, выраженной в единицах ppm, дает оценку концентрации $[N_S^0]$ около 108 ppm [37]. Для парамагнитного азота ширина центральной компоненты очень слабо зависит от температуры и имеет небольшую тенденцию к уширению с понижением T , тогда как для сигнала от центров Ni_S^- наблюдается сильное уширение сигнала при температурах выше 130 К. Последнее связано с особенностями никелевого спина 3/2, его частичной дelokализацией в пределах ближайших соседних углеродных атомов и взаимодействием с фононной подсистемой

⁵ Данная формула приводится в работе [37].

⁴ Здесь $\Delta H_{1/2}$ — ширина контура лоренцевой формы на полувысоте (для спектра, полученного численным интегрированием экспериментального спектра первой производной поглощения по магнитному полю).

алмазной решетки [22]. Если спин-решеточная релаксация ответственна за резкое уширения сигнала W8 от центров Ni_S⁻ при T > 130 K, то при T < 120 K ширина сигнала W8 определяется лишь диполь-дипольным взаимодействием никелевого спина с окружающим „газом“ парамагнитных центров всех типов в решетке [22]. В температурном интервале 100–110 K ширина сигнала W8 составляет ΔH_{1/2} = 0.232 mT, при этом ширина центральной линии триплета P1 от центров N_S⁰ составляет почти такую же величину (ΔH_{1/2} = 0.238 mT) в том же температурном интервале. Это означает, что при T < 120 K сигналы от парамагнитных центров W8 и P1 одинаковым образом уширены за счет превалирующего в системе парамагнитного агента — изолированных атомов азота. Несмотря на уширение ЭПР-сигнала Ni_S⁻ с ростом T, при T > 130 K зависимость его интегральной интенсивности от температуры следует закону Кюри (~ T⁻¹) во всем исследуемом интервале температур 100–210 K, а отношение интегральных интенсивностей ЭПР-сигналов от обоих центров A₁/A₂ ~ 0.104 является константой в пределах точности обработки экспериментальных данных (рис. 5, c). Здесь и далее индексы 1 и 2 в величинах относятся соответственно к никелевым Ni_S⁻ и азотным N_S⁰-центрам.

Оценим концентрацию никелевых центров в системе на основании данных об отношении интенсивностей сигналов. Отношение интегральных интенсивностей A₁/A₂ для сигналов ЭПР от центров Ni_S⁻ и N_S⁰ с разными спинами (S₁ = 3/2 и S₂ = 1/2) связано с отношением концентраций (N₁/N₂) этих спинов в материале следующим образом [38]:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{N_1}{N_2} \frac{S_1(S_1 + 1)}{S_2(S_2 + 1)} \frac{g_1^2}{g_2^2} = 5 \frac{N_1}{N_2} \frac{g_1^2}{g_2^2}.$$

Здесь N_{1,2} — концентрации спинов обоого сорта в исследуемом материале, g_{1,2} — факторы Ланде для соответствующих парамагнитных центров со спинами S₁ = 3/2 и S₂ = 1/2. Для анализируемых нами центров двух типов Ni_S⁻ (1) и N_S⁰ (2) отношение

$$\frac{g_1^2}{g_2^2} = \frac{2.0319^2}{2.0024^2} \approx 1.0297,$$

а множитель $\frac{S_1(S_1+1)}{S_2(S_2+1)} = 5$. Следовательно, концентрация никелевых центров [Ni_S⁻] в материале может быть рассчитана по определенной выше концентрации азотных центров по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{A_1}{A_2} \frac{1}{5.148} = 108 \text{ ppm} \times 0.104 \times 0.194 \approx 2.2 \text{ ppm}.$$

Таким образом, алмазная матрица содержит центры N_S⁰ и Ni_S⁻ в количестве ~ 108 ppm и ~ 2.2 ppm. Это соотношение действительно в исследуемом диапазоне температур 100–210 K. Присутствие никелевых центров в концентрации в ~ 50 раз меньшей по сравнению с парамагнитным азотом не должно существенно влиять

