

НАБЛЮДЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР В ПОРОШКЕ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Нгуен Тхи Тхань Бинь^{1*}, В. Ю. Долматов², Н. М. Лапчук¹

УДК 620.3;543.429.22

¹ Белорусский государственный университет,

220030, Минск, просп. Независимости, 4, Беларусь; e-mail: nguyentbinh125@gmail.com

² ФГУП “СКТБ Технолoг”, 192076, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 23 августа 2017)

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы порошки высокоочищенных детонационных наноалмазов (ДНА) при комнатной температуре. При регистрации сигнала ЭПР с g -фактором 2.00247 и шириной линии 0.890 мТл в режиме автоподстройки частоты СВЧ генератора по измерительному резонатору обнаружено изменение формы сигнала ЭПР порошка ДНА, вызванное формированием в нем анизотропной электропроводящей структуры. Электрическая проводимость образца ДНА проявляется в дайсоновской форме линии ЭПР (сильно асимметричный сигнал с g -фактором 2.00146 и шириной линии 0.281 мТл) на фоне резкого смещения нулевого уровня в момент резонансного поглощения и в уменьшении добротности резонатора из-за нерезонансного СВЧ поглощения. Наблюдаемый эффект может быть объяснен переходом порошка ДНА из диэлектрического состояния в состояние с металлической проводимостью, обусловленное упорядочением спинов в выделенном направлении.

Ключевые слова: порошок наноалмаза, электронный парамагнитный резонанс, анизотропная проводящая структура.

Highly purified detonation nanodiamond powders (DND) were investigated by the method of electron paramagnetic resonance (EPR) at room temperature. Upon registration of EPR signal with a g -factor of 2.00247 and a linewidth of 0.890 mT in the mode of automatic frequency control, a change in the shape of the EPR signal of the DND powders, caused by the formation of an anisotropic electroconductive structure, was detected. The electrical conductivity of the DND sample was manifested in the Dyson form of the EPR line (a strongly asymmetric signal with a g -factor of 2.00146 and a linewidth of 0.281 mT) on the background of a sharp shifted zero level at the moment of resonant absorption and in a decrease in the quality factor due to non-resonant microwave absorption. The observed effect can be explained by the transition of the DND powder from the dielectric state to the state with metallic conductivity caused by the ordering of the spins in the definite direction.

Keywords: nanodiamond powders, electron paramagnetic resonance, anisotropic conductive structure.

Введение. Интерес, проявляемый к исследованиям наноразмерных кристаллов алмаза, полученных в условиях ударно-волнового синтеза, обусловлен особенностями их структуры и свойств. Области использования наноалмазного порошка не ограничиваются шлифовальными, абразивостойкими конструкционными материалами и полимерными композиционными покрытиями [1]. Ведутся работы, связанные с применением детонационных наноалмазов (ДНА) в биологии, медицине и электронике [2—4]. Основная особенность нанокристаллов алмаза — существенное влияние поверхности на их структурные и электронные свойства, так как число поверхностных атомов становится сравнимым с общим количеством атомов. Это в свою очередь позволяет разными методами модификации

OBSERVATION OF CONDUCTIVE STRUCTURES IN DETONATION NANODIAMOND POWDERS BY THE METHOD OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

Nguyen Thi Thanh Binh^{1*}, V. Yu. Dolmatov², N. M. Lapchuk¹ (¹ Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail: nguyentbinh125@gmail.com; ² Federal State Unitary Enterprise Special Design-Technology Bureau (FSUE SDTB) Teknolog, St. Petersburg, 192076, Russia)

