

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Алексеев Андрей Михайлович

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИТОВ АЛМАЗА
ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. А.Н. Образцов

Москва – 2018

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Свойства и процессы роста алмазных плёнок.....	8
1.1. Аллотропные формы углеродных материалов.....	8
1.2. Физико-химические свойства алмаза и его практическое применение.....	13
1.3. Технологии получения алмазных материалов.....	18
1.4. Факторы, определяющие структуру и морфологию кристаллитов алмаза в процессе их роста.....	22
1.5. Формирование алмазных плёнок при химическом газофазном осаждении углерода.....	36
1.6. Структура поликристаллических микро- и нано-алмазных плёнок.....	42
Глава 2. Экспериментальные методики.....	48
2.1. Плазмохимическое осаждение алмазных плёнок.....	48
2.2. Методы исследования морфологии и структуры полученных материалов.....	51
2.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	51
2.2.2. Технология селективного окисления.....	53
2.2.3. Электронная и оптическая микроскопия.....	55
2.2.4. Спектроскопия фото- и катодо-люминесценции.....	56
Глава 3. Изучение процессов формирования текстурированных поликристаллических плёнок.....	59
3.1. Особенности морфологии пирамидальных алмазных кристаллитов.....	59
3.2. Структурные особенности области роста граней {111} кристаллитов в составе текстурированных плёнок.....	68
3.3. Численное моделирование процесса роста микрокристаллического алмаза.....	75
3.4. Исследование центров окраски в структуре игольчатых алмазных кристаллитов.....	81
Глава 4. Получение и исследование квазидвумерных кристаллитов алмаза..	95
Заключение.....	104
Перечень публикаций по результатам работы.....	109
Список литературы.....	112

Введение

Уникальные механические, теплофизические, электронные, оптические и другие свойства алмаза делают его привлекательным как для фундаментальных научных исследований, так и с точки зрения практических применений в различных областях науки и техники. Для этих целей используются как природные кристаллы, так и разнообразные материалы, получаемые искусственным синтезом, в том числе отдельные монокристаллы, поликристаллические или монокристаллические (эпитаксиальные) плёнки. Одним из наиболее распространённых методов, обеспечивающих контролируемое получение алмазных плёнок различного типа, является химическое осаждение из газовой фазы (ГФХО).

Особое внимание в последнее время привлекают алмазные структуры нанометрового размера. В ходе недавно проведённых исследований было показано, что комбинация метода ГФХО с селективным окислением синтезированных поликристаллических плёнок позволяет получать отдельные алмазные кристаллиты, имеющие уникальную пирамидальную (иглоподобную) форму. Размеры поперечного сечения кристаллитов, получаемых этим способом, могут находиться в субмикрометровом и нанометровом диапазонах, в то время как их длина составляет от нескольких единиц до сотен микрометров. Такие кристаллиты представляют значительный интерес с точки зрения разнообразных потенциальных применений. Реализация этих потенциальных возможностей требует детального и систематического изучения структурно-морфологических характеристик таких алмазных материалов (поликристаллических плёнок и отдельных кристаллитов), необходимого для дальнейшей оптимизации методов их получения и использования. В силу указанных причин **целью работы** являлось исследование процессов формирования и структурно-морфологических особенностей поликристаллических алмазных плёнок,

получаемых методом химического газофазного осаждения, и входящих в их состав микрометровых кристаллитов алмаза игольчатой формы.

Для достижения сформулированной цели в рамках данной работы решались следующие **задачи**:

- Получение поликристаллических микроалмазных плёнок методом химического осаждения из газовой фазы. Экспериментальное исследование структурно-морфологических особенностей кристаллитов, входящих в состав полученных плёнок.

- Проведение теоретического и эмпирического анализа, направленного на выявление закономерных взаимосвязей между установленными особенностями и макроскопическими условиями в ходе формирования алмазных материалов.

- Разработка моделей процессов формирования кристаллитов алмаза в условиях осаждения из газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока; разработка алгоритмов и проведение компьютерной симуляции в соответствии с предложенными моделями.

- Экспериментальное исследование наличия и пространственного распределения центров окраски в структуре игольчатых алмазных кристаллитов. Изучение влияния примесей азота в газовой фазе на процесс формирования алмазных плёнок.

Научная новизна результатов, полученных в работе, состоит в:

- Получении новых экспериментальных данных о структуре и морфологии поликристаллических плёнок и составляющих их алмазных кристаллитов, формирующихся при химическом осаждении из газовой фазы.

- Разработке на основе теоретического анализа геометрической модели процесса формирования алмазных кристаллитов в плазме разряда постоянного тока и компьютерной симуляции этого процесса на основе разработанной модели.

- Получении новых экспериментальных данных о пространственном распределении азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров окраски, формирующихся в структуре алмазных кристаллитов в ходе их роста при газофазном осаждении.

- Выявлении структурных особенностей алмазных кристаллитов, сформированных в процессе ГФХО при добавлении азота в газовую фазу.

- Разработке экспериментальной методики получения квазидвумерных алмазных кристаллитов из газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Выявлении структурно-морфологические свойств таких кристаллитов.

Практическая значимость работы заключается в:

- Разработке методики контролируемого изменения пирамидального угла иглоподобных алмазных кристаллитов и методики варьирования их геометрической формы в процессе газофазного осаждения.

- Получении данных о наличии и пространственном распределении центров окраски в структуре игольчатых алмазных кристаллов, формируемых при химическом осаждении из газовой фазы.

- Получении данных о влиянии примесей азота в газовой смеси на процесс формирования и структуру получаемых алмазных плёнок.

- Разработке методики синтеза квазидвумерных алмазных кристаллитов с высокой степенью структурного совершенства химическим осаждением из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока.

Положения, выносимые на защиту:

- Выявленная зависимость отношения скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ пирамидальных кристаллитов алмаза от температуры подложки при газофазном химическом осаждении.

- Результаты теоретического анализа процесса формирования пористой дендритоподобной структуры секторов роста граней {111} кристаллитов, составляющих текстурированные алмазные плёнки, в ходе их осаждения в плазме разряда постоянного тока.

- Геометрическая модель роста алмазного кристаллита в плазме разряда постоянного тока и её верификация при помощи численного моделирования.

- Данные о пространственном распределении и возможных механизмах формирования азотно-вакансионных и кремний-вакансионных центров окраски в структуре игольчатых алмазных кристаллитов.

- Данные о влиянии примесей азота в газовой фазе на процесс формирования алмазных плёнок и структуру кристаллитов, входящих в их состав.

- Методика получения квазидвумерных алмазных кристаллитов при осаждении из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока. Результаты исследования структурно-морфологические свойств таких кристаллитов.

Представленные в работе результаты прошли **апробацию** в ходе докладов на научных конференциях, таких как: "International Conference on Nanostructured Materials", Москва, Россия, 2014; "International Conference on Diamond and Carbon Materials", Madrid, Испания, 2014; 4th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijärvi, Финляндия, 2014; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2015", Москва, Россия, 2015; "International Conference on Diamond and Carbon Materials", Bad Homburg, Германия, 2015; "Углеродные нанотрубки и графен: Новые горизонты", Москва, Россия, 2015; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2016", Москва, Россия, 2016; "Nanocarbon for Optics and Electronics", Калининград, Россия, 2016; 5th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Imatra, Финляндия, 2016;

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2017", Москва, Россия, 2017; "Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов", Москва, Россия, 2017.

Публикации. По результатам исследований, представленным в работе, опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Список публикаций приведён в конце диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных и представленных в работе результатов подтверждена использованием апробированных и стандартизованных методов исследований, точностью проведённых измерений, согласованностью экспериментальных данных с результатами теоретического анализа и численного моделирования, а также согласием с результатами других исследователей.

Личный вклад. Результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии совместно с соавторами опубликованных работ. Постановка задач исследований, определение путей их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем.

Глава 1. Свойства и процессы роста алмазных плёнок

1.1. Аллотропные формы углеродных материалов

Углеродные материалы, представляющие собой практически чистый углерод, могут иметь аморфную (например, уголь, сажа) или упорядоченную атомную структуру. Наиболее известными видами структурированных углеродных материалов, получаемых как в качестве природных ископаемых, так и путём искусственного синтеза, являются алмаз и графит. Помимо этого, существуют многочисленные наноструктурированные формы углерода, открытые относительно недавно: углеродные нанотрубки, фуллерен и др. Присущее этому элементу свойство образовывать разнообразные модификации материалов, отличающиеся по своей структуре, называется аллотропией. Среди всех химических элементов углерод является лидером по количеству и разнообразию свойств аллотропных модификаций, каждая из которых представляет значительный интерес как для научных исследований, так и для решения прикладных задач.

Такое разнообразие формируемых углеродом материалов с наиболее общей точки зрения объясняется электронной структурой его атома [1]. В основном состоянии атом углерода имеет шесть электронов, из которых два заполняют $1s$ -оболочку, другие два находятся на $2s$ -оболочке, оставшиеся находятся на двух p -орбиталях, обеспечивая атому углерода валентность, равную двум (как в соединениях CO и C_2H_2). В результате возбуждения атомов при образовании химических связей возможен переход электрона с $2s$ -орбитали на незанятую $2p$ -орбиталь с их последующей гибридизацией. Это приводит к изменению пространственной конфигурации распределения электронов, соответствующих различным орбиталям, и повышению валентности до четырёх (как это имеет место, например, в соединениях CO_2 , CH_4). При переходе электрона из $2s$ -состояния в свободное p -состояние

может возникнуть один из трёх типов гибридизации орбиталей углеродного атома.

При *sp*-гибридизации происходит смешивание $2s$ -орбитали и одной $2p$ -орбитали с возникновением двух гибридных *sp*-орбиталей. Их электронные облака, имеющие вид несимметричных гантелей, расположены вдоль одной линии и направлены в противоположные стороны относительно ядра атома. Оси двух оставшихся, негибридизованных p -орбиталей оказываются перпендикулярны линии *sp*-орбиталей, соединяющей взаимодействующие атомы. При образовании химических связей электронные облака атомов частично перекрываются. Примером углеродного материала с *sp*-гибридизацией является карбин – цепочкоподобные молекулы углерода с двойными связями $=C=C=C=C=$ (поликумулен) или аналогичные молекулы с чередующимися тройными и одинарными связями $-C\equiv C-C\equiv C-$ (полиин). Среднее межатомное расстояние в молекуле карбина равно 0,13 нм. Кристаллическая структура этого материала может представлять собой совокупность цепочек двух описанных выше типов, упакованных за счёт сил Ван-дер-Ваальса (рис. 1.1). Карбин был экспериментально получен в середине 60-х годов путём искусственного синтеза [2].

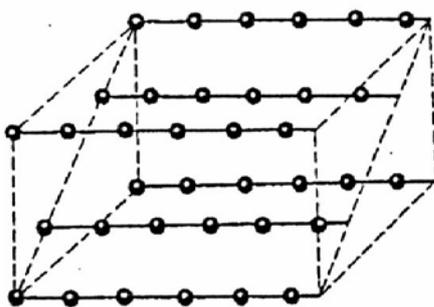


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура карбина.

sp^2 -гибридизация представляет собой результат смешивания $2s$ -орбитали и двух $2p$ -орбиталей. Такой тип гибридизации наблюдается, например, в графите. Оси sp^2 -гибридизованных электронных орбиталей расположены в одной плоскости, образуя друг с другом угол, равный 120° , и задают направление формирования σ -связей с другими атомами. Связи, образованные перекрытием этих орбиталей, имеют значительную прочность (энергия связи равна 472 кДж/моль, длина – 0,142 нм). Четвёртый электрон, находящийся на негибридизованной p -орбитали атома, участвует в формировании π -связей, направленных перпендикулярно плоскости σ -связей. Перекрытие орбиталей при образовании π -связей значительно слабее, чем в случае σ -связей, поэтому связь данного типа является слабой. По причине такой геометрии атомы углерода в структуре графита прочно связаны друг с другом в плоском моноатомном слое в виде гексагональной сетки. Отдельный двумерный монослой sp^2 -гибридизованных углеродных атомов называют "графен". Объёмный кристалл графита состоит из множества параллельно расположенных слоёв графена, связанных слабыми силами Ван-дер-Ваальса (рис. 1.2). Его наиболее распространёнными формами, отличающимися взаимным расположением соседних слоёв, являются гексагональный и ромбоэдрический графит. В результате того, что электроны на негибридизованных орбиталях являются слабо связанными, графит (и, соответственно, графен) обладает свойствами полуметалла, т.е. полупроводника с нулевой запрещенной зоной.

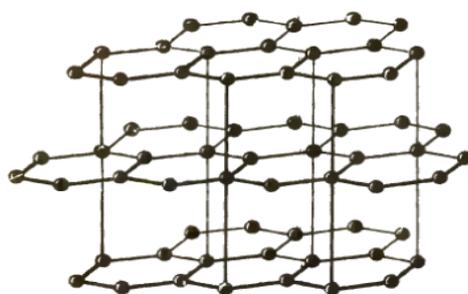


Рисунок 1.2. Кристаллическая структура гексагонального графита.

sp^3 -гибридизация является результатом смешивания одной $2s$ -орбитали и трёх $2p$ -орбиталей, что приводит к формированию четырёх одинаковых sp^3 -орбиталей. Угол между осями орбиталей в атоме с такой гибридизацией равен $109^\circ 28'$. Перекрываясь с орбиталями других атомов углерода, sp^3 -орбитали образуют ковалентные σ -связи с энергией 355 кДж/моль и длиной 0,154 нм. Такой тип гибридизации характерен для алмаза и лонсдейлита (гексагонального алмаза). Ячейка кристаллической решётки алмаза образована атомами углерода, расположенными в вершинах куба, в центрах его граней, а также в центрах несмежных октантов куба. Каждый атом расположен в центре тетраэдра, в качестве вершин которого выступают четыре ближайших атома (рис. 1.3). Связи, образованные за счёт перекрытия sp^3 -гибридизованных орбиталей, отличаются высокой энергией. В результате этого алмаз обладает свойствами, типичными для диэлектрика, а также высокой механической прочностью и теплопроводностью. Ширина его запрещённой зоны равна 5,47 эВ [3, 4].

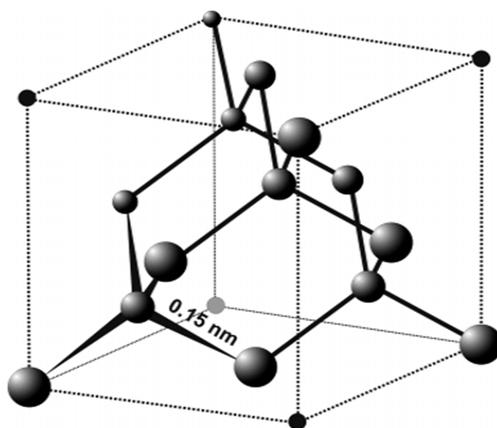


Рисунок 1.3. Кристаллическая структура алмаза.

Углы, длины ковалентных связей и координационное число (равное четырём) в лонсдейлите эквивалентны аналогичным величинам для алмаза. Однако элементарная ячейка кристалла алмаза содержит восемь углеродных атомов, а ячейка лонсдейлита – четыре. Решётки этих материалов

отличаются упаковкой атомарных слоёв в направлениях $\langle 111 \rangle$. Лонсдейлит имеет двухслойную упаковку типа АВВВ, где каждый последующий тетраэдрический слой развёрнут на 60° по отношению к предыдущему. Для алмаза характерна трёхслойная упаковка АВСАВС, слои в которой построены из одинаковых координационных тетраэдров (рис. 1.4). С этой точки зрения строение алмаза аналогично ромбоэдрическому графиту, но атомарные слои в алмазе не плоские, а "гофрированные".

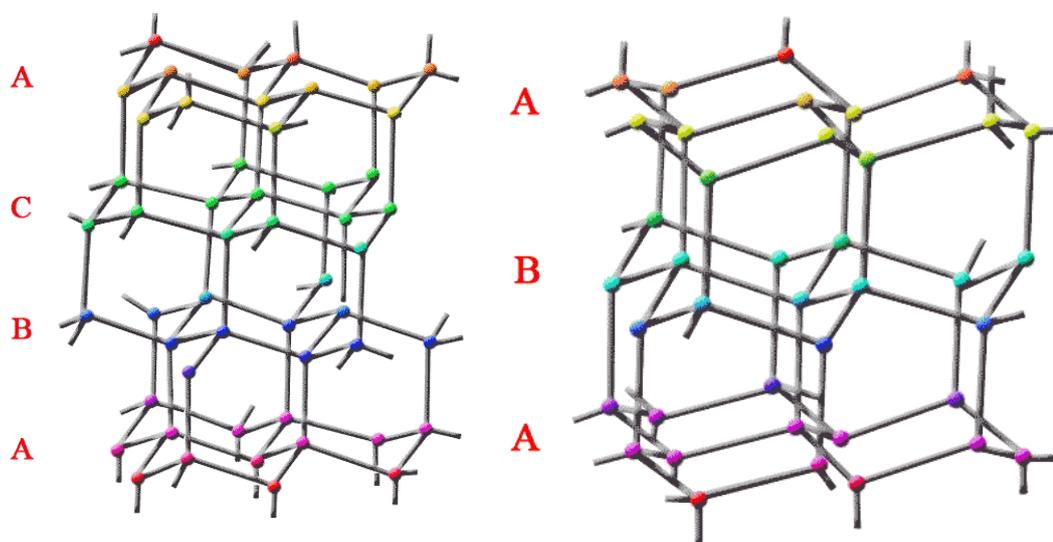


Рисунок 1.4. Представление кристаллических структур алмаза (слева) и лонсдейлита (справа) в виде слоёв, чередующихся в направлении $\langle 111 \rangle$.