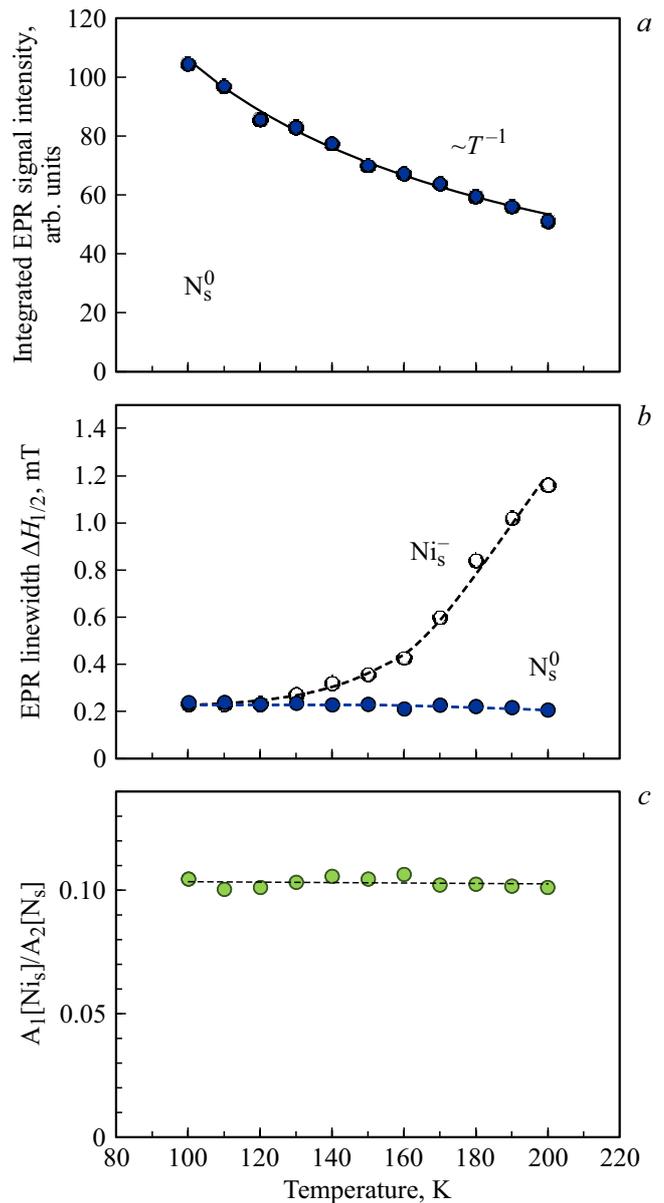


Рис. 5. Зависимости параметров сигналов ЭПР от температуры: (a) интегральной интенсивности сигнала для N_S⁰, (b) ширины линии ΔH_{1/2} для центров N_S⁰ и Ni_S⁻, (c) отношения интегральных интенсивностей сигналов для обоих центров Ni_S⁻ и N_S⁰. Микроволновая мощность 1 μW, частота 9.081 GHz.

на фотофизику азотных центров, а следовательно, и флуоресцентных центров NV⁻. Отметим, что полученная концентрация центров N_S⁰ в образце #7381-bis является несколько уменьшенной по сравнению с той же величиной для необлученных кристаллов #7381-un.

При облучении микрокристаллов широкополосным светом ксеноновой лампы, прошедшим через фильтр HA30 с полосой пропускания 320–770 nm, спектры ЭПР центров N_S⁰ и Ni_S⁻ немного меняются таким образом, что амплитуда сигнала ЭПР от никеля в отрицательно заряженном состоянии уменьшается, а от азота в ней-