поверхности регулировать свойства наноалмаза [5—7]. Поскольку порошок ДНА характеризуется огромной концентрацией неспаренных электронов 10^{19} — 10^{20} спин/см³ (на одной частице ~5—10 неспаренных электронов), радиоспектроскопия позволяет не только регистрировать эти парамагнитные центры (ПЦ), но и контролировать все процессы, связанные с перестройкой спиновой системы, обусловленной внешними воздействиями и внутренними обменными взаимодействиями. Парамагнитные свойства ДНА изучены в работах [8—10], основные результаты которых представляют природу наблюдаемых ПЦ, обусловленных неспаренными электронами на разорванных связях sp^3 -углерода; возможность существования азота в кристалле наночастиц в положении замещения атома углерода, а также распределение ПЦ в частице ДНА. Наличие атомного беспорядка и возможной конкуренции обменных взаимодействий при большой концентрации ПЦ в порошке ДНА позволяет рассматривать исследуемый объект как состояние спинового стекла при лабораторных условиях [11, 12]. Свойства анизотропии порошков ДНА, обусловленной способностью спинов ориентироваться во внешнем поляризующем магнитном поле, а также возможностью создавать под действием этого поля и СВЧ поля структуры, обладающие проводимостью в высокочастотном диапазоне, в известных нам работах [13, 14] не рассмотрены.

Цель настоящей работы — экспериментально проверить возможность приведения спиновой системы порошков ДНА в упорядоченное состояние с минимальной энергией и изучить парамагнитные свойства такой системы, в том числе ее анизотропию, если она будет проявляться в порошках ДНА.

Методика эксперимента. Спектры ЭПР регистрировались на модифицированном спектрометре RadioPAN SE/X-2543 с резонатором H_{102} в X-диапазоне. Поляризующее магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0.01 мТл. В резонаторе частота клистрона (СВЧ генератора) стабилизировалась по частоте H_{102} -резонатора с помощью системы автоматической подстройки частоты (АПЧ). В данном режиме изменение частоты СВЧ генератора отражает изменение резонансной частоты связанной системы резонатор—ансамбль электронных спинов. Частота СВЧ генератора измерялась частотомером ЧЗ-54 с приставкой ЯЗЧ-46, индукция магнитного поля — датчиком ЯМР. Скорость сканирования индукции магнитного поля при регистрации сигнала ЭПР 10 мТл/4 мин. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использован кристалл рубина, закрепленный на стенке H_{102} -резонатора. Чувствительность спектрометра $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Сигналы ЭПР регистрировались при нормальных условиях — комнатной температуре, на воздухе, в темноте.

Для определения влияния атмосферы и возможного СВЧ разогрева порошков ДНА на параметры спектров ЭПР проводились откачка воздуха из ампулы с ДНА с последующим напуском воздуха в ампулу, а также нагрев ДНА в печи от комнатной температуры до 600 °С в течение 5 ч (из них 30 мин при 600 °С). При этом контролировались основные параметры спектров ЭПР и оценивалась форма контура линии для высокополевого и низкополевого крыльев спектра [15].

Высокоочищенные порошки ДНА получены в ФГУП “СКТБ Технолог” (Санкт-Петербург). Спектр комбинационного рассеяния света (КР) показал только существование связей С—С, характерных для алмаза и sp^2 -углерода, а полосы в диапазоне 2500—3000 см⁻¹, характерные для связей С—Н, О—Н, имеют малую интенсивность. Метод получения образцов представлен в [16].

Исследуемый порошкообразный образец ДНА массой 54 мг насыпался в тонкостенную кварцевую ампулу с внутренним диаметром 4 мм и размещался в центре резонатора в пучности магнитной компоненты СВЧ поля. Данная проба использовалась на протяжении всего эксперимента.

Результаты и их обсуждение. Для исследуемого образца наблюдается сигнал ЭПР с g -фактором 2.00247 и шириной линии 0.890 мТл. Особым свойством порошков ДНА является изменение частоты резонатора при прохождении через резонанс [17]. Проявление изменения частоты резонатора при регистрации сигнала поглощения в режиме АПЧ по частоте H_{102} -резонатора может быть обусловлено взаимодействием двух резонаторов — измерительного и резонатора “образца” (спиновая система образца) [18]. Регистрация сигнала ЭПР с использованием АПЧ генератора (по частоте измерительного резонатора) позволяет выявить изменения спектра рассматриваемой связанной системы. В обычных парамагнитных образцах поглощение СВЧ мощности в резонансных условиях в малой степени возмущает параметры измерительного резонатора (связь измерительного резонатора и спиновой системы слабая). В [18, 19] показано, что для парамагнитных веществ с большим количеством спинов и узкой линией ЭПР (шириной <0.1 мТл) условие слабой связи может нарушаться, вызывая необычное поведение сигналов ЭПР с достаточно сильным изменением частоты в процессе резонансного поглощения.