Помимо кристаллов описанных выше типов, имеется значительное количество других модификаций углерода, отличающихся друг от друга степенью кристаллографической упорядоченности. Также существует множество различных наноуглеродных материалов, обладающих особыми свойствами, связанными с малым размером их структурных элементов. Примером наноструктурированного углеродного материала с sp^2 -гибридизацией являются нанотрубки и фуллерены – свёрнутые, соответственно, в цилиндр или сферу листы графена. Особый интерес среди материалов с sp^3 -гибридизацией вызывает наноалмаз (в виде кристаллитов,

составляющих сплошные плёнки или ультрадисперсные порошки). Следует отметить, что ультрадисперсный алмаз и наноалмазные плёнки являются многокомпонентными материалами, в состав которых в разных пропорциях входит углерод во всех гибридованных состояниях [5, 6].

1.2. Физико-химические свойства алмаза и его практическое применение

Благодаря наличию сильных связей между атомами кристаллической решётки алмаз обладает уникальными механическими, теплофизическими, оптическими и другими свойствами. К отличительным чертам алмаза относятся наиболее высокая среди минералов твёрдость и высочайшая среди всех твёрдых тел теплопроводность 900-2300 Вт/(м·К). Исключительная твёрдость обуславливает высокую износостойкость алмаза. Также для этого материала характерны самый высокий модуль упругости и наиболее низкий коэффициент сжатия. Показатель преломления бесцветных алмазных кристаллов в жёлтом цвете равен 2,417, а для других цветов видимого спектра он варьируется от 2,402 (красный) до 2,465 (фиолетовый). Алмаз является диэлектриком – величина запрещённой зоны составляет 5,47 эВ. В табл. 1.1 приведены некоторые наиболее значимые свойства алмаза [7, 8].

1. Твёрдость ~100 ГПа
2. Коэффициент объёмного сжатия $1,2 \cdot 10^{12} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$
3. Коэффициент теплопроводности $2000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
4. Коэффициент теплового расширения $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
5. Оптическая прозрачность в широком диапазоне (от УФ до ИК)
6. Удельное сопротивление $\sim 10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (Диэлектрик)
7. Устойчивость при химических воздействиях
8. Широкая запрещенная зона 5,47 эВ

9. Поле электрического пробоя $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$
10. Подвижность носителей заряда $2400 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для электронов, $2100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для дырок

Таблица 1.1. Некоторые свойства алмаза.

Тонкоплёночные алмазные материалы, получаемые методом газофазного химического осаждения, в большинстве случаев являются поликристаллическими, и их физические и химические свойства отличаются от соответствующих свойств составляющих их отдельных монокристаллов [5]. Наибольшие различия наблюдаются в электрических свойствах. Это связано с наличием границ раздела между отдельными кристаллитами в поликристаллических плёнках, представляющих собой более дефектный материал, часто содержащий некоторое количество неалмазного углерода. Наличие sp^2 -гибридизованного углерода в пространстве между кристаллитами приводит к уменьшению электрического сопротивления плёнки – для поликристаллического образца оно может оказаться в тысячу раз меньше, чем для монокристалла. Включения углерода с sp^2 -гибридизацией также ухудшают прозрачность плёнки в оптическом диапазоне.

Свойства поликристаллических алмазных плёнок, получаемых методом ГФХО, привлекают значительный интерес с точки зрения возможности их практического применения (табл. 1.2) [9].

Свойство	Значение	Комментарий, сравнение с другими материалами	Области практического применения
Твёрдость по Викерсу (кг·мм ⁻²)	12000-15000	Соответствует твёрдости алмазного монокристалла	Износостойкие покрытия, покрытия инструментов
Коэффициент трения	~0,1 на воздухе	В зависимости от размера составляющих плёнку кристаллитов	
Модуль Юнга (Н·м ⁻²)	$1,2 \cdot 10^{12}$	Вдвое больше аналогичного значения для алюминия	Мембраны для литографии, микроосцилляторы
Скорость звука (км·с ⁻¹)	18,2	В 1,6 раз больше соответствующего значения для алюминия	Фильтрационные системы в акустике
Химическая инертность	Инертен	При комнатной температуре не взаимодействует с растворами и кислотами	Материал для биосенсоров, защитные покрытия для электродов
Диапазон прозрачности (мкм)	0,22-0,25 и >6		Покрытия для УФ- и ИК- зеркал, материал для оптически прозрачных окон, волноводов
Коэффициент преломления	2,41	В 1,6 раз больше соответствующего значения для кремния	
Ширина запрещенной зоны (эВ)	5,47	1,1 для Si, 1,43 для GaAs	Материал для приборов, работающих при высоких частотах и температурах, материал для твердотельных детекторов
Подвижность электронов/дырок (см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹)	2400/2100	1500/600 для Si, 8500/400 для GaAs	

Теплопроводность (Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹)	20	В 4 раза больше аналогичного значения для Ag и Cu	Теплоотвод в электроприборах, лазерной аппаратуре, МЭМС
Коэффициент теплового расширения (К ⁻¹)	0,8·10 ⁻⁶	При комнатной температуре сравнимо с соответствующим значением для Si	Термоустойчивые подложки (например, для шаблонов в литографии)

Таблица 1.2. Свойства и сферы применения алмазных поликристаллических плёнок, получаемых методом ГФХО.

Наиболее очевидной возможностью использования алмазных плёнок является их применение в качестве покрытий режущих и абразивных инструментов различного рода. Такое применение реализует исключительные трибологические свойства алмаза. На сегодняшний день хорошо развито коммерческое производство свёрел, шлифовальных дисков, фрез и других инструментов с алмазным покрытием.

Износостойкость алмаза и прозрачность в широком диапазоне спектра электромагнитного излучения открывают возможность применения алмазных плёнок в качестве волноводов [10], покрытий для УФ-зеркал [11] и различного рода окон [12].

Высокий модуль Юнга, коэффициент теплопроводности и значительное удельное сопротивление алмаза делают перспективным его применение в качестве элементов нано- и микро-электромеханических систем (НЭМС и МЭМС) [13]. Высокое значение собственных частот колебаний кристаллической решётки алмаза делает алмазные плёнки эффективными при использовании в акустике (например, в фильтрационных системах) [14].

Алмаз является диэлектриком с высокой величиной поля пробоя и подвижности дырок – качествами, делающими его перспективным

материалом для высокочастотных электроприборов. В различных работах приведены сведения о создании таких приборов, как работающие в микроволновом диапазоне транзисторы [15], термисторы [16], твердотельные детекторы [17] и высокотемпературные диоды [18] на основе алмазных плёнок.

Биосовместимость и химическая инертность алмаза позволяют использовать плёнки из этого материала в биологии в качестве биосенсоров [19] и в электрохимии в качестве нано- и микро-электродов [20].

Особенный интерес представляет возможность допирования алмазных плёнок в ходе их газофазного осаждения. На сегодняшний день использование многих электрических свойств алмаза ограничивается возможностью внедрения в его кристаллическую решётку легирующих р-примесей (как правило, в этой роли выступают атомы бора). Получение алмазных кристаллов и плёнок с п-примесями является одной из главных задач в области развития электроники на основе этого материала. Помимо получения алмазных структур с проводящими свойствами, наличие п-примесей позволит создать р-п переход на основе алмаза, который, безусловно, найдёт применение в современных технологиях. Необходимо, чтобы размер атомов допирующего агента, встраивающегося в кристаллическую решётку алмаза, соответствовал размерам атома углерода. С этой точки зрения подходящими кандидатами на данную роль являются атомы азота. Азот создает в зонной структуре алмаза достаточно глубокие донорные энергетические уровни (1,7 эВ от дна зоны проводимости), но, тем не менее, его часто используют для допирования алмаза по причине того, что азот широко доступен и не токсичен [21].

Получение примесной электронной проводимости – не единственная цель внедрения атомов азота в кристаллическую структуру алмаза. На сегодняшний день большое количество научных исследований нацелено на создание вычислительных машин на основе квантовой информатики,

единицей которой (квантовым битом информации – кубитом) является малоразмерная система того или иного рода. В качестве одного из наиболее активно изучаемых кандидатов на эту роль выступают отрицательно заряженные азотно-вакансионные дефекты NV⁻ в алмазе (см. параграф 1.4). Электронный спин азотно-вакансионного центра может иметь длительное время дефазировки, превосходящее несколько миллисекунд при комнатной температуре [22]. В комбинации с оптическим управлением и считыванием состояния спина [23] это открывает возможность создания элементов квантовой логики на основе магнитного дипольного взаимодействия между индивидуальными электронными спинами, связанными с отдельными азотно-вакансионными центрами в алмазе [24]. Помимо этого, NV центры являются высокоэффективным источником фотонов [25], что позволяет применять их с целью получения информации о состоянии спина и оптического управления его состоянием, а также для детектирования спинового состояния других материалов [26]. Использование алмазных материалов для квантовых вычислений в настоящее время считается одним из наиболее перспективных направлений как для развития фундаментальных наук, так и для создания новых вычислительных и других технологий.

1.3. Технологии получения алмазных материалов

Помимо формирования кристаллов алмаза в природе, существует ряд методов искусственного получения алмазных материалов. Эти методы отличаются друг от друга как условиями технологических процессов, так и типом получаемого в результате материала.

Синтез алмазов при высоком давлении и температуре (High Pressure High Temperature – HPHT). Данный метод заключается в создании условий, близких к тем, которые реализуются при естественном формировании алмаза в мантии Земли: исключительно высокое давление (более 60 тыс. атм.) и значительная температура (до 1500°C). Такие

параметры соответствуют области термодинамической стабильности углерода в форме алмаза [4]. Алмазный зародыш вместе с определённым количеством графита и металлического катализатора, находящиеся в специальной ампуле, помещают под пресс. Ампула нагревается до высокой температуры. При последующем охлаждении расплавленный углерод кристаллизуется и формирует кристаллы алмаза.

Детонационный синтез. При помощи данного метода получают наноалмаз из смеси гексогена и тринитротолуола, в результате детонации которых углерод подвергается воздействию высоких температуры и давления аналогично случаю НРНТ-синтеза. В ходе данного процесса давление составляет от 16 до 23 ГПа, а температура превосходит 3000 К. В заряд из тротил-гексогенового сплава (ТГ40) помещается графит, а во избежание графитизации и для понижения скорости разгрузки получаемого алмаза заряд окружают, например, водной оболочкой.

Методами дифракции электронов и рентгеновского излучения было установлено, что синтезируемый данным способом материал представляет собой кристаллиты размером 4-6 нм [27, 28]. Такая структура материала определяется детонационным характером процесса, т.е. его малым временем. Центральная часть отдельного кристаллита представляет собой ядро со структурой алмаза [29]. Оно окружено оболочкой, содержащей неалмазные формы углерода с sp^2 - и sp -гибридизованными связями (сажеподобный материал, аморфный углерод и т.д.) [30]. Толщина этой оболочки составляет несколько ангстрем и варьируется в зависимости от условий процесса синтеза (преимущественно от процедуры охлаждения продуктов детонации). В работе [29] показано, что кристаллиты наноалмазных порошков на 80-88% состоят из углерода, находящегося в алмазной фазе. В составе оболочки ультрадисперсного алмаза (УДА) могут присутствовать кислород (10% и более), водород (0,5-1,5%) и азот (2-3%), являющиеся трудноудаляемыми летучими примесями, а также оксиды, соли и карбиды различных веществ,

таких как Fe, Ca, Zn, Cu, K и др. (несгораемый остаток составляет 0,5-0,8%). Эти соединения вместе с неалмазным углеродом относят к трудноудаляемым твердофазным примесям [29].

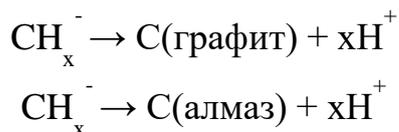
Газофазное химическое осаждение (ГФХО; Chemical Vapor Deposition – CVD). Данный метод представляет собой формирование углеродных плёнок в результате химических реакций между углеродсодержащими компонентами, осаждаемыми на поверхность подложки из газовой смеси, активируемой тем или иными способом. Фазовый состав и кристаллическая структура получаемого материала формируются непосредственно в ходе процесса ГФХО. Параметры осаждения (как правило, давление около 10 кПа и температура 1000-1200 К) соответствуют области *метастабильного состояния* алмаза.

ГФХО может быть реализовано различными способами, главные отличия которых состоят в методе активации газовой фазы [31-33]. Схематично процесс активации может быть описан в следующем виде:

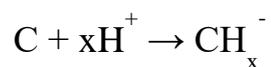


(в качестве содержащего углерод газа выбран метан как один из наиболее распространённых прекурсоров в процессах осаждения углерода).

В ходе данной реакции происходит возникновение химически активных радикалов как результат увеличения внутренней энергии молекул метана. Эти радикалы затем принимают участие в химических реакциях на поверхности подложки, в результате которых происходит формирование углеродного материала в твёрдой фазе:



Одновременно с процессом осаждения на подложку имеет место обратный процесс перехода углерода или углеродосодержащих радикалов в газовую фазу:



Соотношение интенсивностей процессов конденсации и газификации определяет возможность образования углеродного материала того или иного типа.

Помимо вышеописанных реакций, существует значительное количество других факторов, влияющих на процесс роста плёнок. К ним относится диффузия продуктов химических реакций в объёме камеры и по поверхности подложки, фазовые переходы в растущих кристаллитах, взаимодействие осаждённого вещества с частицами газовой фазы и другие процессы [34]. По причине большого числа данных факторов и сложности взаимосвязей между ними теоретический анализ процесса ГФХО является исключительно сложным. Однако наиболее важные физико-химические аспекты процессов роста алмазных плёнок достаточно подробно описаны в литературе. Некоторые из них, наиболее значимые для данного исследования, приводятся в параграфе 1.5 настоящей работы.

В целом метод ГФХО позволяет получать различные углеродные материалы с достаточно высоким уровнем структурного совершенства. К другим достоинствам данного метода следует отнести возможность осаждения углерода в виде плёночных покрытий на подложки различной площади и формы, а также возможность синтеза алмазных материалов разных типов (в отличие от технологии НРНТ и метода детонационного синтеза). В подавляющем большинстве случаев алмазные плёнки, получаемые методом ГФХО, имеют поликристаллическую структуру, т.е. состоят из множества отдельных кристаллитов, разделённых менее

упорядоченным (в т.ч. неалмазным) углеродом, что существенно влияет на их физические свойства.

1.4. Факторы, определяющие структуру и морфологию кристаллитов алмаза в процессе их роста

Морфология играет значительную роль при описании свойств алмазных материалов и их структуры. Многие физико-химические свойства алмазного кристалла имеют анизотропный характер, как количественно, так и качественно отличаясь вдоль различных кристаллографических направлений. В табл. 1.3 приведено сравнение некоторых таких свойств [35, 36]. Важно отметить, что модифицировать структуру уже сформировавшегося алмаза возможно только сложными и дорогостоящими методами, а устранить структурные дефекты или примеси почти невозможно. Это говорит о необходимости изучения зависимостей структуры и морфологии кристаллов алмаза от условий их формирования. Это справедливо как при росте монокристаллов, так и в случае поликристаллических плёнок.

Свойство	Кристаллографическая плоскость или направление	Относительное значение
Степень эрозии поверхности	При обработке под углом 50° к грани {111}	30
	При обработке под углом 60° к грани {111}	3
Степень окисления поверхности	{111}	1,5
	{110}	0,8
	{100}	0,2

Энергия расслоения	{111}	10,6
	{110}	13,0
	{100}	18,4

Таблица 1.3. Примеры анизотропных свойств алмазных монокристаллов [35, 36].

Особенности процессов формирования алмазных кристаллов определяются как их внутренней структурой, так и условиями, при которых осуществляется их рост. Одним из ключевых факторов является отличие скоростей роста в различных кристаллографических направлениях. Если рассмотреть рост отдельного кристаллита, то можно заметить, что в конечном итоге его поверхность окажется сформированной гранями, растущими наиболее медленно. В свою очередь грани с более высокой скоростью роста будут вырождаться в грани меньшего размера, вершины или рёбра.

Алмазы природного происхождения, как правило, имеют октаэдрическую форму, т.е. ограничены восемью гранями {111}. По причине эрозии или неидеальных условий роста их структура может иметь определённое количество дефектов [37], к которым относятся двойникование, включения примесей, а также сглаживание рёбер и вершин кристаллитов. Кристаллы алмаза, синтезированные искусственно, могут иметь {111}, {100} либо комбинированную огранку. На рис. 1.5 приведены формы алмазных кристаллов в зависимости от процесса их образования.