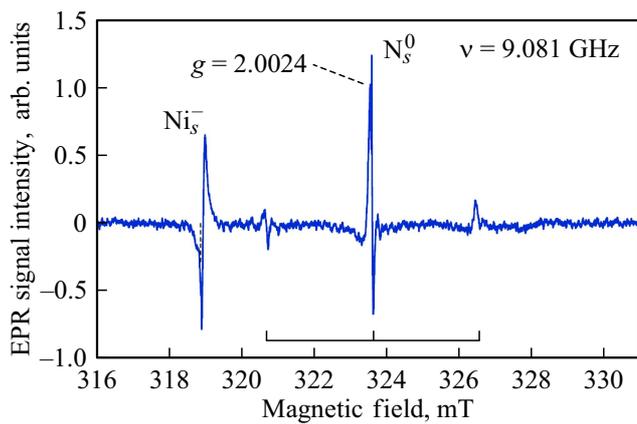


Рис. 6. Разностный спектр ЭПР порошка микрокристаллических алмазов #7381-bis в области $g \sim 2$, полученный вычитанием темнового спектра из спектра на свету при облучении светом ксеноновой лампы. Спектральный диапазон возбуждающего излучения 320–770 nm. Микроволновая мощность $1 \mu\text{W}$, модуляция магнитного поля 0.03 mT, температура $T = 100 \text{ K}$. Значения магнитной индукции по оси абсцисс не откорректированы.

тральном состоянии увеличивается. Соответствующий разностный спектр ЭПР, полученный вычитанием темнового спектра из спектра ЭПР на свету, представлен на рис. 6. Изменение амплитуд сигналов ЭПР связано с фотоионизацией и динамической перезарядкой части центров и, как следствие, уходом электронов с части центров Ni_S^- на положительно заряженные центры N_S^+ и другие дефекты в системе. При фотоионизации Ni_S^- -центров электроны сначала оказываются в зоне проводимости и в дальнейшем захватываются на присутствующие в системе N_S^+ -центры, которые из непарамагнитных становятся парамагнитными со спином 1/2. Положения уровней энергии соответствующих центров показаны на зонной диаграмме алмаза на рис. 7.

ЭПР-спектроскопия переходов $\Delta m_s = 1$ и $\Delta m_s = 2$ в NV^- -центрах

Спектры ЭПР микрокристаллического порошка #7381-bis в диапазоне 100–300 mT при температурах 100, 293 K показаны на рис. 8. Спектры представлены в оригинальной форме без вычитания фона от возможно присутствующих в решетке в небольшом количестве суперпарамагнитных наночастиц никеля. Сигналы в области 200–290 mT связаны с разрешенными x, y -переходами $\Delta m_s = 1$ и z -переходами $\Delta m_s = 1$ между зеемановски расщепленными состояниями триплетного уровня 3A_2 основного состояния NV^- -центра с магнитными квантовыми числами $m_s = 0$ и $m_s = -1$. При этом сигнал от разрешенных z -переходов $\Delta m_s = 1$ на панорамном спектре практически не виден из-за специфических условий регистрации, но может быть зарегистрирован независимо. В свою очередь характеристический сиг-

нал ЭПР в половинном магнитном поле при $\sim 151 \text{ mT}$ связан с запрещенными переходами $\Delta m_s = 2$ между состояниями $m_s = -1$ и $m_s = 1$ триплетного уровня 3A_2 в микроволновом поле и имеет фактор $g = 4.295^6$ при частоте $\nu = 9.080\text{--}9.081 \text{ GHz}$ (рис. 8). Схема переходов $\Delta m_s = 2$ показана на рис. 9. Рассчитанная интегральная интенсивность сигнала $g = 4.295$ (W15) соответствует концентрации NV^- -центров около 4.5 ppm. Методика оценки концентрации NV^- -центров с использованием референтного синтетического алмаза с известной концентрацией NV^- ранее была описана в работе [39].

Сигнал $g = 4.295$ (W15), связанный с переходами $\Delta m_s = 2$, обнаруживает отличную от кюри-характера температурную зависимость интегральной интенсивности и слабую зависимость ширины ΔH_{pp}^7 в диапазоне температур 100–200 K. Так, в отличие от основного сигнала ЭПР от центров N_S^0 и сигнала от центров Ni_S^- интегральная интенсивность сигнала $g = 4.295$ (W15) практически не изменяется с понижением температуры, а ширина этого сигнала незначительно растет с понижением T с температурным коэффициентом $-2.32 \cdot 10^{-4} \text{ mT/K}$. Данный факт достаточно удивителен, поскольку интегральная интенсивность сигнала $g = 4.295$ (W15) почти линейно зависит от корня квадратного из мощности микроволнового излу-

⁶ Согласно классификатору парамагнитных центров алмаза, сигналы ЭПР, соответствующие центрам NV^- , традиционно маркируются обозначением W15 [1,3].