Когда резонатор связан с определенным спином, взаимодействие спина с окружающей средой, естественно, будет сдвигать резонансную частоту, так как сам резонатор является дополнительным каналом для диссипации энергии. Как показано в [20], на изменение частоты при резонансных условиях могут значительно влиять времена парамагнитной релаксации спина, температура измерения и расстояние между спинами, т. е. свойства самого образца. Поэтому, несмотря на множество экспериментальных и теоретических работ в этом направлении [18—22], полная картина, которая количественно описывает реакцию резонатора, связанного со спином, отсутствует, а изменение резонансной частоты в процессе поглощения СВЧ кванта спиновой системой имеет более тонкую природу, чем предполагается. Анализ работ [18—22] показывает, что в случае изменения частоты в процессе резонансного поглощения в порошках ДНА связь между спиновой системой электронов и СВЧ полем резонатора остается слабой, что обеспечивает регистрацию неискаженных сигналов ЭПР образца. Максимальное зарегистрированное изменение частоты в резонансных условиях составляет ~ 9.5 кГц для массы порошка 54 мг и 13.9 кГц для массы 79 мг при неизменной ширине линии спектра ЭПР (0.89 мТл), имеющего форму Лоренца с параметром асимметрии линии ЭПР 1.03.

Для приведения спиновой системы исследуемого порошка ДНА в стабильное состояние с минимальной энергией эксперимент (в течение 12 сут) проводился путем непрерывного сканирования образца в резонансных условиях (~ 40 сканирований) с последующим оставлением его вне резонансных условий в остаточном магнитном поле ~ 8 мТл. Так, в первый день спектр ЭПР образца снимался 40 раз при одних и тех же условиях, ориентация образца не менялась. Через сутки спектр ЭПР снова снимался 40 раз при одних и тех же условиях, после чего образец поворачивался во внешнем поляризующем магнитном поле на 360° . Поворот осуществлялся последовательно через 45° с соответствующей регистрацией спектров ЭПР. Следующие измерения (см. ниже) повторяли измерения во второй день. Одновременно с ЭПР-спектрами порошков ДНА регистрировалось изменение частоты резонатора.

Амплитуда сигнала ЭПР образца увеличивается на 10 % при откачке атмосферы из ампулы [15] и форма контура линии ЭПР порошка ДНА остается лоренцевой (рис. 1, а, вставка). Как видно из рис. 1, б, амплитуда сигнала ЭПР линейно зависит от мощности СВЧ излучения, т. е. ПЦ в порошке ДНА не насыщаются с увеличением мощности. В то же время частота резонатора с увеличением СВЧ мощности заметно уменьшается. Согласно [23], отсутствие насыщения в спиновой системе указывает на то, что энергия, поглощаемая спиновой системой, может как мгновенно передаваться окружающим ПЦ, так и трансформироваться в кинетическую энергию движения. Кроме того, уменьшение частоты резонатора при увеличении СВЧ мощности может свидетельствовать о нерезонансных потерях, обусловленных локальным разогревом подвижной спиновой системы.

Внешняя атмосфера слабо влияет на параметры спектров ЭПР порошка ДНА. Так, при многократном сканировании амплитуда в среднем не изменяется, в то же время амплитуда ЭПР рубина, характеризующая изменение добротности резонатора, в течение первых двух циклов измерений