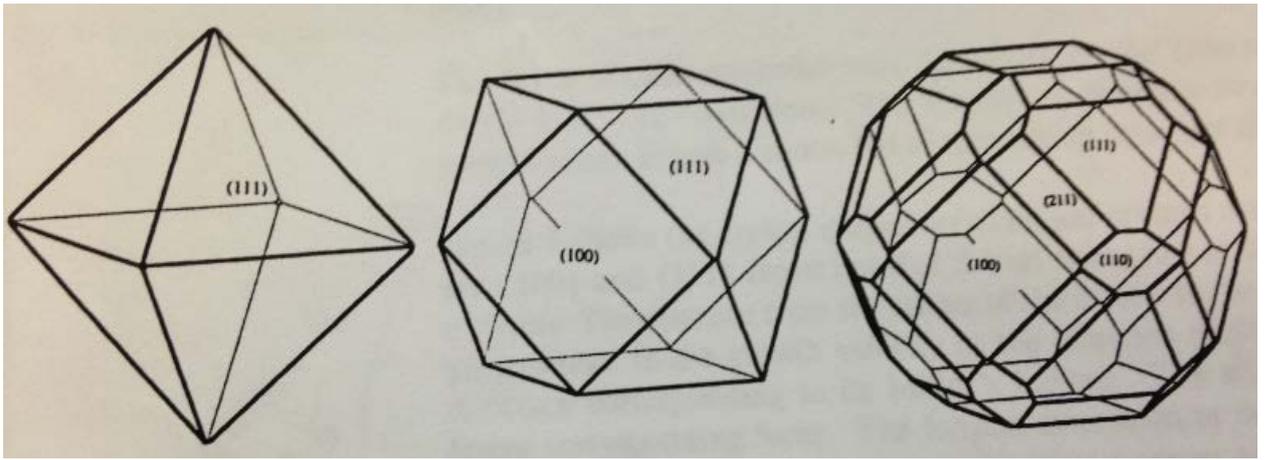


Рисунок 1.5. Формы кристаллов алмаза естественного происхождения (слева), полученных методом ГФХО (в середине) и НРНТ (справа) [2].

Форма кристалла с кубооктаэдрической огранкой может варьироваться в широких пределах и определяется отношением скоростей его роста в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. На рис. 1.6 представлены схематические изображения таких форм в зависимости от величины данного отношения $R = \frac{V_{100}}{V_{111}}$ (чаще используется параметр $\alpha = \sqrt{3}R = \frac{\sqrt{3}V_{100}}{V_{111}}$).

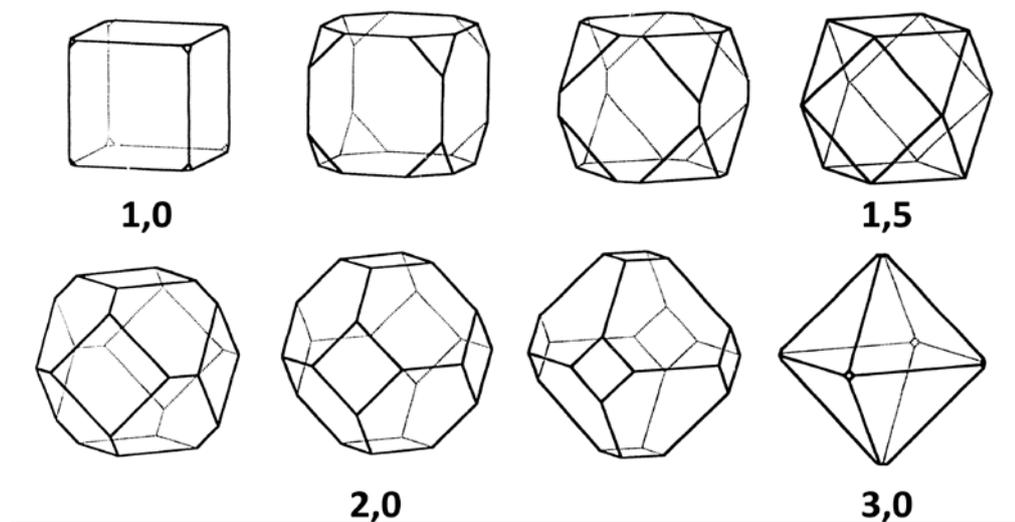


Рисунок 1.6. Схематические изображения форм кристаллов в зависимости от отношения скоростей роста в направлениях $\langle 100 \rangle$ и

$\langle 111 \rangle$. Под некоторыми изображениями указано соответствующее значение параметра $\alpha = \frac{\sqrt{3}V_{100}}{V_{111}} [2]$.

При величине параметра $\alpha \leq 1$ предельной формой является куб, в этом случае максимальной скорости роста соответствует направление $\langle 111 \rangle$. В случае $1 < \alpha < 3$ кристалл имеет форму кубооктаэдра, а при значениях $\alpha \geq 3$ конечной формой кристалла является октаэдр, при этом скорость роста вдоль направления $\langle 100 \rangle$ максимальна [38].

К иным факторам, оказывающим влияние на морфологию и структуру кристаллитов алмаза, относятся двойникование, точечные дефекты, а также различные дефекты упаковки. Ниже эти факторы описаны по отдельности.

Двойникование. Двойникованием называется образование в кристалле областей с закономерно изменённой ориентацией упорядоченной структуры [39]. Такие области, "двойники" первоначального кристалла, могут представлять собой отражения кристаллической структуры относительно плоскости (называемой плоскостью двойникования) или её поворот относительно некоторой кристаллографической оси (называемой осью двойникования) на угол, значение которого фиксировано для кристаллов конкретного вида (рис. 1.7).

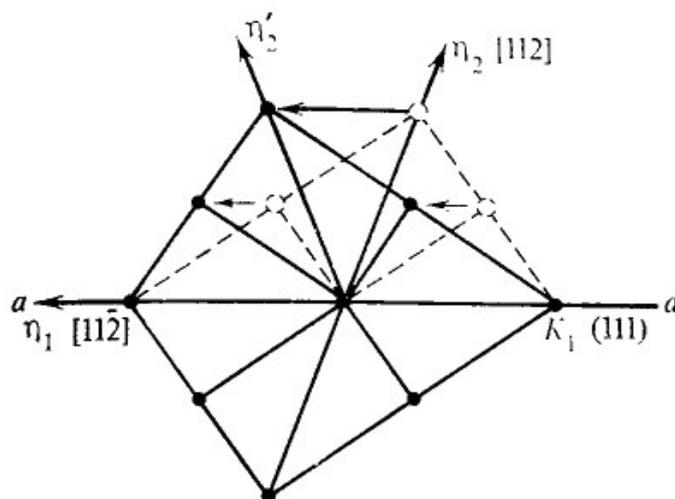


Рисунок 1.7. Схематическое изображение отражения кристаллической решётки относительно плоскости грани $\{111\}$.

Возникновение двойников наиболее вероятно на той грани кристалла, которая является для него плоскостью двойникования. В случае алмаза это плоскость $\{111\}$. Анализ, проведённый на основе геометрических соображений [40, 41], продемонстрировал зависимость процесса двойникования на гранях алмазного кристалла от величины параметра α . В случае $\alpha > 2$ маловероятно двойникование на гранях $\{100\}$, а при $\alpha < 1,5$ – на гранях $\{111\}$. Это объясняется тем обстоятельством, что при соответствующих величинах параметра α рост двойников происходит медленнее роста грани, на которой они возникли, что в конечном итоге ведёт к их зарастанию. В этом случае говорят, что такая грань является стабильной по отношению к двойникованию. Поскольку диапазоны значений α , при которых грани $\{100\}$ и $\{111\}$ стабильны к двойникованию, не пересекаются, крайне тяжело получить кристалл, в котором грани обоих типов были бы свободны от двойников.

Дефекты упаковки. Дефектом упаковки является часть плоскости кристалла, ограниченная дислокациями, в которой нарушен правильный порядок чередования атомарных слоёв. Такие нарушения возникают по

причине наличия "лишнего" слоя или отсутствия одного или нескольких атомарных слоёв, что может быть вызвано такими факторами, как, например, несоответствие постоянных решётки алмаза и материала подложки, наличием вакансий или примесными включениями [42]. Дефекты упаковки граней {111} в алмазном кристалле, как правило, возникают из-за внедрения монослоя атомов лонсдейлита или в результате появления двойника.

Точечные дефекты. Точечными называют стабильные нульмерные дефекты (в отличие от пространственно протяжённых одномерных дислокаций и двумерных дефектов упаковки). На рис. 1.8 приведены примеры типичных точечных дефектов, возникающих в структуре алмаза. К ним относятся вакансии, встраивание дополнительного углеродного атома в решётку кристалла, а также включения атомов, отличающихся от углерода, непосредственно в решётку алмаза (N, B) или в пространство между узлами (H, Si). Многие свойства алмазных кристаллов существенно зависят от наличия точечных дефектов того или иного рода в их структуре.

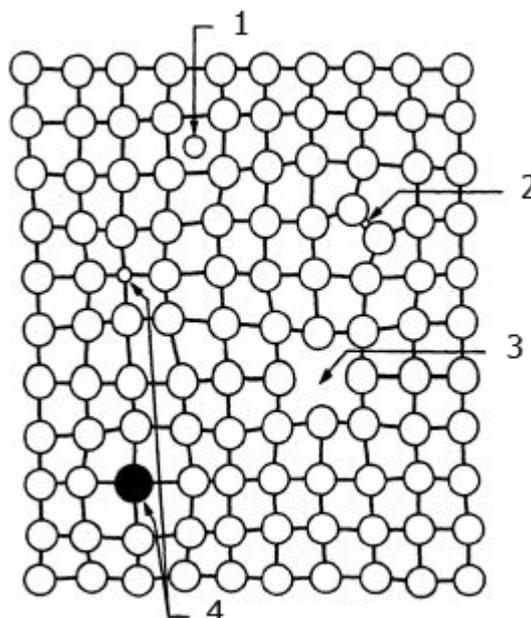


Рисунок 1.8. Схематичное изображение некоторых точечных дефектов кристаллической решётки алмаза: 1 – включение инородного

атома между узлами решётки, 2 – интерстиция решётки, 3 – вакансия, 4 – включение неуглеродного атома непосредственно в кристаллическую решётку [42].

К наиболее часто встречающимся в алмазе примесям относятся азот, водород, бор и кислород. Наличие этих, а также других, менее распространённых примесей, может приводить к появлению у алмаза люминесцентных свойств. Например, перечисленные выше элементы могут образовывать более ста различных центров окраски [43-46]. Основными их разновидностями являются азотные **C-**, **A-**, **V1**-дефекты; **V**-дефект, соответствующий атому бора в позиции замещения; водородные **H**-дефекты. Изображения данных разновидностей дефектов приведены на рис. 1.9. Наибольшее их количество соответствует различным видам азотных дефектов, поскольку атомы азота являются самыми распространёнными примесями как в природных, так и в искусственно получаемых алмазах. В случае искусственного синтеза иногда целенаправленно стараются увеличить содержание азотно-вакансионных и других центров окраски в структуре алмазных кристаллов для придания им особых свойств.

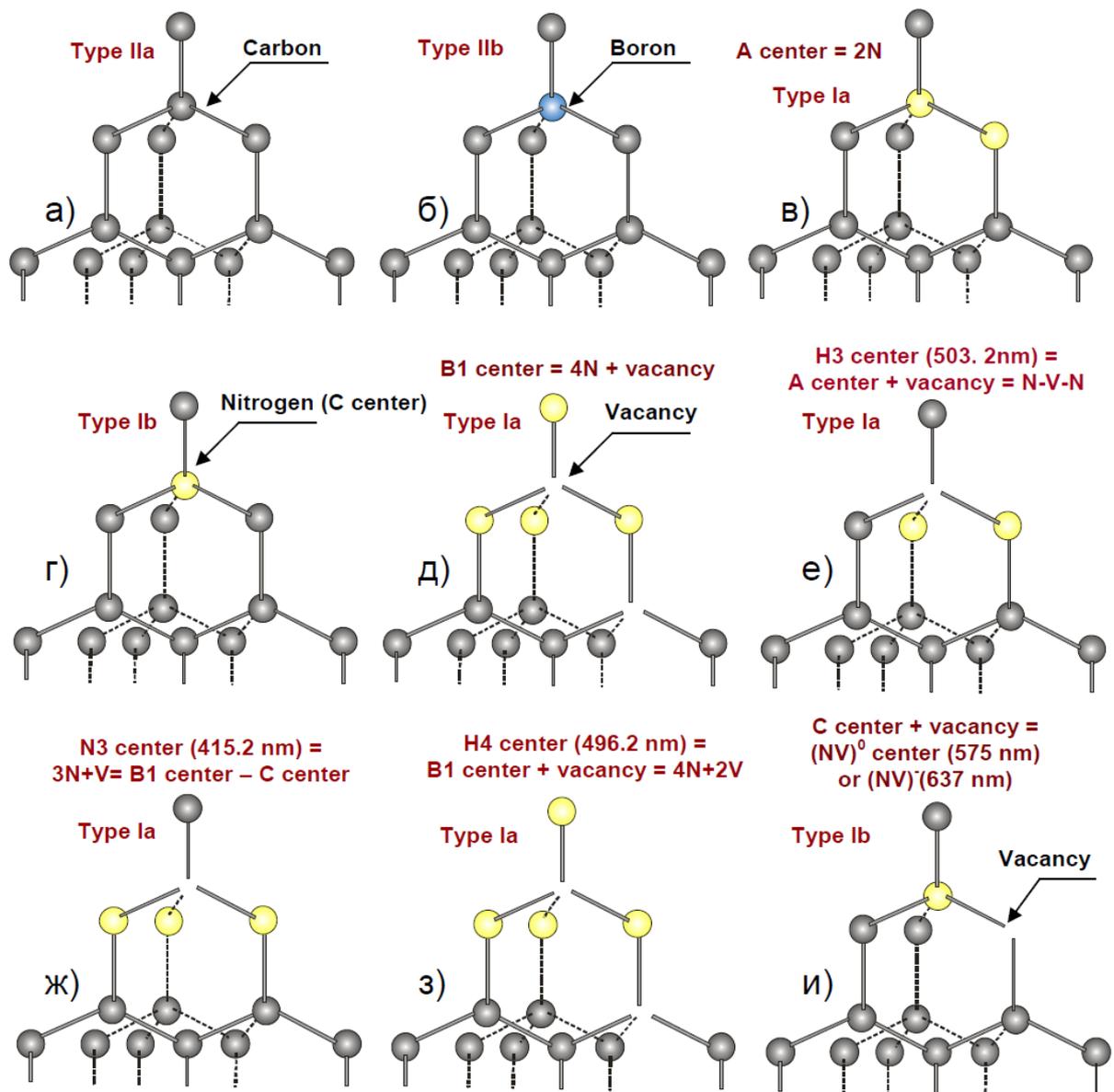


Рисунок 1.9. Структура наиболее распространённых примесных и азотно-вакансионных точечных дефектов в алмазе [47].

Дефект С – примесный дефект кристаллической решётки алмаза, представляющий собой единичный изолированный атом азота в позиции замещения (рис.1.9г). В ИК спектрах данный дефект проявляется в виде полос 1344, 1282-90, 1130 и 1100 см⁻¹. В случае захвата вакансии С-дефектом, образует дефект NV (рис.1.9и). Он может существовать в отрицательно заряженном состоянии NV⁻ (при возбуждении алмаза, содержащего такие

дефекты, возникает люминесценция с бесфононной линией на длине волны 637 нм (1,945 эВ)) либо в нейтральном состоянии NV^0 (наличие таких дефектов проявляется в виде бесфононной линии люминесценции на 575 нм (2,156 эВ)). Зарядовое состояние NV -дефекта зависит от близости донора электронов – одиночного азотного атома (С-дефекта). В отрицательно заряженных NV^- центрах электрон находится вблизи вакансии. Если центр теряет этот электрон, то он превращается в нейтральный NV^0 [48]. Азотно-вакансионные центры характеризуются донорным уровнем с энергией на 1.7 эВ ниже дна зоны проводимости [49].

Дефект А представляет собой два атома азота, расположенных в соседних узлах решётки алмаза (рис.1.9в). В спектрах ИК поглощения дефекты этого типа проявляются в виде полос на 1282 см^{-1} , перегиба при 1332 см^{-1} и менее интенсивных полос 1215 и 1100 см^{-1} .

Дефект В1 соответствует четырём атомам азота в позиции замещения, находящимся в первой координационной сфере относительно вакансии (рис. 1.9д). Дефект проявляет себя в спектрах УФ поглощения в виде двух систем полос, которые принято обозначать как N9 и N10. Система N9 состоит из полос 236 и 234,8 нм, система N10 представляет собой относительно слабые полосы 240 и 248 нм. Данные системы полос заметно проявляются при УФ поглощении только в случае кристаллов с малой концентрацией А-дефектов. В спектрах ИК поглощения **В1**-дефекту соответствует система полос с наиболее интенсивной линией при 1175 см^{-1} , особенностями на 1332 см^{-1} , 1100 см^{-1} , 1010 см^{-1} и плато $1290\text{-}1210\text{ см}^{-1}$.