⁷ Подразумевается ширина сигнала ΔH_{pp} на спектре первой производной микроволнового поглощения по магнитному полю.

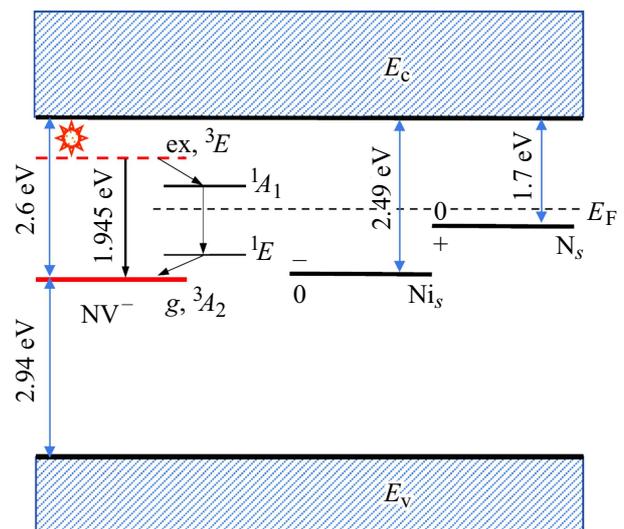


Рис. 7. Зонная диаграмма алмаза с энергетическими уровнями центров NV^- , Ni_S и N_S в запрещенной зоне. $g, ^3A_2$ и $ex, ^3E$ — основное и оптически-возбужденное триплетные состояния NV^- -центра, 1A_1 и 1E — синглетные состояния NV^- -центра внутри щели $^3A_2\text{--}^3E$, ответственные за канал безызлучательной рекомбинации и оптическую эмиссию на длине волны 1042 nm, E_F — уровень Ферми, E_v и E_c — края валентной зоны и зоны проводимости. Положение уровня Ферми — схематическое.

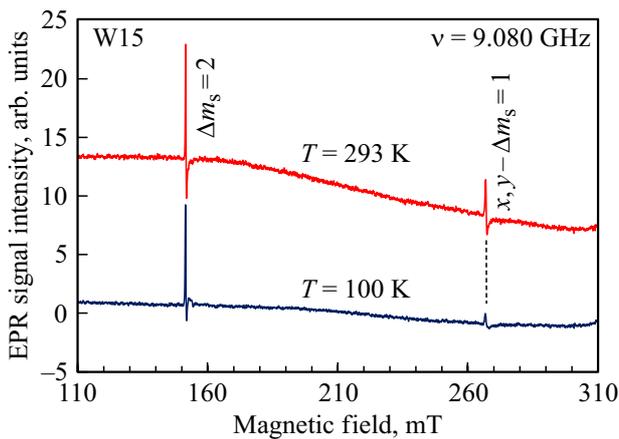


Рис. 8. Спектры ЭПР порошка микрокристаллических алмазов #7381-bis в диапазоне 110–310 мТ в темновых условиях при температурах 100 (синяя линия) и 293 К (красная линия). Микроволновая мощность 9.95 μW, модуляция магнитного поля 0.1 мТ, количество накоплений сигнала 20, время одного прохода спектра 120 с, микроволновая частота 9.080 GHz. В целях сравнения спектры сдвинуты вдоль вертикальной оси.