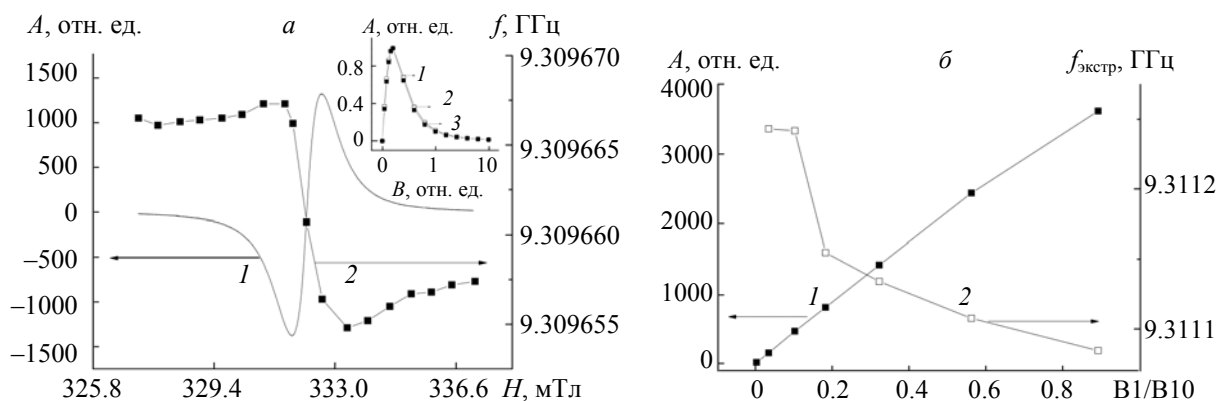


Рис. 1. Первоначальный спектр ЭПР порошка ДНА (1) и изменение частоты в условиях резонансного поглощения (2) (а), на вставке — форма линии ЭПР образца ДНА на воздухе (1), при откачке воздуха из ампулы с образцом (2) и теоретическая лоренцева форма (3); зависимость амплитуды сигнала ЭПР (1) порошка ДНА и частоты резонатора (в точке низкополевого экстремума сигнала ЭПР) (2) от мощности СВЧ излучения (б)

(по 40 сканирований в резонансных условиях), как видно из рис. 2, *а*, увеличивается по сравнению с первоначальным измерением. Начиная с третьего цикла измерений, амплитуда рубина резко уменьшается, что свидетельствует о снижении добротности резонатора. На рис. 2, *б* приведены изменения резонансной частоты в процессе многократного сканирования образца в поляризирующем магнитном поле. Анализ цикличности в изменении частоты резонатора в процессе регистрации спектров ЭПР порошка ДНА и изменения добротности резонатора, контролируемой по амплитуде рубина, позволяет наблюдать момент перехода системы спинов в состояние с высокой проводимостью.

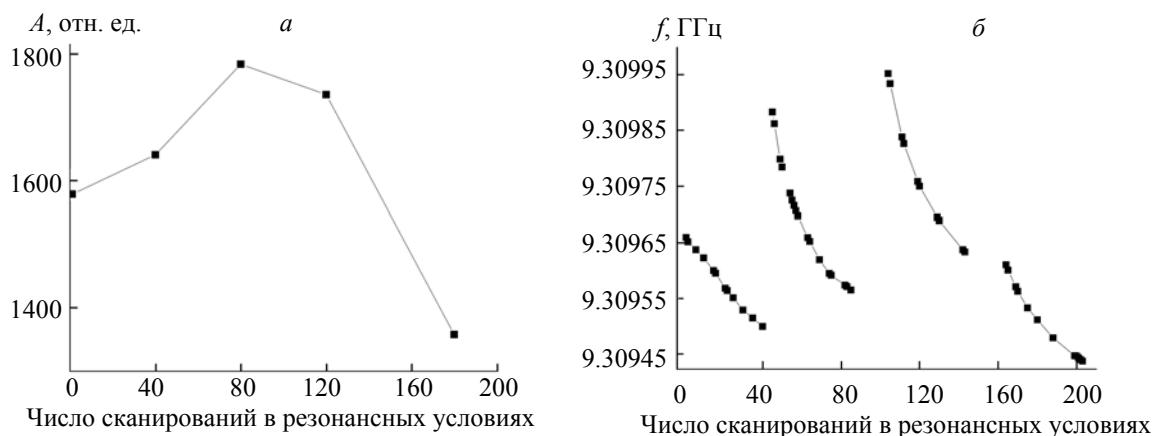


Рис. 2. Изменение амплитуды рубина (*а*) и резонансной частоты (*б*) порошка ДНА в процессе многократного сканирования образца в резонансных условиях