Н-дефекты. Линии, соответствующие дефектам, связанным с водородом, можно наблюдать в ИК спектре алмаза. Среди них основными являются 3107 см^{-1} и 1405 см^{-1} . Данные линии связывают с модами растяжения (3107 см^{-1}) и изгиба (1405 см^{-1}) колебаний связи **С-Н**.

Дефект В представляет собой одиночный атом бора в позиции замещения (рис.1.9б). Содержащие такой дефект алмазы выделяются в

отдельный тип **Пв**. Кристаллы данного типа имеют полупроводниковые свойства, обусловленные наличием **В**-дефектов. В спектрах поглощения **Пв**-алмазов наблюдаются линии при 2460, 2810 и 2936 см^{-1} , среди которых линия 2810 см^{-1} является наиболее интенсивной. При низких температурах она расщепляется в триплет. Данная группа линий, а также более слабые полосы при 3726 (0,462 эВ) и 4098 см^{-1} (0,508 эВ) соответствуют электронным переходам в атомах бора, содержащихся в структуре решётки алмаза этого типа. Для алмазов природного происхождения их концентрация может достигать $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а для кристаллов, полученных путём искусственного синтеза с целенаправленным легированием бором, возможна концентрация примеси на два порядка больше [50].

Также значительный интерес представляют **SiV** (кремний-вакансионные) дефекты – структуры, состоящие из двух вакансий, замещающих соседние атомы в кристаллической решётке алмаза, и атома кремния, внедрённого в пространстве между ними (рис. 1.10). Кремний-вакансионные дефекты также могут существовать в двух различных зарядовых состояниях: нейтральном **SiV⁰** и отрицательном **SiV⁻**. Нейтральному **SiV⁰** центру соответствует спектр люминесценции с бесфононной линией 945 нм. Отрицательно заряженный **SiV⁻** центр проявляется в спектре люминесценции в виде бесфононной линии на длине волны 737 нм [51]. По причине того, что внедрённый атом кремния расположен между двумя вакансиями и слабо взаимодействует с фононами решётки алмаза, ширина соответствующей **SiV⁻** центру полосы в спектре может составлять около 10 нм при комнатной температуре. Время жизни возбуждённого состояния данного центра составляет 4 нс. Это свойство делает его привлекательным объектом для применения в качестве источника одиночных фотонов.

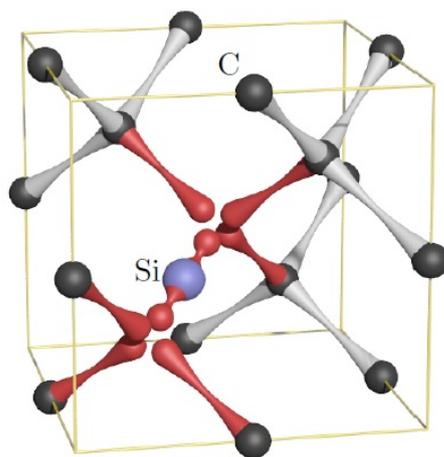


Рисунок 1.10. Структура кремний-вакансионного дефекта в алмазе.

Вакансии, междоузельные включения и их комплексы образуются под влиянием температуры, радиационного облучения или пластических деформаций как в процессе роста кристалла, так и в результате воздействия на сформированную ранее структуру. Точечными собственными дефектами являются изолированные вакансии и собственные изолированные атомы, расположенные в пространстве между узлами кристаллической решётки (собственные интерстиции). Вакансии могут быть электрически нейтральными V^0 либо находиться в отрицательно или положительно заряженном состоянии (V^- или V^+). В спектрах поглощения вакансия в нейтральном состоянии проявляется в виде дублета бесфононных линий 740,9 и 744,4 нм, а для вакансий V^- и V^+ наблюдаются линии 393,6 и 907,2 нм соответственно [52, 53].

Обнаружение и анализ пространственного распределения вакансий в структуре алмазного кристалла является достаточно сложной задачей из-за того, что зачастую они возникают вблизи примесных включений [54], дающих свой собственный сигнал при использовании общепринятых методов спектроскопии. Однако для алмазных материалов, получаемых методом ГФХО, изучение наличия вакансий является важной научной задачей: теоретические расчёты показывают, что присутствие в кристалле

алмаза вакансий с концентрацией более 0,1% термодинамически стабилизирует его структуру по отношению к переходу "алмаз-графит" [55, 56]. Этим обстоятельством, в частности, объясняется возможность роста алмаза в метастабильном состоянии в ходе процесса ГФХО.

Поликристаллы алмаза могут формироваться в ходе естественных процессов в природе, а также в результате НРНТ-синтеза, однако самым эффективным способом их получения является химическое осаждение из газовой фазы: наиболее распространённым видом алмазных плёнок, получаемых при помощи ГФХО, являются поликристаллические. Главное отличие поликристаллического материала от монокристаллического заключается в присутствии межкристаллитных границ в его структуре, что оказывает существенное влияние на его морфологию и свойства. В связи с этим, помимо описанного выше параметра α , определяющего форму отдельного кристаллита, а также прочих аспектов формирования алмазных монокристаллов, следует учитывать взаимное влияние кристаллитов, составляющих плёнку.

Далее изложены наиболее значимые особенности процесса роста поликристаллических алмазных плёнок: наличие выделенных направлений роста кристаллитов, влияние плотности первичных зародышей и вторичная нуклеация.

Конкурентный рост. Формирующие плёнку кристаллиты могут иметь различную степень упорядоченности, определяемую их взаимной ориентацией. Во многих случаях кристаллиты в алмазных плёнках, получаемых методом ГФХО, образуют столбчатую структуру, ориентированную вдоль нормали к подложке (рис. 1.11). Механизм образования такой структуры впервые был рассмотрен А.В. Шубниковым для общего случая роста кристаллов [57], а впоследствии ван дер Дрифтом в работе [58] для случая формирования поликристаллических плёнок при осаждении из газовой фазы.

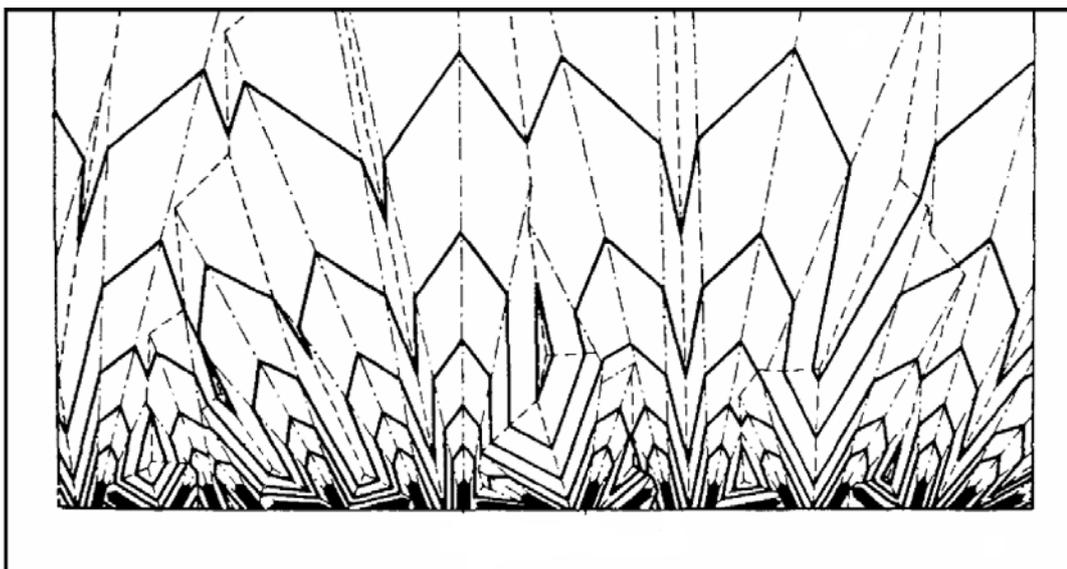


Рисунок 1.11. Иллюстрация процесса конкурентного роста поликристаллической плёнки [58].

Согласно простейшей геометрической модели, получившей название "принцип конкурентного роста", кристаллиты, возникшие из случайно расположенных и ориентированных на подложке зародышей, конкурируют друг с другом в ходе разрастания. В результате геометрического отбора кристаллиты, направление максимальной скорости роста которых перпендикулярно поверхности подложки, вырастают наиболее крупными и препятствуют разрастанию кристаллитов, имеющих иное направление роста.

Плотность центров нуклеации. Другим фактором, играющим роль при формировании поликристаллических плёнок, является плотность первичных зародышей кристаллообразования, т.е. их количество на единицу площади подложки. В случае, если таких центров нуклеации мало, сплошная плёнка может не сформироваться, а полученный в результате осаждения материал будет представлять собой совокупность изолированных кристаллов или небольших поликристаллических агрегатов. При увеличении плотности начальных зародышей перекрытие отдельно растущих кристаллитов и их конкурентное взаимодействие в процессе роста наступает быстрее. Если

количество первичных центров нуклеации достаточно велико, образовавшиеся кристаллиты будут иметь значительную степень дефектности и малый размер из-за многочисленных наложений друг на друга [59].

В случае, если в процессе осаждения происходит преимущественный рост кристаллитов в определённом направлении (например, при изначально закономерной ориентации зародышей или как результат осаждения при условиях, обеспечивающих наиболее значительный рост кристаллитов с определенной ориентацией), возможно формирование плёнок, состоящих из кристаллитов, имеющих схожую ориентацию, размер и морфологию. Плёнки такого типа называются текстурированными.

Нуклеация алмаза и рост плёнок происходят различным образом на подложках различных типов. К наиболее широко используемым для ГФХО материалам подложек относятся кремний, никель, молибден и ряд других. Кремний является наиболее подходящим, поскольку величина его коэффициента теплового расширения близка к таковой для алмаза в отличие от никеля и других перечисленных материалов [60]. Также кремний легкодоступен и поддается механической обработке простыми методами, что даёт возможность изготавливать подложки необходимого размера и формы. Дополнительная обработка подложек алмазным порошком [61] позволяет добиться достаточной плотности центров зародышеобразования. При контакте с воздушной атмосферой на поверхности кремния возникает оксидный слой, в значительной мере препятствующий нуклеации. Данное обстоятельство также делает необходимой предварительную обработку подложек мелкодисперсным алмазным порошком путём механического натирания или ультразвукового воздействия перед их использованием для осаждения алмазных плёнок.

Вторичная нуклеация представляет собой возникновение на поверхности растущего алмазного кристалла случайно ориентированного

вторичного кристаллита, обладающего схожей морфологией. При его последующем разрастании происходит перекрытие решёток первичного и вторичного кристаллитов, приводящее к появлению дефектов упаковки. Интенсивная вторичная нуклеация может оказывать значительное влияние на процесс формирования алмазной плёнки, препятствуя росту составляющих её кристаллитов и, таким образом, ограничивая их размер. В некоторых случаях данный процесс играет решающую роль, определяя предельный размер кристаллитов в растущей плёнке.

1.5. Формирование алмазных плёнок при химическом газофазном осаждении углерода

Ниже будут рассмотрены основные особенности процесса роста алмазных плёнок в ходе плазмохимического осаждения углерода из метан-водородной газовой смеси. Тип и структура получаемого материала зависят от множества аспектов процесса ГФХО. Одними из наиболее важных среди них являются кинетика химических реакций молекул, присутствующих в газовой фазе, и отличия механизмов роста различных граней кристаллитов алмаза.

С практической точки зрения недостаточно анализа только лишь этих особенностей процесса осаждения алмазных плёнок. Для получения тех или иных алмазных материалов с высокой степенью контролируемости необходимо понимать, какое влияние макроскопические условия роста оказывают на структуру и морфологию формирующихся кристаллитов. В случае плазмохимического осаждения из газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, регулируемые параметры являются давление газов в реакционной камере, их относительная концентрация, температура подложки, сила и плотность тока разряда, а также скорость прокачки газов через камеру. На сегодняшний день в литературе имеется большое количество экспериментальных данных о получении алмазных плёнок

различного типа методом ГФХО [31, 62-68], однако зачастую они носят достаточно общий характер, а многие детали процессов формирования алмазных кристаллитов, составляющих плёнки, остаются не до конца выясненными.

Важность анализа кинетики процессов, протекающих в плазме при ГФХО алмазных плёнок, следует из термодинамической неравновесности процесса осаждения. К наиболее существенным можно отнести следующие факторы:

Влияние атомарного водорода на процесс роста алмаза.

Возможность метастабильного формирования поликристаллических алмазных плёнок при плазмохимическом осаждении во многом обуславливается присутствием атомарного водорода в газовой фазе. Графит значительно менее устойчив к воздействию атомарного водорода, чем алмаз. При замещении двух соседних углеродных атомов в структуре алмаза атомами водорода, нарушения sp^3 -гибридизации не происходит, при этом аналогичные изменения в графите влияют на характер связей в кристалле. Также завершение "оборванных" связей углерода на растущей поверхности алмазной плёнки атомами водорода предотвращает образование поперечных связей, приводящих к появлению графитоподобной поверхности. Таким образом, атомы водорода, адсорбированные на поверхности формирующейся алмазной решётки, стабилизируют её и препятствуют переходу метастабильного алмаза в графит.

В случае плазмохимического осаждения с активацией газовой среды разрядом постоянного тока можно считать, что образование атомарного водорода происходит равномерно по всему объёму плазменного столба. Данный процесс является результатом взаимодействия молекул водорода с электронами, обладающими высокой энергией:



Появление атомарного водорода в результате реакции (1) частично компенсируется его рекомбинацией как в самой плазме, так и на различных поверхностях. При стандартных для осаждения углерода условиях скорость реакций рекомбинации является достаточно низкой, благодаря чему атомы водорода успевают диффундировать к подложке, а также к стенкам камеры. Данная реакция может быть записана в следующем виде:

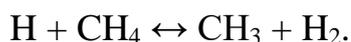


Её скорость существенно зависит от давления, поскольку реакция требует присутствия третьей частицы (обозначенной как М) для отвода выделяющегося тепла. Например, при давлении в камере 2,67 кПа характерное время протекания данной реакции составит порядка 1 секунды [69, 70]. За некоторое время τ атом водорода может диффундировать на расстояние $\sqrt{D\tau}$, где D – коэффициент диффузии. Считая для атомарного водорода $D=0,12 \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ в среде из молекул H_2 и давлении 2,67 кПа, получим, что за 1 секунду атом переместится на 35 см. В типичной системе для плазмохимического осаждения углерода подложка, на которой осуществляется рост материала, находится на расстоянии нескольких см от области образования атомарного водорода. Таким образом, можно с достаточной степенью точности считать, что отдельные атомы в среде из молекулярного водорода свободно перемещаются к подложке без рекомбинации между собой.

С учётом присутствия некоторого количества метана в газовой фазе к реакции (2) следует также добавить реакции



и

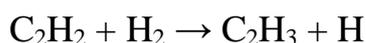


В работе [70] было показано, что при соотношении объёмов $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:200$ характерное время рекомбинации понижается до 50 мс. Но даже в этом случае расстояние диффузии остаётся достаточно большим и составляет 8 см.

Следовательно, при небольших концентрациях метана в газовой смеси рекомбинацией атомарного водорода по-прежнему можно пренебречь. Таким образом, единственными областями, где количество атомов Н уменьшается, являются стенки и поверхности деталей реакционной камеры, а также поверхность растущей плёнки. Измерения концентрации атомов водорода вблизи поверхности алмазной плёнки, проведённые в работе [71], показали, что именно поверхность растущего алмаза адсорбирует атомарный водород.

Диссоциация молекул углеродосодержащего газа. Пороговая энергия диссоциации молекулы метана достаточно высока и составляет 230-243 кДж/моль [72]. По этой причине скорость роста алмазной плёнки без дополнительной активации газовой смеси была бы очень низкой. Расщеплению молекул CH_4 , необходимому для увеличения скорости роста, способствует присутствие водородной плазмы. Из результатов химического анализа следует, что на распределение углеродсодержащих радикалов вида CH_x оказывают влияние только соотношение концентраций $\text{H}:\text{H}_2$ и температура. В составе плазмы при ГФХО процессах в значительном количестве присутствуют только соединения CH_3 и атомарный углерод, в связи с чем считается, что среди различных радикалов вида CH_x именно они могут играть определяющую роль в осаждении углерода в форме алмаза.

Помимо этого, возможен значительный вклад в плазмохимические процессы двухатомного углерода. Распределение частиц, содержащих два углеродных атома (C_2 и C_2H_x) зависит не только от соотношения $\text{H}:\text{H}_2$, поскольку молекулы C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 являются стабильными, а реакции вида



проходят слишком медленно по причине высокой энергии активации. Концентрации частиц C_2H_n , где $n > 2$, достаточно малы из-за их нестабильности при высокой температуре и влияния атомарного водорода.