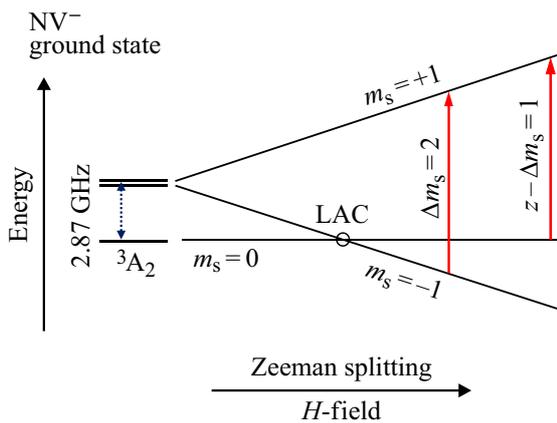


Рис. 9. Схема запрещенных ($\Delta m_s = 2$) и разрешенных ($z - \Delta m_s = 1$) микроволновых переходов в зеемановски расщепленных уровнях основного триплетного состояния центра NV⁻, ось которого коллинеарна вектору напряженности магнитного поля **H**. LAC — точка антипересечения уровней основного состояния ³A₂ с магнитными квантовыми числами 0 и -1 в магнитном поле ~ 100 мТ.

ния в диапазоне 1–14 μW (во всем диапазоне температур 100–293 К) и насыщается лишь при больших мощностях микроволнового излучения в резонаторе. Причина такого температурного поведения сигнала $g = 4.295$ (W15) требует отдельного рассмотрения. При таком анализе должны учитываться температурные зависимости положения уровней энергии основного состояния триплетного центра ³A₂ ($m_s = 0, \pm 1$), их расщепление в зависимости от напряжений решетки и расположение относительно уровня Ферми, а также температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для центра NV⁻. Подсветка излучением

ксеноновой лампы (с использованием комбинации фильтров Ноуа L42 и HA30) при температуре 100 К приводит к усилению сигнала $g = 4.295$ (W15) в несколько раз за счет оптической спиновой поляризации (рис. 10), в результате которой происходит перераспределение заселенностей уровней основного состояния триплетного центра NV⁻ с магнитными квантовыми числами $m_s = -1, 0, +1$ [40]. Усиление сигнала происходит за счет той части микрокристаллов алмаза в кварцевой ЭПР-трубке, которая примыкает к внутренним стенкам трубки в слое определенной толщины (порядка нескольких сотен микрон) и в которой поглощается оптическое излучение диапазона 1.38–2.95 eV. При такой подсветке ширина сигнала (ΔH_{pp}) увеличивается с 0.311 до 0.347 мТ. При этом также происходит усиление и амплитуды высокополевой компоненты сигнала, отстоящей от основной компоненты (при $g = 4.295$) на ~ 3 мТ по шкале магнитного поля (рис. 10). Почти точно такое усиление сигнала $g = 4.295$ (W15) происходит и в случае использования излучения ксеноновой лампы, прошедшего через одиночный фильтр Ноуа HA30 (спектральная полоса 1.38–4.1 eV). В свою очередь красный и ближний ИК свет (1.38–1.94 eV), вырезаемый из спектра ксеноновой лампы оптическими фильтрами Ноуа R64 и HA30, не приводит к усилению амплитуды сигнала $g = 4.295$ (W15) и, следовательно, к оптической спиновой поляризации для уровней основного состояния ³A₂. Таким образом, основной вклад в оптическую спиновую поляризацию происходит от поглощения излучения в спектральной полосе 1.94–2.95 eV.

Найденные характеристики относятся к синтетическому микрокристаллическому алмазу Ib НРНТ с интен-

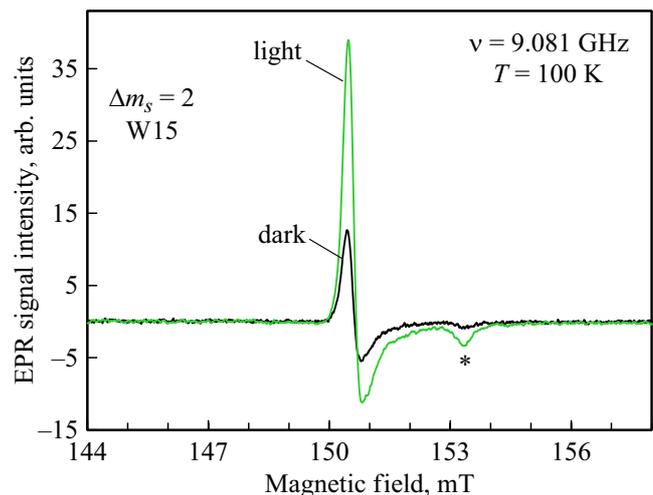


Рис. 10. Спектры ЭПР порошка микрокристаллических алмазов #7381-bis в области половинного магнитного поля, снятые при температуре 100 К в темновых условиях (черная линия) и в условиях освещения светом ксеноновой лампы с использованием комбинации фильтров Ноуа L42 и HA30 (зеленая линия). Значения магнитной индукции по оси абсцисс не откорректированы. Для расчета g -фактора линии использована коррекция +0.366 мТ.