Четвертый цикл измерений порошка ДНА проведен в той же последовательности и при тех же условиях регистрации спектров ЭПР, как предыдущие. После 40-й записи в четвертом цикле измерений регистрируется обычный ЭПР-спектр, как на рис. 1, *а*. Затем образец вращается в резонаторе относительно поляризирующего магнитного поля. Спектры ЭПР, регистрируемые при поворотах на углы 0, 45—225°, не проявляют никакой особенности. Однако при повороте на угол 270° сигнал ЭПР практически полностью исчезает (рис. 3, *а*). Сигнал уменьшается в ~500 раз и записывается ступеньками-порциями с резким уменьшением соотношения сигнал/шум (рис. 3, *б*), *g*-фактор уменьшается до 2.00214, хотя кроме угла поворота относительно внешнего поляризирующего магнитного поля другие условия регистрации спектра не изменяются. При повторной записи спектра ЭПР при том же угле поворота сигнал отличается от предыдущих. В частности, наблюдается “купол”, обусловленный резким смещением вверх нулевой линии в области резонансного поглощения, на вершине которого возникает сигнал с параметром асимметрии ~4.8 (рис. 3, *а*, *в*). Аналогичный сигнал с формой Дайсона наблюдается в металлической пленке [24], а также в образцах пиролитического графита [25, 26], спектр ЭПР которого представлен на рис. 3, *в*, вставка. Величина *g*-фактора и ширина линии значительно уменьшаются — 2.00142 и 0.281 мТл. Эти параметры сильно отличаются от характерных для наших образцов $g = 2.00247 \pm 0.00005$ и 0.890 мТл. Такой “особенный” сигнал сохраняется и при третьей записи спектра в данной ориентации.

После этого образец поворачивается на угол 315° относительно поляризирующего магнитного поля. При первичной записи регистрируется сигнал таких же величины и формы, что и при повороте на 270° (рис. 3, *в*). Однако уже при повторной записи наблюдается обычный сигнал ЭПР (см. рис. 1, *а* и рис. 3, *а*). Последующие изменения ориентации образца до 360° не привели к существенным изменениям по сравнению с первоначальными спектрами ЭПР (рис. 3, *а*).

Что же происходит со спектром ЭПР ДНА после многократных резонансных поглощений СВЧ мощности спиновой системой (находящейся во внешнем магнитном поле и в пучности магнитной компоненты высокочастотного поля) и изменения ее ориентации относительно только внешнего магнитного поля? Если представить модель частицы ДНА как нанокристаллическое алмазное ядро, окруженное оболочкой, содержащей ~10 % неспаренных электронов от их общего числа, локализованных в ядре и на его поверхности, то спектр ЭПР имел бы одну и ту же природу, обусловленную некомпенсированными спинами в ядре и оболочке частицы ДНА, и регистрировалась бы одиночная