На данный момент в вопросе о роли различных углеродсодержащих радикалов в формировании алмазного материала в ходе ГФХО отсутствует единая точка зрения. В качестве основных структурных единиц, принимающих участие в процессе роста алмазных кристаллитов, предполагаются C, C₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, CH₃⁺, а также углеводородные молекулы с более сложной структурой, схожей со структурой алмаза. При анализе роли указанных выше соединений следует исходить из того, что частота столкновений предполагаемого структурного элемента с поверхностью растущего алмазного кристаллита должна быть сравнима с интенсивностью внедрения новых углеродных атомов в формирующуюся кристаллическую структуру. При скорости роста алмаза, равной 1 мкм/час, концентрация структурных единиц вблизи поверхности должна быть порядка $\frac{3 \cdot 10^{10}}{\sqrt{n_c}} \text{ см}^{-3}$, где n_c – количество углеродных атомов в рассматриваемой молекуле [73]. Экспериментальные измерения соответствующих концентраций показали, что только соединения CH₄, CH₃ и C₂H₂ в достаточном количестве присутствуют вблизи поверхности алмазной плёнки в процессе её роста. С учётом низкой реакционной способности метана возможными кандидатами могут быть только молекулы CH₃ и C₂H₂. В ряде работ предлагаются модели процесса осаждения алмаза, в которых в качестве структурных единиц выступают соединения CH₃ [74, 75] и C₂H₂ [76] как по отдельности, так и в совокупности [76]. Однако ни один из предполагаемых механизмов роста не может считаться общепризнанным.

Как было сказано выше, грани {100} и {111} являются основными, образующими огранку алмазных кристаллитов, получаемых химическим осаждением из газовой фазы. Отличия в морфологии данных поверхностей и механизмах их роста оказывают существенное влияние на структуру формирующихся кристаллитов. В работах [77-79] приводится стереохимический анализ процессов роста граней указанных типов. Помимо

различий в механизмах присоединения углеродсодержащих частиц к поверхностям этих граней, также отличаются и процессы их травления, т.е. перехода атомов углерода с поверхности кристалла обратно в газовую фазу. Существенные различия в интенсивности данных процессов для граней двух указанных типов обусловлены их структурными особенностями (такими как, например, плотность упаковки атомов) и наличием атомарных ступеней на гранях $\{111\}$ [80-84].

Рост кристалла в ходе газофазного осаждения почти всегда сопровождается появлением различных структурных дефектов. Это происходит по причине метастабильного характера формирования алмаза, а также большого количества различных химических реакций на его поверхности. Основные дефекты, возникающие в структуре алмазного кристалла, были описаны в параграфе 1.4. Среди них наибольшее влияние на процесс формирования и структуру получаемых плёнок оказывает двойникование.

Анализ причин появления двойников на растущей грани $\{111\}$ был проведён в работе [85]. Необходимым этапом формирования нового атомарного слоя на этой грани является возникновение трёхатомного зародыша на её поверхности. С энергетической точки зрения формирование эпитаксиального зародыша эквивалентно появлению аналогичного зародыша, повёрнутого на 180° относительно правильного расположения. В результате разрастания такого зародыша смежные границы двойникового и материнского кристаллитов образуют входящий угол, являющийся благоприятной областью для присоединения углеродных атомов в ходе осаждения [86]. Таким образом, появление двойников на гранях $\{111\}$ играет важную роль в процессе их роста, увеличивая его скорость.

Аналогичный процесс может иметь место и на гранях $\{100\}$ благодаря наличию микроразмерных ступеней роста. Тем не менее, вероятность появления двойника на грани $\{100\}$ значительно меньше, чем для граней

{111}. Это обстоятельство является одной из причин существенно более низкой степени дефектности граней {100} алмазных кристаллитов, составляющих плёнки, получаемые методом ГФХО.

1.6. Структура поликристаллических микро- и нано-алмазных плёнок

Ранее был установлен диапазон параметров, обеспечивающих плазмохимическое осаждение алмаза из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока, в форме (100)-текстурированных поликристаллических плёнок: давление газов в камере 9,5 кПа, концентрация метана от 3% до 5%, температура подложки от 850°C до 1000°C (подробное описание используемой установки дано в параграфе 2.1). Поверхность плёнок данного типа представляет собой множество практически бездефектных квадратных кристаллических граней {100}, окружённых сильно разупорядоченным материалом, а также гранями кристаллитов существенно меньшего размера (рис. 1.12а). Из-за наличия закономерности в ориентации наиболее крупных кристаллитов и ярко выраженной текстуры поверхности плёнки данного типа называют текстурированными [87]. По своему фазовому составу они являются многокомпонентными и, помимо микрокристаллического алмаза, содержат графитные и наноалмазные включения. Графитоподобный материал в сильно разупорядоченной (сажеподобной) форме может присутствовать на границах составляющих плёнки кристаллитов, либо образовывать наночешуйки (нанофлейки) на поверхности. Наноалмаз в виде шарообразных структур (глобул) также может присутствовать как на поверхности плёнки, так и в пространстве между алмазными кристаллитами микронного размера.

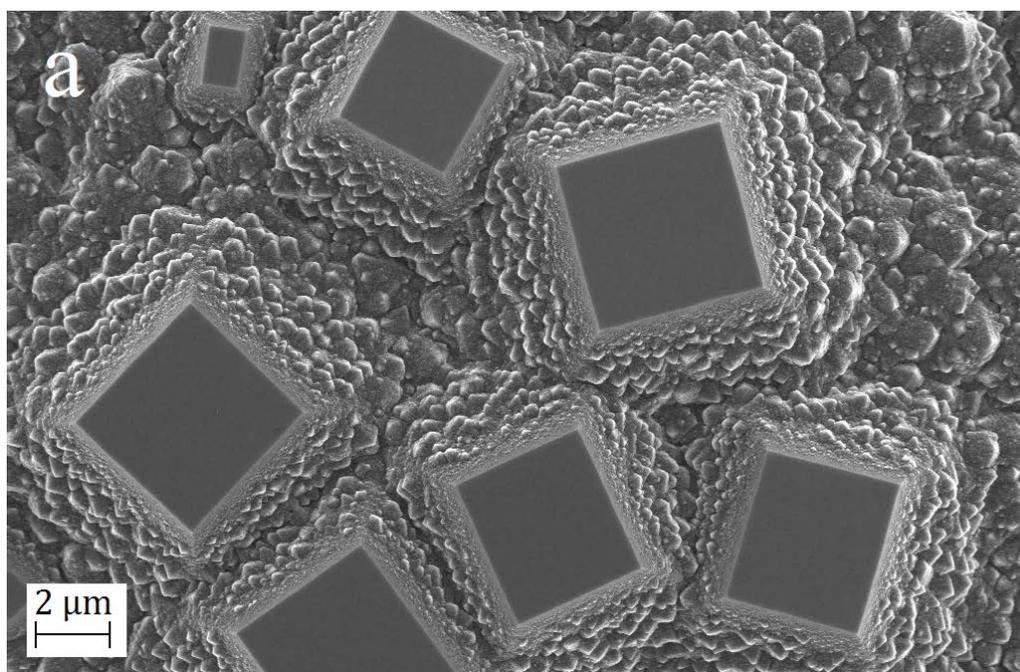
Процесс формирования текстурированных плёнок начинается с разрастания случайным образом расположенных и ориентированных на подложке первичных зародышей, а возникающая в ходе роста упорядоченность в ориентации алмазных кристаллитов является результатом

геометрического отбора, механизм которого был описан в параграфе 1.4. Благодаря высокой плотности центров нуклеации, достигаемой при помощи предварительной обработки подложек, перекрытие кристаллитов с направлением роста, существенно отличающимся от нормали к подложке, происходит уже на начальных этапах процесса. В результате плёнка оказывается состоящей из кристаллитов с практически одинаковой ориентацией и размером. Перечисленные выше условия газофазного осаждения обеспечивают при росте алмазной плёнки величину параметра α в диапазоне от 2 до 3. В этом случае базовой формой кристаллитов является кубооктаэдр, имеющий грани как $\{100\}$, так и $\{111\}$. Наличие на поверхности плёнок граней $\{100\}$, не вырожденных в вершины, говорит о том, что скорость роста граней $\{111\}$ выше скорости роста граней $\{100\}$. При таких параметрах осаждения сектора роста граней $\{100\}$ формируются практически бездефектными, поскольку они слабо подвержены процессам травления со стороны газовой среды, а также стабильны по отношению к двойникованию. В то же время фронт роста граней $\{111\}$ активно разрушается по причине травления, двойникования и вторичной нуклеации. В результате область роста граней этого типа оказывается сформирована значительно более дефектным материалом.

При взаимодействии алмазного материала с кислородом окисление его дефектных областей происходит при более низкой температуре, чем бездефектных. При нагреве текстурированной плёнки в воздушной атмосфере до температуры 600-650°C за счёт образования газообразных оксидов происходит преимущественное вытравливание граней $\{111\}$ составляющих её кристаллитов, а также другого сильнодефектного и неалмазного углеродного материала. Материал, получаемый в результате процедуры термического окисления при указанных условиях, представляет собой множество иглоподобных алмазных кристаллитов пирамидальной формы, ориентированных перпендикулярно подложке (рис. 1.12б). Эти

кристаллиты слабо связаны с подложкой, что даёт возможность индивидуально отделять их и манипулировать тем или иным образом. Радиус кривизны у вершины пирамидальных кристаллитов составляет несколько нанометров. Такие алмазные иглы представляют значительный интерес для многих областей науки и технологий, таких как, например, атомно-силовая микроскопия [88], нанолитография [89, 90] и оптоэлектроника [91, 92].

Перечисленные результаты изучения текстурированных поликристаллических алмазных плёнок были получены в ходе исследований, выполнявшихся, в том числе, и при непосредственном участии автора данной работы ([A1] – см. список публикаций в конце диссертации).



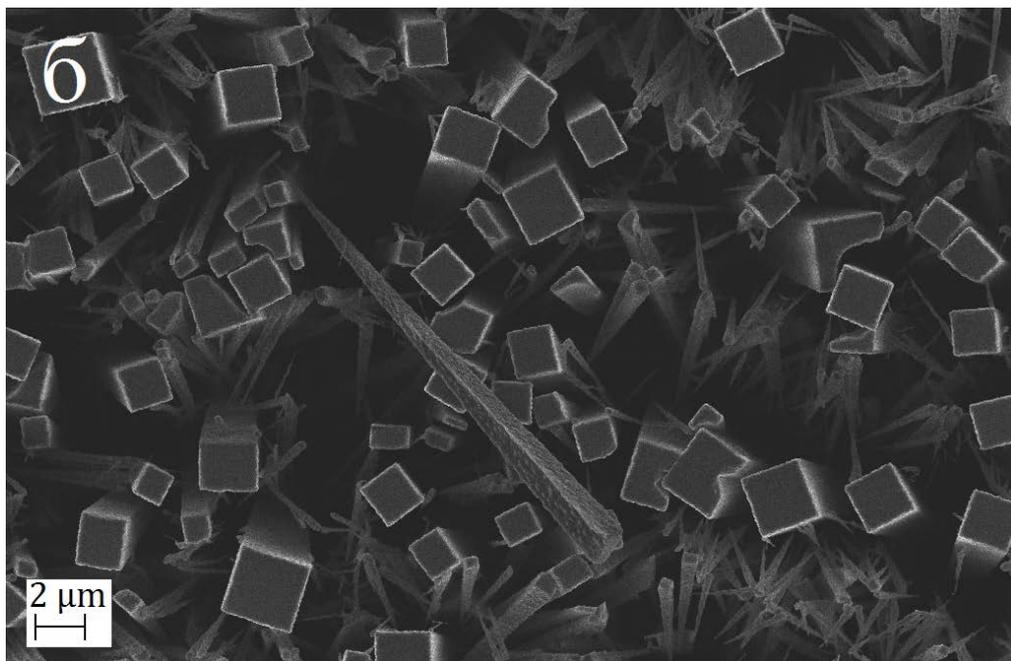


Рисунок 1.12. РЭМ изображения а) поверхности типичной (100)-текстурированной поликристаллической алмазной плёнки [A1]; б) пирамидальных алмазных кристаллитов (вид сверху), полученных путём селективного окисления плёнки при 650 °С.

При повышении концентрации метана до 6-7% и понижении температуры подложки до 800-850°C происходит формирование углеродной плёнки в виде наноалмаза [93]. Плёнки данного типа представляют собой совокупность множества глобул размером до нескольких микрометров. В зависимости от длительности процесса роста глобулы могут формировать сплошную плёнку, взаимно перекрываясь (рис. 1.13а), или образовывать отдельные структуры, а также конгломераты из нескольких глобул (рис. 1.13б). Внутренняя структура таких глобул сформирована алмазными кристаллитами нитевидной формы, пространство между которыми заполнено наноразмерными частицами алмаза и разупорядоченным неалмазным углеродом (рис. 1.13в). Такая структура является результатом вырождения граней {100} в вершины, т.е. высокой скорости их роста по сравнению с гранями {111}, что соответствует величине параметра α , близкой к 3.

Процессы вторичной нуклеации на гранях $\{111\}$ и возникающие в результате многочисленные дефекты препятствуют росту формирующихся кристаллитов, в результате чего они имеют малый размер и филаментарную дендритоподобную структуру.

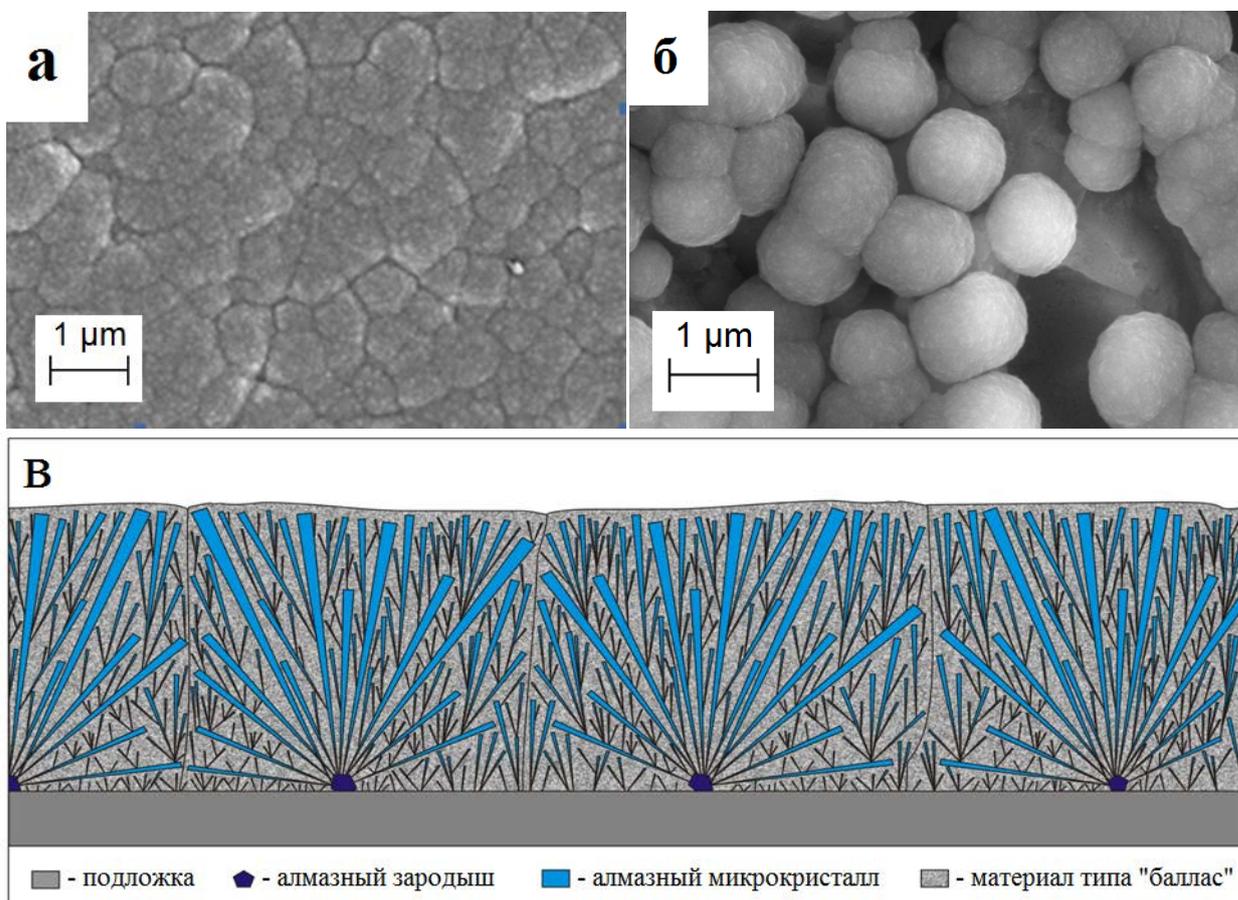


Рисунок 1.13. а,б) РЭМ изображения наноалмазных плёнок, различающихся продолжительностью роста. в) Схематическое изображение структуры наноалмазных плёнок [93].

Проведённый анализ литературы демонстрирует наличие обширных сведений о структуре и основных закономерностях процессов формирования поликристаллических алмазных плёнок и составляющих их отдельных кристаллитов. Для получения различных алмазных кристаллов с высокой степенью контролируемости их формы и структуры необходимо дальнейшее

детальное изучение процессов их роста и систематический анализ связи их структурных особенностей с регулируемыми условиями осаждения. Таким образом, исследование процессов формирования и структурно-морфологических особенностей поликристаллических алмазных плёнок, получаемых методом химического газофазного осаждения, и входящих в их состав микрометровых кристаллитов алмаза игольчатой формы является актуальной задачей с точки зрения понимания научных основ соответствующих механизмов получения и практического применения этих материалов.