сивной люминесценцией от центров NV^- . При этом в области фокальной перетяжки возбуждающего излучения, фокусируемого в частицу размером $13\ \mu\text{m}$, в режиме насыщения может генерироваться флуоресцентное излучение мощностью до $2.5\ \mu\text{W}$ и даже больше в зависимости от геометрии фокусируемого излучения (при возбуждении светом зеленого лазера с оптической мощностью не менее $15\ \text{mW}$). При обеспечении оптической обратной связи и дополнительной обработке поверхности параметры таких микрокристаллов вполне достаточны для реализации лазерного эффекта в своем объеме [41,42]. Обнаруженные в настоящей работе дополнительные идентификационные характеристики микрокристаллов могут использоваться для отбора флуоресцентных алмазных микрокристаллов с наибольшей яркостью и приемлемым качеством кристаллической решетки. Спектроскопия ЭПР дает оценки концентрации центров NV^- в микрокристаллах ($\sim 4.5\ \text{ppm}$), согласующиеся с регистрируемой интенсивностью NV^- -люминесценции.

Заключение

Микрокристаллы синтетического алмаза Ib НРНТ с яркой люминесценцией на центрах NV^- , содержащихся в кристаллической решетке на уровне $\sim 4.5\ \text{ppm}$, обнаруживают целый набор стандартных характеристик, связанных с решеточным оптическим поглощением, NV^- -люминесценцией, кюри-типом температурной зависимости сигналов ЭПР для примесей парамагнитного азота и никеля. В то же время температурная зависимость сигнала ЭПР ($g = 4.295$), связанного с „запрещенными“ микроволновыми переходами $\Delta m_s = 2$ между зеемановски расщепленными уровнями основного состояния центра NV^- и обнаруживающего эффект оптической спиновой поляризации при облучении светом с энергиями квантов $1.94\text{--}2.95\ \text{eV}$, не описывается законом Кюри, и сигнал слабо изменяется в диапазоне $100\text{--}293\ \text{K}$. Данная особенность свидетельствует об уникальной температурной зависимости уровней основного триплетного состояния центров NV^- (с учетом действия механических напряжений) и их расположении относительно уровня Ферми системы и может быть использована для идентификации микрокристаллов с разными требующимися характеристиками, включая яркостные.

Благодарность

В.Ю.О. благодарит компанию Columbus Nanoworks (США) и профессора Арфаана Рамперсауда (Arfaan Rampersaud) за предоставленные образцы, а также Центр микро- и нанотехнологий университета Хосеи (г.Токио, Япония) за возможность использования диагностического оборудования и инфраструктуры центра.

Финансирование работы

Настоящая работа была поддержана Российским научным фондом (соглашение 21-12-00264).

Информация о вкладе авторов

В.Ю. Осипов — постановка задачи, подготовка образцов и исследование сигналов ЭПР при низких температурах, обработка и анализ спектров, концептуализация, написание статьи; Ф.М. Шахов — исследование ИК поглощения; К.В. Богданов — исследование фотолюминесценции и рамановского рассеяния; К. Takai — калибровка ЭПР-спектрометра и анализ данных ЭПР-спектроскопии; А.В. Баранов — анализ данных оптических измерений и редактирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов в рамках исследования, изложенного в настоящей работе.