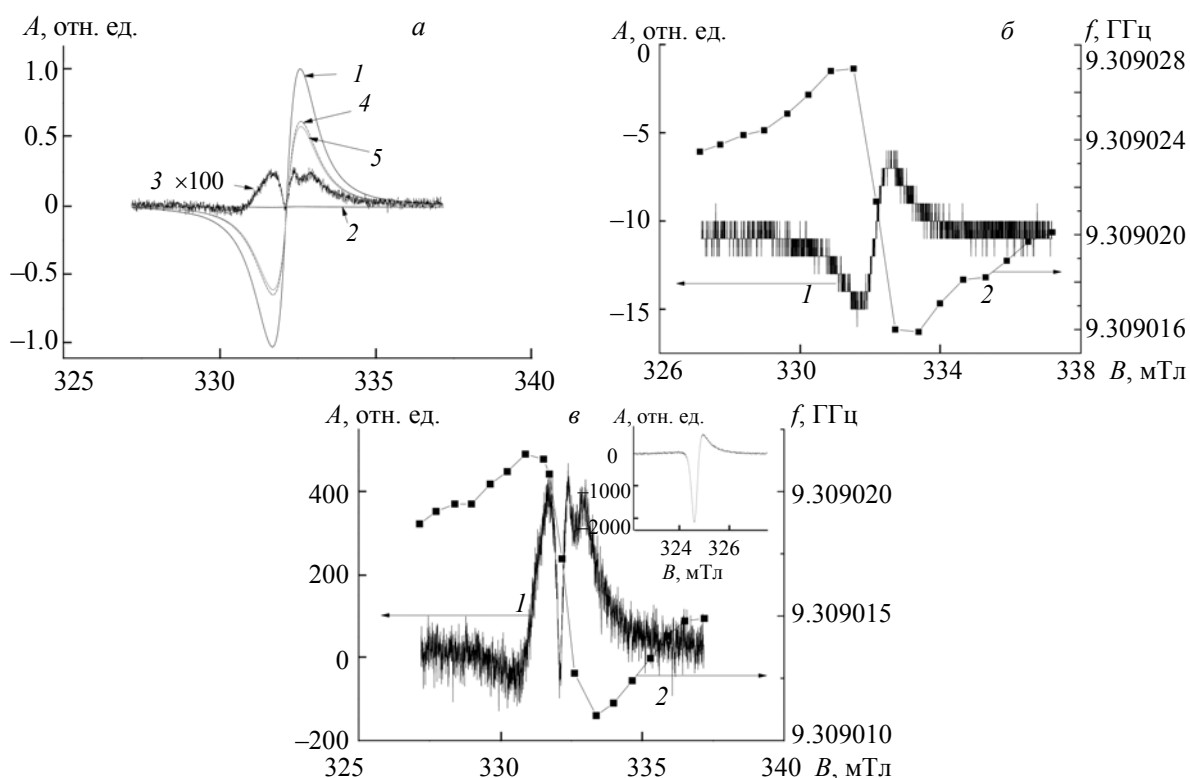


Рис. 3. Наложение нормированных ЭПР спектров, полученных при повороте образца в магнитном поле на 225° (1) и 270° (2), повторный спектр при 270° и совпадающий с ним по параметрам спектр при 315° (спектры усиливаются в 100 раз) (3), повторный спектр при 315° (4), спектр при 360° (5) (a); б — первоначальный спектр ЭПР образца ДНА (1) и изменение частоты резонатора (2) при резонансных условиях после поворота образца в резонаторе на угол 270° относительно поляризирующего магнитного поля (соответствует спектру 2 на рис. 3, а при увеличении масштаба в 600 раз); в — повторный спектр ЭПР образца ДНА (1) и изменение частоты резонатора (2) при резонансных условиях, наблюдаемые при угле 270° (соответствует спектру 3 на рис. 3, а), на вставке — спектр ЭПР пиролитического графита, обладающего высокой электропроводностью, имеющий форму линии Дайсона, параметр асимметрии сигнала >2.7

симметричная линия с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона (2.0023). Интенсивность линии ЭПР определяется количеством неспаренных спинов электронов во всем объеме вещества. В нашем случае рассчитанная по эталону концентрация неспаренных электронов в зависимости от метода получения и очистки ДНА составляет $\sim 10^{19} - 10^{20}$ спин/см³. Это очень большая концентрация ПЦ, при которой наблюдаются обменные взаимодействия спинов электронов.

Представим, что при определенных условиях от всего количества ПЦ в образце поглощают СВЧ мощность только 10—20 % спинов электронов. Тогда регистрировалась бы такая же симметричная линия ЭПР с тем же g -фактором, но ее интенсивность существенно уменьшилась. Если предположить, что вблизи этой системы спинов присутствует проводящая в СВЧ диапазоне среда, то форма регистрируемой линии изменится, появится асимметрия сигнала ЭПР, и чем выше проводимость этой среды, тем сильнее асимметрия сигнала. При этом g -фактор регистрируемой линии также может измениться, так как изменилось окружение спинов. Однако что изменится в спектре, если проводимость этой среды очень высокая? Поскольку спины проявляют себя только в резонансных условиях, в присутствии высокопроводящей среды будут наблюдаться нерезонансные потери в резонаторе, уменьшится соотношение сигнал/шум, в момент резонансного поглощения при регистрации линии формы Дайсона (характерной для тонких металлических слоев) нулевая линия скачком сместится относительно начального положения. Такой эффект мы наблюдали ранее на природных и синтетических кристаллах алмаза с сохраненной после лазерной резки поверхностью, проводимость которой

увеличивалась почти на четыре порядка [27]. Этот момент и зарегистрирован в ориентированных во внешнем магнитном и СВЧ полях порошках ДНА.