Глава 2. Экспериментальные методики

2.1. Плазмохимическое осаждение алмазных плёнок

В данной работе для получения алмазных плёнок была использована методика химического газофазного осаждения углерода из смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. По сравнению с другими способами активации газовой фазы данный метод отличается более простой конструкцией установок, дешевизной и возможностью независимо варьировать большое количество параметров процесса осаждения. Схема установки представлена на рис. 2.1.

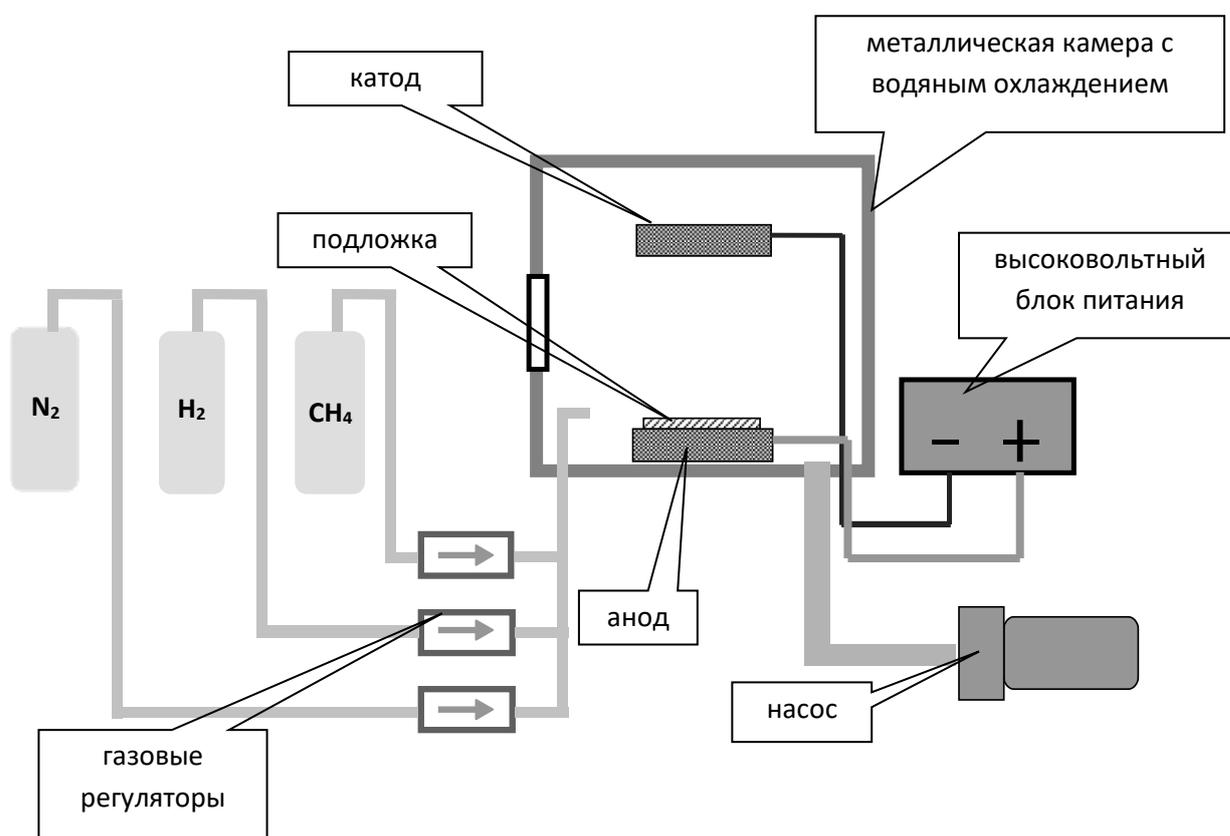


Рисунок 2.1. Схема установки для плазмохимического осаждения углеродных плёнок.

Установка состоит из герметичной металлической камеры с водяным охлаждением стенок, вакуумного поста и системы регуляторов, контролирующей подачу необходимых компонентов газовой смеси. Внутри реакционной камеры расположены два электрода, разделённые промежутком в 50 мм. С помощью блока питания создаётся разность потенциалов между электродами, необходимая для возникновения тлеющего разряда с заданной силой тока. Измерительная аппаратура позволяет контролировать такие параметры как напряжение и сила тока разряда, давление внутри камеры и скорость прокачки газов. Система управления, написанная с использованием языка программирования LabView National, представляет собой набор индикаторов и контроллеров с интуитивно понятными пиктограммами. Работа установки осуществлялась в автоматизированном режиме, при котором оператор может в реальном времени воздействовать на процесс осаждения, создавая необходимые условия для роста углеродных плёнок.

Для осаждения алмазных плёнок на нижний электрод (анод) помещался подложкодержатель с подложкой, после чего камера закрывалась и откачивалась при помощи форвакуумного насоса. Затем в камеру подавался водород, а по прошествии некоторого времени – метан. По достижении необходимого давления газов в камере к электродам прикладывалось напряжение, приводившее к возникновению тлеющего разряда. В результате химических реакций на подложке с участием углеродсодержащих радикалов, возникших при активации газовой фазы, происходило формирование алмазного материала. Система подачи газов позволяла поддерживать постоянное давление газовой смеси в камере при её непрерывной прокачке со скоростью до 20 л/час.

В качестве подложек были использованы кремниевые пластины размером 20мм×20мм×500мкм с ориентацией поверхности (001). В соответствии с литературными [2] и полученными ранее экспериментальными данными, подложки подвергались предварительной

обработке в спиртовой суспензии алмазного порошка с размером частиц 1-2 мкм при помощи ультразвуковой ванны с возможностью регулирования мощности. Такая обработка необходима для удаления слоя оксида с поверхности и увеличения интенсивности нуклеации на начальной стадии процесса роста, что обеспечивает более быстрое и однородное формирование алмазных плёнок в ходе осаждения. Обработка подложек производилась непосредственно перед проведением процессов ГФХО для минимизации эффектов последующего контакта с воздушной атмосферой до помещения подложек в камеру.

Основными параметрами, оказывающими влияние на процесс плазмохимического осаждения углерода, являются давление, концентрация метана и примесных газов в реакционной камере, сила тока разряда и конфигурация подложкодержателя, непосредственно влияющая на температуру подложки. Варьирование этих параметров в широком диапазоне позволяет получать на данной установке углеродные плёнки различного типа от нано- и микро-кристаллического алмаза до графита. Наиболее существенное влияние на фазовый состав и структуру формирующегося материала оказывают температура в зоне конденсации (т.е. на подложке) и соотношение концентраций газов в смеси.

Осаждение поликристаллических алмазных плёнок, изучавшихся в данной работе, осуществлялось в следующей области параметров: давление газовой смеси 9,5 кПа; концентрация метана от 3% до 5%; сила тока разряда в диапазоне от 6,5 до 9,5 А; поток газовой смеси 15-20 л/час. В некоторых экспериментах в газовую смесь дополнительно вводился азот с концентрацией около 1%. При указанных условиях и различных конфигурациях подложкодержателя температура подложки, для определения которой использовался оптический пирометр, варьировалась в диапазоне от 850 до 1100°C.

2.2. Методы исследования морфологии и структуры полученных материалов

2.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Эффективным и широко используемым методом изучения фазового состава углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). В его основе лежит эффект неупругого взаимодействия падающего излучения с фононами кристаллической решётки изучаемого материала. В результате такого взаимодействия спектр рассеянного света, помимо частоты несмещённой линии возбуждающего излучения, будет содержать комбинацию данной частоты с частотами фононов исследуемого вещества [94]. Положения линий КРС специфичны для различных материалов и определяются их структурными характеристиками и составом. Ширина линий может различаться в зависимости от степени разупорядоченности кристаллической структуры исследуемого объекта. Изменение положения линий КРС-спектра возможно под влиянием температуры, а также из-за наличия внутренних напряжений в образце. Спектр комбинационного рассеяния несёт подробную информацию о частотах колебаний кристаллической решётки, что позволяет определить состав изучаемого материала. Для использования данного метода предварительная подготовка образцов не требуется, а для проведения исследований достаточно такой мощности излучения, при которой не происходит разрушения углеродных плёнок. В данной работе снятие КРС-спектров производилось для отдельных образцов с целью уточнения их фазового состава, а для их интерпретации использовались данные из литературы и результаты проведённых ранее КРС-исследований углеродных материалов, полученных на описанной в параграфе 2.1 ГФХО-установке [95].

КРС-измерения производились с использованием спектрометра Ramanor U1000 (Jobin Yvon). Данный спектрометр снабжён оптическим микроскопом с возможностью увеличения до 100 раз, а также видеокамерой,

выводящей изображение исследуемого участка поверхности образца в режиме реального времени. Программное обеспечение спектрометра даёт возможность в автоматическом режиме записывать спектры и проводить анализ полученных данных. Источником возбуждающего излучения с длиной волны 514,5 нм являлся аргоновый лазер Stabilite 2017 (Spectra-Physics), мощность которого составляла 300 мВт. Спектрометр содержит двойной монохроматор с фокусным расстоянием 1 метр, а его дисперсия составляет $9,2 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ для длины волны 514,5 нм. В конструкции прибора имеется 4 регулируемые щели, 4 главных зеркала, две дифракционные решётки с 1800 штрихов/мм, играющие роль диспергирующих элементов, а также промежуточное согласующее зеркало. Монохроматор обеспечивает предельное разрешение $0,15 \text{ см}^{-1}$ и подавляет возбуждающую линию в 10^{-14} раз на 20 см^{-1} . Минимально возможный размер пучка лазерного излучения, фокусируемого на поверхности изучаемого образца, составлял 1 мкм.

Различные углеродные материалы в соответствии с характерными для них линиями КРС можно разделить на следующие группы: алмаз, высокоупорядоченный графит, наноалмаз и сажеподобный углерод. КРС-спектры углеродных плёнок, не содержащих примеси в значительном количестве, могут представлять собой линии при 1140, 1333, 1350, 1470 и 1580 см^{-1} в зависимости от их фазового состава. В спектре алмаза наблюдается один узкий пик при 1333 см^{-1} шириной $1,5\text{-}2 \text{ см}^{-1}$ (в случае кристаллов с высокой степенью структурного совершенства). КРС-спектр графита представляет собой две линии при 1580 см^{-1} (G-линия) и 1350 см^{-1} (D-линия). G-линия (от слова "Graphite") соответствует колебаниям углеродных атомов во взаимно противоположных направлениях в плоскости одного атомарного слоя в графите. D-линия (от слова "Defects" или "Disordered") наблюдается в КРС-спектре при наличии большого количества структурных дефектов. Отношение интенсивностей данных линий служит критерием совершенства структуры исследуемого графитного материала [96]. В сильно

разупорядоченном (сажеподобном) материале обе этих линии существенно уширяются, а их интенсивность понижается. В спектрах наноалмазных плёнок в той или иной степени присутствуют все указанные выше линии, что говорит о наличии большого количества неалмазных включений в их структуре. Линии при 1140 см^{-1} и 1470 см^{-1} приписываются наличию углерода в виде цепочек атомов со структурой, аналогичной транс-полиацетилену, которые могут присутствовать на межкристаллитных границах и поверхности отдельных наноалмазных глобул [97, 98]. При уменьшении характерного размера кристаллитов до нескольких нанометров относительное количество таких соединений увеличивается, что приводит к появлению соответствующих им линий в спектрах КРС.

2.2.2. Технология селективного окисления

При нагревании до относительно высокой температуры углерод вступает в реакцию с кислородом с образованием газообразных оксидов: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$. Главными факторами, влияющими на протекание реакции окисления, являются удельная поверхность и степень структурного упорядочения исследуемого материала. Скорость реакции окисления также зависит от типа межатомных связей в материале (графитоподобные или алмазоподобные связи). Ранее были получены данные по термогравиметрии углеродных плёнок и определены средние температуры начала окисления различных углеродных фракций [87].

Одной из главных методик при исследовании структуры алмазных плёнок и составляющих их кристаллитов в данной работе являлось разделение компонент полученных плёнок и их отдельное изучение посредством метода селективного окисления. Суть этого метода состоит в подборе такого значения температуры окисления образцов, при котором происходит удаление (травление) одной или нескольких фаз (наноалмазной и графитной) из состава плёнки, но при этом не происходит окисления

остальных (микроалмазной). В результате сохранившиеся компоненты плёнки становятся доступными для дальнейшего отдельного изучения. Селективное окисление также даёт возможность установить некоторые структурные особенности составляющего плёнку микрокристаллического алмаза благодаря отличиям в протекании реакции окисления для различных частей кристаллитов в зависимости от степени их дефектности.

Для проведения процессов селективного окисления использовалась трубчатая печь ПТК-1,2-40 производства НПО "Теплоприбор". При этом держатель для образцов имел в своей конструкции термопару, что позволяло измерять температуру непосредственно вблизи образца. Схема печи приведена на рис. 2.2.

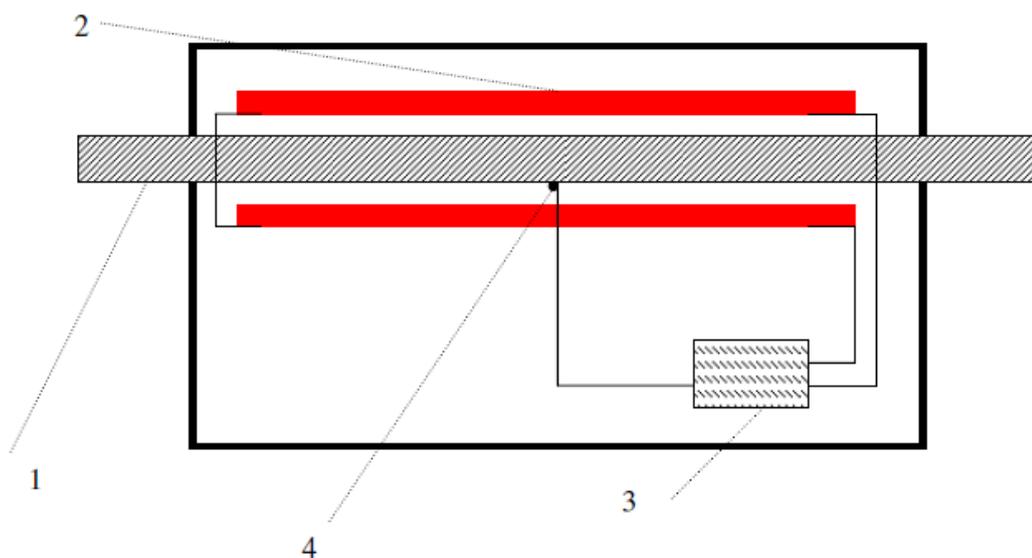


Рисунок 2.2. Конструкция печи ПТК-1,2-40. (1) – кварцевая трубка, (2) – нагревательные стержни (SiC), (3) – панель управления, (4) – датчик термопары.

2.2.3. Электронная и оптическая микроскопия

Для изучения структуры и морфологии алмазных материалов в настоящей работе использовались оптическая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия.

Оптическая микроскопия применялась с целью первичной оценки морфологии полученных алмазных плёнок. Для этого использовался оптический микроскоп Zeiss AxioPlan 80. Пределы разрешения данного микроскопа составляют 400-500 нм. Микроскоп имеет встроенную видеокамеру с ПЗС матрицей, позволяющую получать цифровые изображения исследуемого образца.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) даёт возможность установить детали морфологии и структуры изучаемых материалов с намного более высоким разрешением, чем позволяет оптический микроскоп. Данная методика основана на явлении испускания вторичных электронов из исследуемого образца в результате воздействия электронов зондирующего пучка. При изучении углеродных материалов и алмазных плёнок в частности РЭМ является наиболее эффективным способом получения данных об их структуре и морфологии поверхности. Однако диэлектрические свойства алмаза в ряде случаев приводят к его электростатическому заряджению, что может затруднять использование РЭМ.

Для исследований методом РЭМ в данной работе использовались два электронных микроскопа: JSM-7001F фирмы JEOL и LEO 15500 фирмы Zeiss. Первый из них снабжён термоэмиссионным катодом в качестве источника зондирующего пучка электронов и работает с ускоряющим напряжением от 0.5 до 30 кВ. Предельное разрешение данного микроскопа составляет 1.2 нм (в случае ускоряющего напряжения 30 кВ), максимально возможное увеличение – $6 \cdot 10^5$ раз. Исследования с помощью данного прибора проводились в Физическом институте имени П.Н.Лебедева РАН. Микроскоп LEO 15500, исследования на котором

проводились на Факультете физики и математики Университета Восточной Финляндии (г.Йоенсуу, Финляндия), обладает аналогичными характеристиками. Исследования на обоих приборах проводились совместно с С.А. Малыхиним.