Список литературы

- [1] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: A data handbook* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-NY., 2001). DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
- [2] H.C. Chang, W.W.W. Hsiao, M.C. Su. *Fluorescent nanodiamonds* (John Wiley & Sons, Hoboken-Chichester-Oxford, 2019). DOI: 10.1002/9781119477099
- [3] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyck. *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 1201 (1978). DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002
- [4] R.I. Mashkovtsev, Yu.N. Pal'yanov. *Sol. St. Commun.*, **111**, 397 (1999). DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00180-5
- [5] A.I. Shames, A. Dalis, A.D. Greentree, B.C. Gibson, H. Abe, T. Ohshima, O. Shenderova, A. Zaitsev, P. Reineck. *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 2001047 (2020). DOI: 10.1002/adom.202001047
- [6] O.A. Shenderova, A.I. Shames, N.A. Nunn, M.D. Torelli, I. Vlasov, A. Zaitsev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **37** (3), 030802 (2019). DOI: 10.1116/1.5089898
- [7] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C. L. Hollenberg. *Phys. Rep.*, **528** (1), 1 (2013). DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001
- [8] J.P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet. *Nanotechnology*, **20**, 235602 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/23/235602
- [9] A.I. Shames, V.Y. Osipov, J.P. Boudou, A.M. Panich, H.J. von Bardeleben, F. Treussart, A.Y. Vul'f. *J. Phys. D*, **48** (15), 155302 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/15/155302
- [10] K. Jensen, P. Kehayias, D. Budker. *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, **19**, 553 (2017). DOI: 10.1007/978-3-319-34070-8_18
- [11] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, C. Santori, K.-M.C. Fu, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, H. Linget, J.F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, D. Budker. *Phys. Rev. B*, **80**, 115202 (2009). DOI: 10.1103/physrevb.80.115202