Остается ответить на вопрос, почему в резонансных условиях не участвуют 80—90 % спинов электронов. Это возможно по следующим причинам: 1) они могут стать непарамагнитными при условии их попарного объединения мгновенно и синхронно; 2) если СВЧ излучение не может проникнуть в область, где находятся спины электронов, то электроны не могут поглотить квант энергии, а значит, не могут дать вклад в резонансное поглощение. Резонансное поглощение может наступить только при выполнении условия $h\nu = g\beta H$, где $\beta = eh/4\pi mc$ — магнетон Бора; e и m — заряд и масса электрона; c — скорость света; h — постоянная Планка; g — фактор спектроскопического расщепления, или фактор Ланде. Первая причина может свидетельствовать об образовании состояния “антиферромагнитного спинового стекла”, и фазовый переход изолятор—металл происходит именно из этого состояния [28]. Вторая причина — следствие появления высокопроводящей области в порошке ДНА, куда высокочастотное электромагнитное поле не может проникнуть из-за уменьшения скин-слоя. Из анализа спектров ЭПР мы делаем вывод о возможном формировании высокопроводящих ориентированных структур в порошке ДНА под воздействием внешнего магнитного и СВЧ полей, используемых в ЭПР спектроскопии.

Как показано в [15], большинство ПЦ в частицах ДНА находится в их подповерхностной области. Резкое уменьшение амплитуды сигнала ЭПР может быть объяснено вытеснением поляризующего магнитного поля от ядра на поверхность частиц. При этом вытеснение магнитного поля происходит постепенно с уменьшением количества ПЦ (рис. 3, б) и последующей заменой наблюдаемого сигнала сигналом сильно асимметричным, регистрируемым на вершине куполообразного нулевого уровня (рис. 3, в). Природа данного сигнала обусловлена 10 % поверхностных спинов в ДНА, являющихся “маркерами” проводящей среды, с которой они контактируют. Сильный асимметричный сигнал, обусловленный электропроводимостью, в углеродных материалах наблюдается в графите, в котором присутствуют π -электроны проводимости. Переход от исходного почти симметричного сигнала в такой сильно асимметричный означает фазовый переход. В случае порошков ДНА электронами проводимости могут быть π -электроны sp^2 -атомов углерода, которые покрыты большим количеством неспаренных электронов, связанных с разорванными связями sp^3 -углерода. Поэтому в литературе, посвященной парамагнетизму порошков ДНА, представлен симметричный ЭПР сигнал, характерный для разорванных связей sp^3 -углерода. О том, что в резонаторе находится образец в состоянии металлической проводимости, свидетельствует изменение положения нулевой линии спектра в резонансных условиях, регистрация куполообразной линии, на которую накладывается узкая линия, имеющая форму Дайсона (с сильной асимметрией) (рис. 3, в). Этот сигнал сохраняется до тех пор, пока не нарушается упорядоченность спинов. Изменение ориентации образца в магнитном поле нарушает состояние порядка в спиновой системе и первоначально регистрируемый сигнал, соответствующий исходному состоянию ДНА, полностью воспроизводится (рис. 3, а).

Закключение. Установлено, что при изменении частоты резонатора в процессе поглощения СВЧ излучения образцом связь между спиновой системой электронов в порошках детонационных наноалмазов и СВЧ полем резонатора не является сильной, что обеспечивает регистрацию неискаженных сигналов ЭПР образца. Показано, что максимальное изменение частоты при регистрации сигнала ЭПР с g -фактором 2.00247 в порошке массой 54 мг составляет ~ 9.5 кГц при ширине линии ЭПР 0.890 мТл, имеющей форму Лоренца, и параметре асимметрии 1.03. После многократных прохождений через резонансные условия и при определенной ориентации образца относительно внешнего поляризирующего магнитного поля наблюдается переход порошка детонационного наноалмаза из диэлектрического в состояние с металлической проводимостью, обусловленное упорядочением спинов в выделенном направлении. Величина g -фактора и ширина регистрируемой линии значительно уменьшаются и составляют 2.00142 и 0.281 мТл, параметр асимметрии 4.8. Перспективы технических применений данных результатов связаны с возможностью создания на основе детонационных наноалмазов спиновых высокопроводящих структур.