Другой возможностью изучения структуры алмазных материалов является анализ электронов зондирующего пучка просвечивающего микроскопа (ПЭМ), прошедших через исследуемый образец, что позволяет получать его микроскопические изображения и электронограммы. Просвечивающая электронная микроскопия обладает большим разрешением, чем РЭМ, и является информативным методом изучения углеродных материалов. Такие исследования проводились с помощью прибора TITAN 80-300 производства FEI совместно с А.С. Ореховым в НИЦ «Курчатовский институт» и на аналогичном микроскопе в исследовательском центре CIC NanoGUNE (г.Сан Себастьян, Испания) при сотрудничестве с А.Л. Чувилиным.

2.2.4. Спектроскопия фото- и катодо-люминесценции

Среди точечных структурных дефектов, подробно описанных в параграфе 1.4, наибольший интерес (в связи с перспективами практического использования содержащих их алмазных материалов) представляют примесно-вакансионные NV и SiV центры. Наличие у данных дефектов люминесцентных свойств позволяет получить сведения об их наличии и пространственном распределении в структуре исследуемого алмазного кристаллита при помощи снятия спектров люминесценции для различных его частей.

Люминесценция – свечение, возникающее в результате рекомбинации электронных возбуждений, сопровождающих поглощение энергии в веществе. Длина волны люминесцентного излучения может находиться как в видимом диапазоне, так и в инфракрасном, ультрафиолетовом или

рентгеновском диапазоне. В зависимости от способа передачи энергии исследуемому материалу и причин первоначального перехода его атомов в возбуждённое состояние люминесценцию разделяют на фотолюминесценцию (свечение под влиянием света), катодолюминесценцию (свечение в результате облучения быстрыми электронами) и ряд других типов. Фотолюминесценцию делят на флуоресценцию и фосфоресценцию в зависимости от времени существования возбуждённого состояния. Для флуоресценции это время составляет 10^{-9} - 10^{-6} сек, а для фосфоресценции – 10^{-3} -10 сек.

Поскольку характерные времена жизни возбуждённых состояний указанных центров окраски в алмазе соответствуют флуоресценции, для детектирования их излучения в данной работе был использован флуориметр – многофункциональный прибор Ntegra Spectra фирмы NT-MDT. Данный прибор даёт возможность записывать спектры фотолюминесценции в результате возбуждения светом диодного лазера с длиной волны 473 нм, сфокусированным в пятно размером менее 1 мкм. Перемещая образец относительно пятна лазерного излучения, можно получить пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции по всей его поверхности. При снятии спектров применялось две конфигурации спектрометра: с решёткой 150 штрихов/мм, дающей возможность регистрации в диапазоне от 550 до 810 нм, и с решёткой 600 штрихов/мм. Обработка изображений проводилась с использованием программного обеспечения Nova Rx (NT-MDT). Исследования на данном приборе проводились в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН совместно с Е.А. Образцовой.

Для исследования катодолюминесцентных свойств использовался электронный микроскоп Quanta 200 производства FEI, снабжённый приставкой ChromaCL фирмы Gatan. Ускоряющее напряжение при измерениях составляло 30 кВ. С использованием монохроматора OceanOptics USB 4000 и многоканального детектора с CCD матрицей, входящих в состав

приставки ChromaCL, производилась интегральная регистрация спектра катодолюминесценции со всей поверхности исследуемого кристаллита. Помимо этого, была использована система регистрации с фотоэлектронным умножителем и оптическими фильтрами с целью получения данных о пространственном распределении интенсивности катодолюминесценции в трёх различных диапазонах длин волн: 400-520 нм, 540-660 нм, и 680-800 нм. Данные исследования проводились в ЦКП Московского физико-технического института при сотрудничестве с Е.В. Коростылёвым.

Все описанные выше измерения проводились при комнатной температуре.

Глава 3. Изучение процессов формирования текстурированных поликристаллических плёнок

3.1. Особенности морфологии пирамидальных алмазных кристаллитов

Эффективное практическое применение алмазных кристаллитов игольчатой формы, технология получения которых была описана в параграфе 1.6, налагает определённые требования на процесс их формирования. Во многих случаях (например, при изготовлении зондов для АСМ или в квантовооптических приложениях) такие структуры требуются в виде одиночных кристаллов высокого качества с малым углом при вершине и, соответственно, малым поперечным сечением, но одновременно с этим достаточно большого продольного размера. Необходимые размеры могут быть получены за счёт увеличения длительности процесса осаждения. Однако длительное время роста алмазных плёнок приводит к увеличению поперечного размера пирамидальных кристаллитов, в результате чего может произойти их взаимное наложение и нарушение их структуры. Это делает необходимым, во-первых, ограничение плотности первичной нуклеации, чего можно добиться, варьируя процедуру предварительной подготовки подложек, во-вторых, уменьшение среднего поперечного размера кристаллитов, т.е. получение текстурированных плёнок, сформированных пирамидальными кристаллитами с малым углом при вершине.

Из геометрического анализа следует, что угол при вершине игольчатых кристаллитов напрямую зависит от отношения скоростей их роста в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, т.е. от величины параметра α , и связан с ним следующим образом (в данной формуле α лежит в диапазоне от 2 до 3):

$$\beta = 2 \arctg \left(\frac{1}{2 \cos 30^\circ \cos 35^\circ \left(1 + \frac{2\alpha - 3}{3 - \alpha} \right)} \right) = 2 \arctg \left(\frac{\sqrt{2}(3 - \alpha)}{2\alpha} \right)$$

Данный параметр не поддаётся прямому контролю и косвенно зависит от регулируемых макроскопических условий роста алмазной плёнки. В связи с указанными выше обстоятельствами установление зависимости величины α от параметров осаждения являлось актуальной задачей. Проведённые ранее экспериментальные исследования показали, что варьирование концентрации метана в первую очередь оказывает влияние на степень дефектности формирующей плёнку алмазных кристаллитов и долю неалмазного материала в её составе, незначительно при этом изменяя величину параметра α . Так, например, плёнки, полученные при концентрации метана 3,5% и температуре 900°C и выше, оказывались почти полностью сформированы алмазным материалом с высокой плотностью расположения кристаллитов, накладывающихся друг на друга на поверхности плёнки. Также необходимо отметить, что обновление состава газовой смеси в реакционной камере при изменении интенсивностей газовых потоков происходит достаточно медленно (среднее время около 30 минут), что делает невозможным быстрое контролируемое изменение величины параметра α путём варьирования относительной концентрации газов.

В связи с описанными обстоятельствами большой интерес представляло установление связи параметра α с температурой подложки при осаждении алмазной плёнки. Варьирование температуры в ходе ГФХО процесса возможно изменением силы тока разряда, а также путём изменения площади и конфигурации кремниевых подкладок, разделяющих подложкодержатель и нижний электрод, что оказывает непосредственное влияние на интенсивность отвода тепла с подложкодержателя. Величина силы тока разряда существенно влияет на степень активации газовой фазы и процесс роста углеродного материала, что при варьировании этого параметра делает неочевидной корреляцию структуры полученного материала с температурой в зоне конденсации. Изменение геометрии расположения подложки на подложкодержателе (например, при ориентации под углом к его

плоскости) по сравнению со стандартной также могло бы оказать влияние на плотность тока и плазмохимические процессы в непосредственной близости к растущей плёнке. В связи с этим был проведён эксперимент по осаждению алмазной плёнки, в котором площадь разделяющих подкладок с одной стороны подложкодержателя значительно превышала их площадь с противоположной стороны. Такая конфигурация обеспечивала неодинаковый теплоотвод для различных областей подложки, что позволило в рамках одного процесса осаждения и при единстве всех прочих параметров получить плёнку, рост различных частей которой происходил при различной температуре, изменявшейся монотонно от одного края к другому (температура всех областей определялась с использованием оптического пирометра). В данном процессе концентрация метана была повышена до 4,5%, что способствовало увеличению относительного количества неалмазного материала в составе плёнки и менее интенсивной нуклеации, т.е. более разреженному расположению алмазных кристаллитов. Давление в камере составляло 9,5 кПа, сила тока разряда – 7,0 А. В целом условия осаждения не выходили за рамки установленной ранее области параметров, обеспечивающей формирование (100)-текстурированной микроалмазной плёнки. Длительность процесса составляла 6 часов.

В результате указанного процесса роста сформировалась поликристаллическая плёнка, морфология поверхности которой изменяется вдоль направления, соответствующего градиенту температуры в ходе осаждения. РЭМ изображения четырёх различных участков данного образца приведены на рис. 3.1.

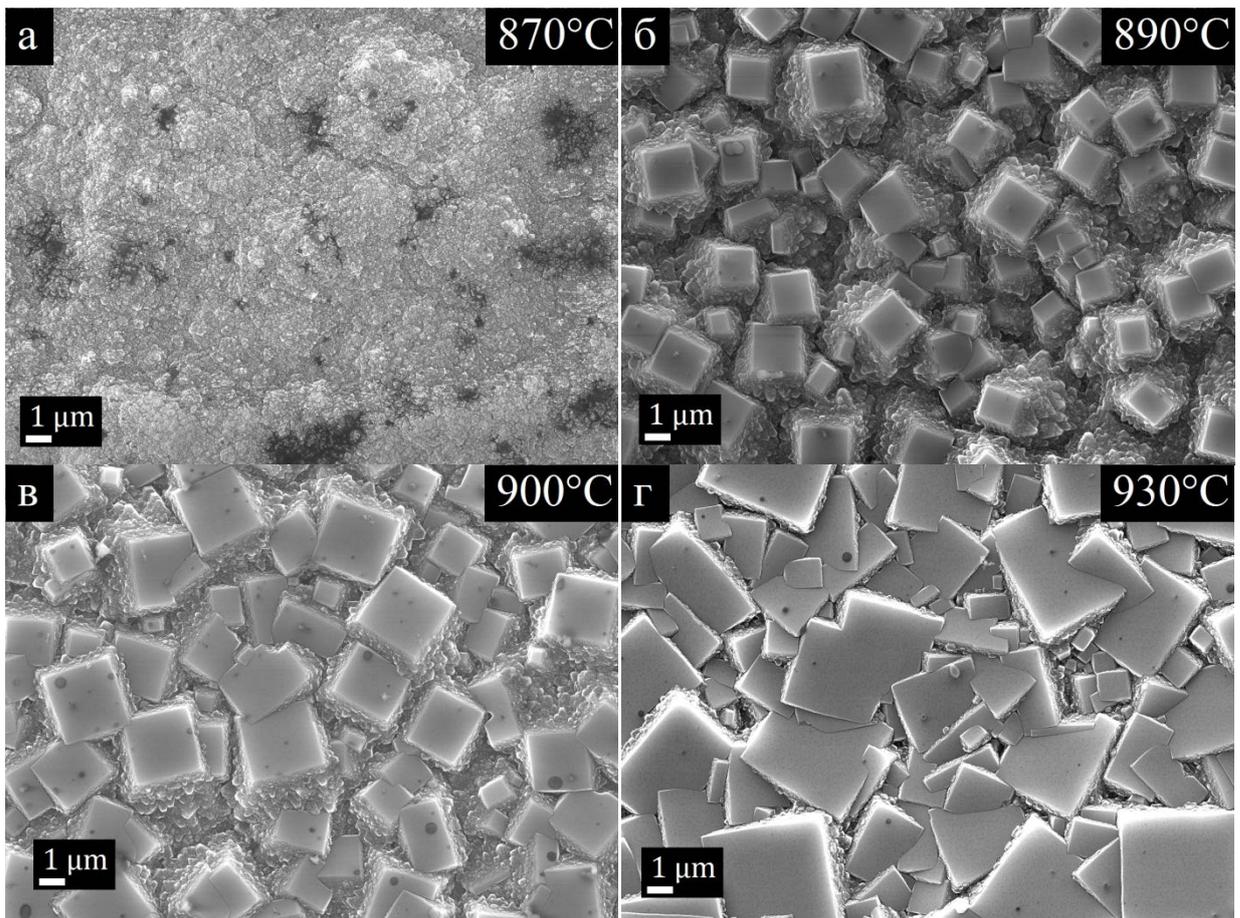


Рисунок 3.1. РЭМ изображения поверхности четырёх участков плёнки, температура которых различалась в ходе осаждения. Значение температуры каждой области в процессе роста указано в правом верхнем углу изображений.

Различия в площади оснований пирамидальных кристаллитов (т.е. граней $\{100\}$) в различных областях сформировавшейся плёнки оказались намного более существенны, чем отличия в толщине её соответствующих участков. Это говорит о близких значениях скоростей роста составляющих плёнку игольчатых кристаллитов в направлении, перпендикулярном подложке, и, соответственно, небольшом разбросе их длины в результате роста при указанном диапазоне температур. В то же время заметные различия в площади оснований пирамидальных кристаллитов свидетельствуют о существенном изменении угла при их вершине в

зависимости от температуры соответствующего участка подложки в процессе роста плёнки, т.е. о непосредственной корреляции между температурой и величиной параметра α . Установленная тенденция позволяет сделать вывод о том, что уменьшение температуры подложки при осаждении алмазной плёнки изменяет отношение скоростей роста граней $\{111\}$ и $\{100\}$ в сторону увеличения параметра α , т.е. относительного замедления роста граней $\{111\}$. В результате угол при вершине формирующихся пирамидальных кристаллитов уменьшается. При температуре 870°C произошло вырождение граней $\{100\}$ в вершины и формирование на данном участке подложки наноалмазной плёнки, что говорит о достижении параметром α значения, близкого к 3 (рис. 3.1а). Данный факт находится в хорошем согласии с имеющимися литературными и экспериментальными данными об условиях, обеспечивающих осаждение углеродных плёнок в форме наноалмаза, и моделью, описывающей механизм формирования плёнок этого типа [93]. Участки плёнки, сформировавшиеся при температуре, превышающей 900°C , характеризуются значительным размером граней $\{100\}$ алмазных кристаллитов и их многочисленными наложениями уже на начальной стадии процесса (рис. 3.1г).

Общее увеличение размера кристаллитов в области более высоких температур может объясняться повышением вероятности перехода атомов водорода, абсорбированных на поверхности растущего алмаза, обратно в газовую фазу, т.е. активации поверхности формирующейся плёнки. Это в свою очередь увеличивает частоту присоединения к ней углеродсодержащих радикалов, т.е. приводит к увеличению скорости роста кристаллитов.

Таким образом, изменение температуры в зоне осаждения даже на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ приводит к заметным изменениям значения параметра α . Увеличение или уменьшение температуры подложки на величину такого порядка на используемой ГФХО установке возможно путём изменения силы тока разряда на значение около $0,2\text{ А}$, которое не должно оказывать

существенного влияния на ход плазмохимических процессов. Полученные данные о связи величины параметра α с температурой в ходе осаждения алмазной плёнки дают возможность регулирования этого параметра в процессе её роста за счёт изменения силы тока разряда, активирующего газовую фазу (изменение температуры подложки при этом происходит очень быстро). На рис. 3.2 приведено РЭМ изображение пирамидального кристаллита, сформировавшегося в результате процесса ГФХО общей длительностью 8 часов, в ходе которого сила тока разряда составляла 6,8 А первые 2 часа, затем понижалась до 6,6 А в последующие 3 часа, и после этого на 3 часа была повышена до 6,9 А. Концентрация метана в данном процессе составляла 4,5%, давление – 9,5 кПа. Технология получения игольчатых алмазных кристаллитов с подобной неоднородной структурой и изменяющимся поперечным сечением может представлять особый интерес для различных практических приложений.

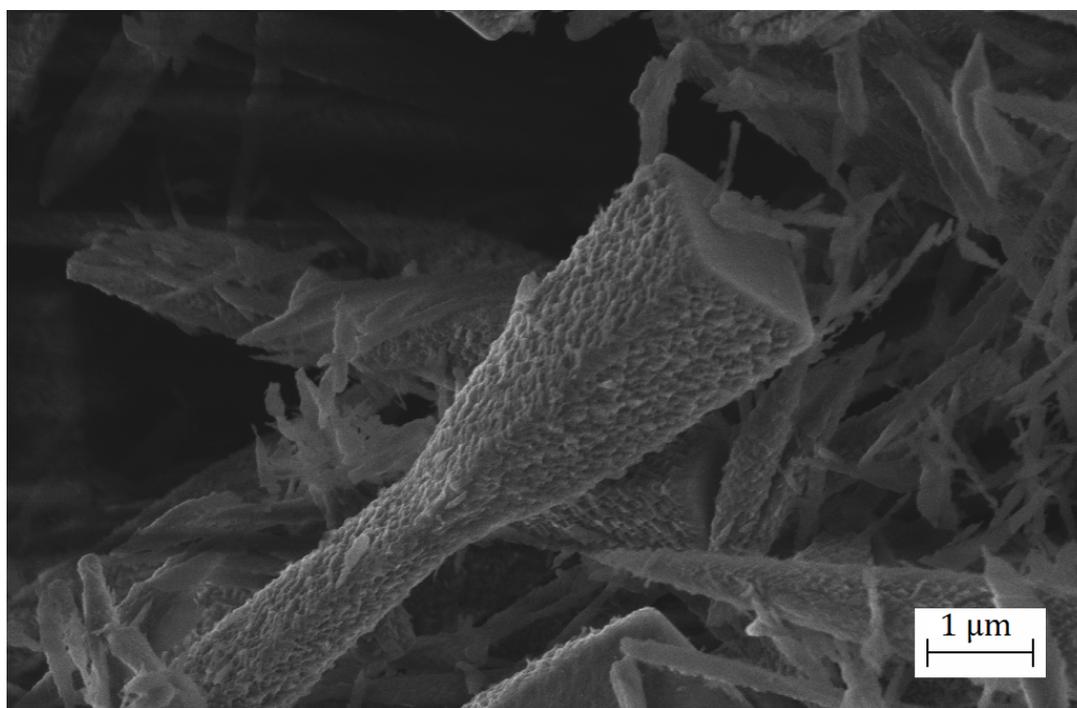


Рисунок 3.2. РЭМ изображение игольчатого кристаллита, полученного в результате селективного окисления алмазной плёнки, осаждённой с периодическим изменением силы тока разряда в процессе роста.