- [12] M. Fujiwara, Y. Shikano. *Nanotechnology*, **32**, 482002 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/ac1fb1
- [13] G. Kucsko, P.C. Maurer, N.Y. Yao, M. Kubo, H.J. Noh, P.K. Lo, H. Park, M.D. Lukin. *Nature*, **500** (7460), 54 (2013). DOI: 10.1038/nature12373
- [14] K.O. Ho, M.Y. Leung, Y. Jiang, K.P. Ao, W. Zhang, K.Y. Yip, Y.Y. Pang, K.C. Wong, S.K. Goh, S. Yang. *Phys. Rev. Appl.*, **13**, 024041 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.024041
- [15] S. Hsieh, P. Bhattacharyya, C. Zu, T. Mittiga, T.J. Smart, F. Machado, B. Kobrin, T.O. Hohn, N.Z. Rui, M. Kamrani, S. Chatterjee, S. Choi, M. Zaletel, V.V. Struzhkin, J.E. Moore, V.I. Levitas, R. Jeanloz, N.Y. Yao. *Science*, **366**, 1349 (2019). DOI: 10.1126/science.aaw4352
- [16] S. Johnson, P.R. Dolan, J.M. Smith. *Progr. Quant. Electron.*, **55**, 129 (2017). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2017.05.003
- [17] M.J. Degen. *On the creation, coherence and entanglement of multi-defect quantum registers in diamond* (Ph. D. thesis, Delft University of Technology, Delft, 2021). DOI: 10.4233/uuid:e0b20592-a0ce-4ec4-8df0-a5aa25084301
- [18] O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, M. Senour, A. Thorel, J.-C. Arnault, J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Treussart. *ACS Nano*, **3**, 3955 (2009). DOI: 10.1021/nn901014j
- [19] D. Duan, G.X. Du, V.K. Kavatamane, S. Arumugam, Y.K. Tzeng, H.C. Chang, G. Balasubramanian. *Optics Express*, **27**, 6734 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.006734
- [20] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.1546
- [21] J.H.N. Loubser, W.P. van Ryneveld. *Nature*, **211**, 517 (1966). DOI: 10.1038/211517a0
- [22] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman. *Phys. Rev. B*, **41**, 3905 (1990). DOI: 10.1103/physrevb.41.3905
- [23] A.I. Shames, V.Y. Osipov, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, M.V. Zhukovskaya, A. Dalis, S.S. Vagarali, A.J. Rampersaud. *J. Phys. Chem. C*, **121** (9), 5232 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12827
- [24] K.V. Bogdanov, M.V. Zhukovskaya, V.Yu. Osipov, E.V. Ushakova, M.A. Baranov, K. Takai, A. Rampersaud, A.V. Baranov. *APL Materials*, **6** (8), 086104 (2018). DOI: 10.1063/1.5045535
- [25] V.Yu. Osipov, N.M. Romanov, K.V. Bogdanov, F. Treussart, C. Jentgens, A. Rampersaud. *J. Opt. Technol.*, **85** (2), 63 (2018). DOI: 10.1364/JOT.85.000063
- [26] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker. *Chem. Rev.*, **120**, 5745 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00518
- [27] G.S. Woods, J.A. van Wyck, A.T. Collins. *Phil. Mag. B*, **62**, 589 (1990). DOI: 10.1080/13642819008215257
- [28] G. Davies. *Physica B*, **273/274**, 15 (1999). DOI: 10.1016/s0921-4526(99)00398-1
- [29] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.J. Newton. *J. Phys.: Cond. Matt.*, **10**, 6171 (1998). DOI: 10.1088/0953-8984/10/27/016
- [30] L.J. Su, C.Y. Fang, Y.T. Chang, K.M. Chen, Y.C. Yu, J.H. Hsu, H.C. Chang. *Nanotechnology*, **24**, 315702 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/31/315702
- [31] *Optical Engineering of Diamond*, 1st Edition, ed. by R.P. Mildren, J.R. Rabeau (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013).
- [32] Z.Z. Liang, X. Jia, H.A. Ma, C.Y. Zang, P.W. Zhu, Q.F. Guan, H. Kanda. *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1932 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2005.06.041
- [33] G. Davies. In: *Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances*, ed. by P.L. Walker Jr., P.A. Throver. Book series (Marcel Dekker, Inc., NY, 1977), vol. 13, pp. 1-143. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1573387451279760128>
- [34] F.M. Shakhov, V.Yu. Osipov, A.A. Krasilin, K. Iizuka, R. Oshima. *J. Sol. St. Chem.*, **307**, 122804 (2022). DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122804
- [35] A.T. Collins, H. Kanda, J. Isoya, C.A.J. Ammerlaan, J.A. van Wyck. *Diam. Relat. Mater.*, **7** (2-5), 333 (1998). DOI: 10.1016/s0925-9635(97)00270-7
- [36] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, N.N. Efimov, V.V. Minin, S.V. Kidalov, A.Ya. Vul'. *Phys. Solid State*, **59**, 1146 (2017). DOI: 10.1134/S1063783417060191
- [37] J.A. van Wyck, E.C. Reynhardt, G.L. High, I. Kiflawi. *J. Phys. D*, **30**, 1790 (1997). DOI: 10.1088/0022-3727/30/12/016
- [38] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, N.M. Romanov, K. Takai. *Mendeleev Commun.*, **32**, 645 (2022). DOI: 10.1016/j.mencom.2022.09.026
- [39] V.Yu. Osipov, F. Treussart, S.A. Zargaleh, K. Takai, F.M. Shakhov, B.T. Hogan, A. Baldycheva. *Nanoscale Res. Lett.*, **14** (1), 279 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-3111-y
- [40] В.Ю. Осипов, К.В. Богданов, А. Рамперсод, К. Такай, Y. Ishiguro, A.B. Баранов. *Опт. и спектр.*, **130**, 1922 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54101.4248-22
- [41] J. Jeske, D.W.M. Lau, X. Vidal, L.P. McGuinness, P. Reineck, B.C. Johnson, M.W. Doherty, J.C. McCallum, S. Onoda, F. Jelezko, T. Oshima, T. Volz, J.H. Cole, B.C. Gibson, A.D. Greentree. *Nat. Commun.*, **8**, 14000 (2017). DOI: 10.1038/ncomms14000
- [42] A. Savvin, A. Dormidonov, E. Smetanina, V. Mitrokhin, E. Lipatov, D. Genin, S. Potanin, A. Yelisseyev, V. Vins. *Nat. Commun.*, **12**, 7118 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-27470-7