[1] В. Ю. Долматов. Успехи химии, **70**, № 7 (2001) 687—703

[2] В. Ю. Долматов. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение, Санкт-Петербург, Профессионал (2011)

[3] A. Krueger. J. Chem. Eur., **14** (2008) 1382—1390

[4] O. Shenderova, V. Grichko, S. Hens, J. Walch. Diamond Relat Mater., **16**, N 12 (2007) 2003—2008

- [5] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, N 35 11635—11642
- [6] A. Schrand, S. C. Hens, O. Shenderova. *Crit. Rev. Solid Stat. Mater. Sci.*, **34** (2009) 18—74
- [7] И. И. Кулакова. *ФТТ*, **46**, № 4 (2004) 621—628
- [8] A. I. Shames, A. M. Panich, W. Kempinski, A. E. Alexenskii, M. V. Baidakova, A. T. Dideikin, V. Yu. Osipov, V. I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A. Ya. Vul. *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 1993—2001
- [9] A. V. Fionov, A. Lund, W. Chen, N.N. Rozhkova, I. Buyanova, G. I. Emelyanova, L. E. Gorlenko, E. V. Golubina, E. S. Lokteva, E. Osawa, V. V. Lunin. *Chem. Phys. Lett.*, **493** (2010) 319—322
- [10] A. S. Barnard, M. Sternberg. *Nanotechnology*, **18** (2007) 025702(1—11)
- [11] P. W. Anderson. *J. Less-Common Metals*, **62** (1978) 291—294
- [12] В. Кинцель. *УФН*, **152** (1987) 123—131
- [13] A. I. Shames, D. Mogilyansky, A. M. Panich, N. A. Sergeev, M. Olszewski, J.-P. Boudou, V. Yu. Osipov. *Phys. Status Solidi A*, **212**, N 11 (2015) 2400—2409
- [14] *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications*, Ed. J.-C. Arnault, Elsevier (2017)
- [15] Нгуен Тхи Тхань Бинь, В. Ю. Долматов, Н. М. Лапчук. *Журн. БГУ. Физика*, **3** (2017) 95—101
- [16] V. Yu. Dolmatov, A. Vehanen, V. Myllymäki, K. A. Rudometkin, A. N. Panova, K. M. Korolev, T. A. Shradkovskaya. *Russ. J. Appl. Chem.*, **86**, N 7 (2013) 1036—1045
- [17] Нгуен Тхи Тхань Бинь. Материалы XXIV междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов “Физика конденсированного состояния”, Гродно, 21 апреля 2016 г., ГрГУ им. Я. Купалы (2016) 75—76
- [18] Г. Г. Федорук, С. В. Адашкевич. *Журн. прикл. спект.*, **81**, № 3 (2014) 333—337 [R. R. Fedaruk, S. V. Adashkevich. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 355—359]
- [19] R. Fedaruk, R. Strzelczyk, K. Tadyszak, S. A. Markevich, M. A. Augustyniak-Jabłokow. *JMR*, **274** (2017) 73—79
- [20] J. M. de Voogd, J. J. T. Wagenaar, T. H. Oosterkamp. *Sci. Rep.*, **7** (2017) 42239
- [21] Г. Г. Федорук. *Журн. прикл. спект.*, **69**, № 2 (2002) 141—159 [R. R. Fedaruk. *J. Appl. Spectr.*, **69** (2002) 161—182]
- [22] А. П. Сайко, Г. Г. Федорук. *Письма в ЖЭТФ*, **87**, № 3 (2008) 154—158
- [23] D. P. Erchak, A. G. Ulyashin, R. B. Gelfand, N. M. Penina, A. M. Zaitsev, V. S. Varichenko, V. G. Efimov, V. F. Stelmakh. *Nucl. Instrum. Method. B*, **69** (1992) 271
- [24] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии*, Москва, Мир (1970) 448—457
- [25] А. С. Котосонов. *ФТТ*, **31**, № 8 (1989) 146—152
- [26] T. Tsuzuku. *Carbon*, **17**, N 2 (1979) 293—301
- [27] Н. М. Лапчук, Н. Е. Быковский, А. Н. Олешкевич, Т. М. Лапчук, А. В. Кобец. Сб. науч. тр. VII междунар. науч. конф. “Материалы и структуры современной электроники”, Минск, 12—13 октября 2016, изд. центр БГУ (2016) 269—272
- [28] А. И. Вейнгер. *ФТП*, **37**, № 7 (2003) 874—882