Боковая поверхность алмазных пирамид не соответствует какой-либо кристаллической грани и образована участками (фасетками), ограниченными гранями $\{111\}$ и $\{100\}$, от размеров и взаимного расположения которых зависит величина угла при вершине кристаллита. На данной поверхности заметен неоднородный рельеф, образованный фасетками, вытянутыми вдоль оси пирамиды, т.е. в направлении роста кристаллита (рис. 3.3). Наблюдавшееся во многих случаях отсутствие упорядоченной структуры рельефа поверхности говорит о наличии многочисленных дефектов упаковки, возникающих в данной области в процессе осаждения плёнки.

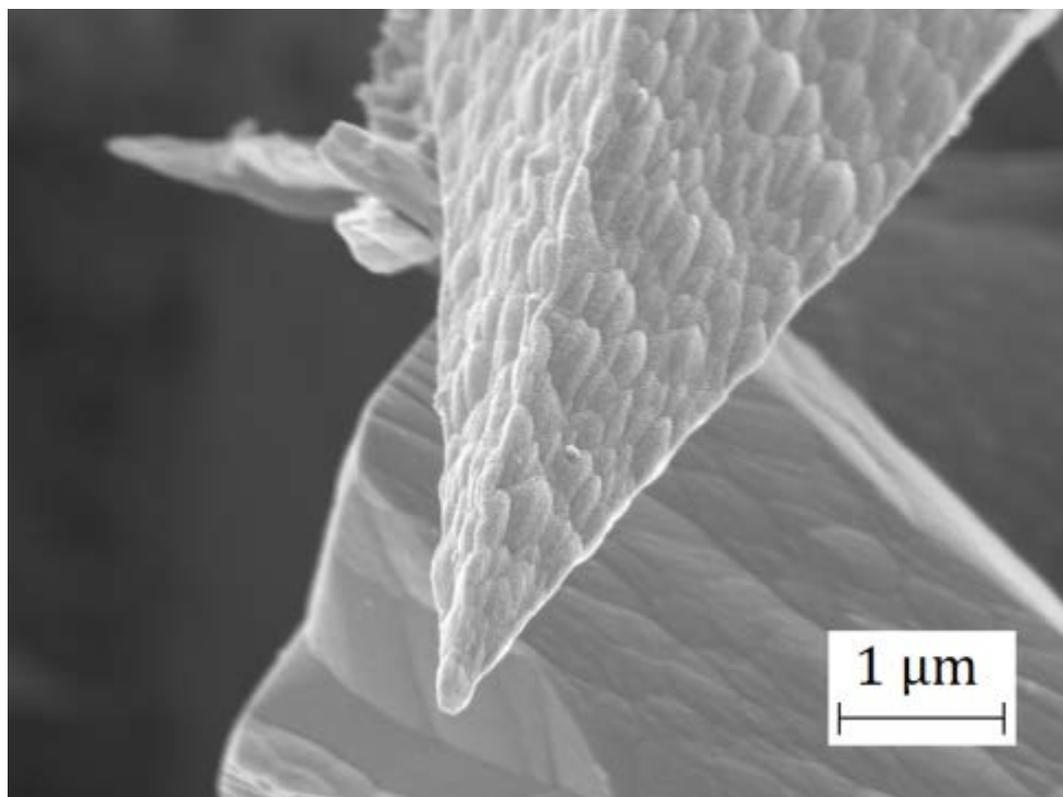


Рисунок 3.3. РЭМ изображение участка боковой поверхности пирамидального кристаллита.

По причине неравномерного травления поверхности кристаллита в ходе термического окисления размер этих неоднородностей увеличивается в зависимости от длительности процесса. В результате селективного удаления

более дефектных областей поверхности особенности её морфологии проявляются более заметно. На рис. 3.4 приведено РЭМ изображение боковой поверхности пирамидального кристаллита, подвергнутого процедуре окисления в воздушной атмосфере при температуре 650°C в течение 3 часов. Морфология поверхности данного образца представляет собой упорядоченное чередование структур с одинаковой ориентацией, что говорит об их двойниковой природе. Угол между кристаллическими гранями формирующих рельеф образований, измеренный при помощи экранного транспортира, составляет в среднем 109,5°, что соответствует углу между гранями семейства {111}.

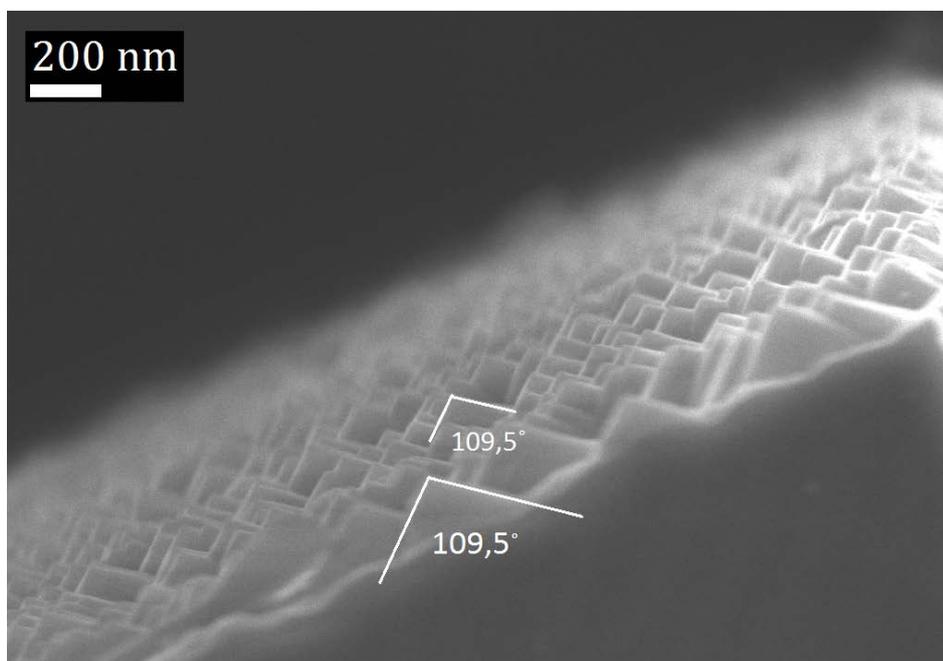


Рисунок 3.4. РЭМ изображение боковой поверхности пирамидального кристаллита после его окисления в воздушной атмосфере при 650°C в течение 3 часов (вид сверху под небольшим углом к оси кристаллита).

При наличии подобной упорядоченности в морфологии боковой поверхности кристаллитов возникает закономерность в ориентации формирующихся на ней вторичных структур (вторичных кристаллитов).

Данные образования являются результатом разрастания зародышей, возникающих на боковой поверхности первичных кристаллитов в результате процессов двойникования и вторичной нуклеации (рис. 3.5). Направление их роста в значительной степени определяется её кристаллической структурой. РЭМ изображение участка плёнки, в котором наблюдалась упорядоченная ориентация вторичных кристаллитов, приведено на рис. 3.6. Данный образец был подвергнут процедуре селективного окисления при температуре 600°C в течение 5 часов. Благодаря такому режиму травливания вторичных образований на боковой поверхности иглоподобных кристаллов не произошло. Следует отметить, что между различными направлениями роста вторичных кристаллитов наблюдались неодинаковые углы, соответствующие различным углам между направлениями $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, а также имевшие иную величину.

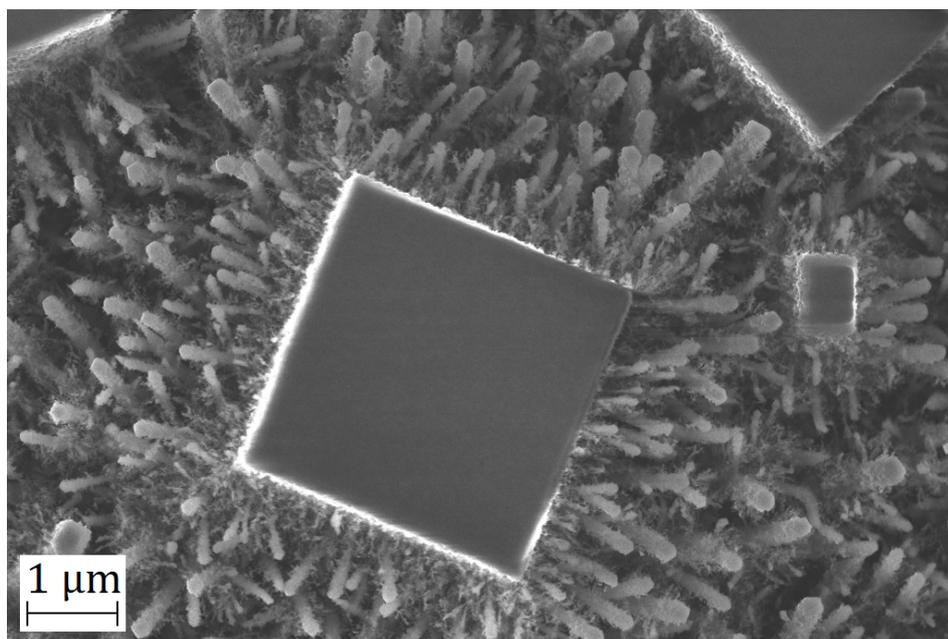


Рисунок 3.5. РЭМ изображение вторичных кристаллитов на боковой поверхности алмазной иглы (вид сверху). Образец получен в результате селективного окисления текстурированной плёнки при температуре 600°C в течение 4 часов.

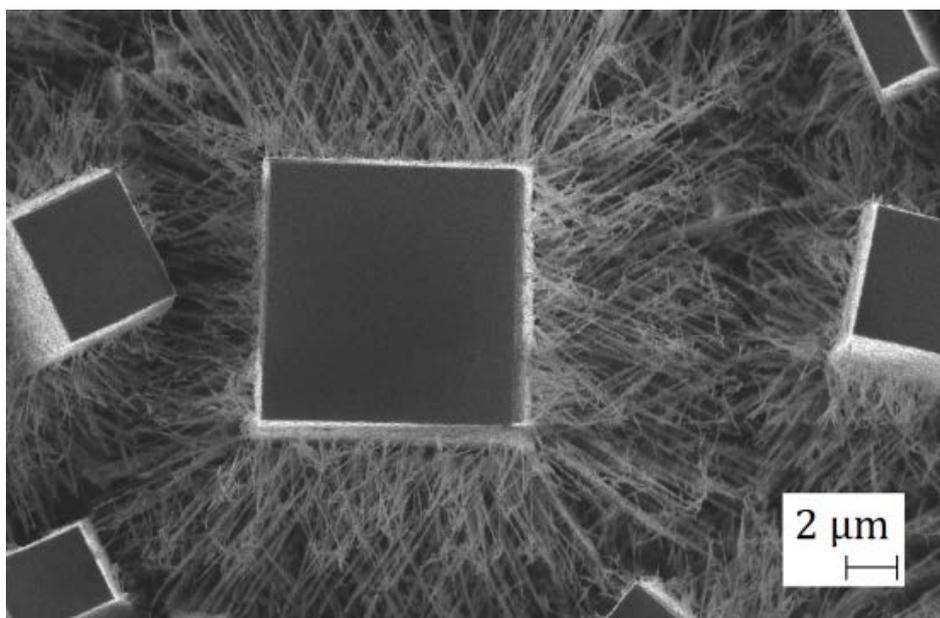


Рисунок 3.6. РЭМ изображение участка текстурированной плёнки, подвергнутой селективному окислению при температуре 600°C в течение 5 часов. В ориентации нитевидных вторичных кристаллитов на боковой поверхности алмазной иглы наблюдается упорядоченность.

3.2. Структурные особенности области роста граней {111} кристаллитов в составе текстурированных плёнок

Проведение процедуры селективного окисления алмазных плёнок при относительно небольшой температуре (порядка 600°C) и в течение малого времени даёт возможность частичного (неполного) удаления дефектного материала секторов роста граней {111} микрокристаллического алмаза и выявления особенностей их структуры. РЭМ изображения текстурированной плёнки после её селективного окисления в воздушной атмосфере при 600°C в течение 2 часов приведены на рис. 3.7. Сохранившийся по окончании указанной процедуры материал, соответствующий граням {111} формирующих плёнку кристаллитов, представляет собой сильно разреженную дендритоподобную структуру с большим количеством пустот.

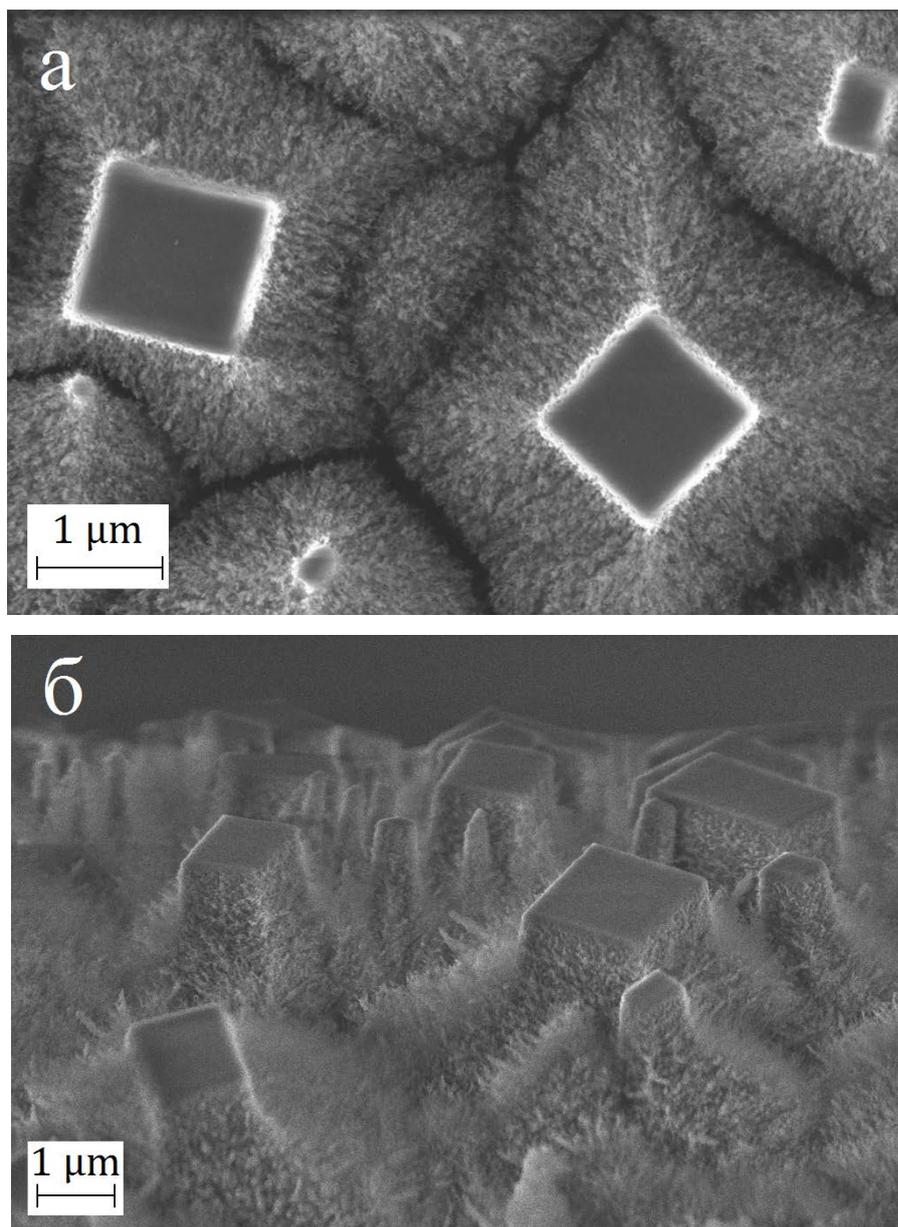


Рисунок 3.7. РЭМ изображения дендритоподобной структуры в области роста граней $\{111\}$ алмазных кристаллитов, сохранившейся после окисления при температуре 600°C в течение 2 часов. а) Вид сверху; б) вид под углом к плоскости подложки.

Изображение отдельного игольчатого кристаллита, полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3.8), демонстрирует, что плотность вторичных образований на его боковой поверхности (см. предыдущий параграф) относительно равномерна по всей

её длине, за исключением области вблизи основания пирамиды, где их количество и средний размер значительно возрастают. Ориентация большинства таких образований близка к направлениям $\langle 111 \rangle$ роста основного кристаллита.

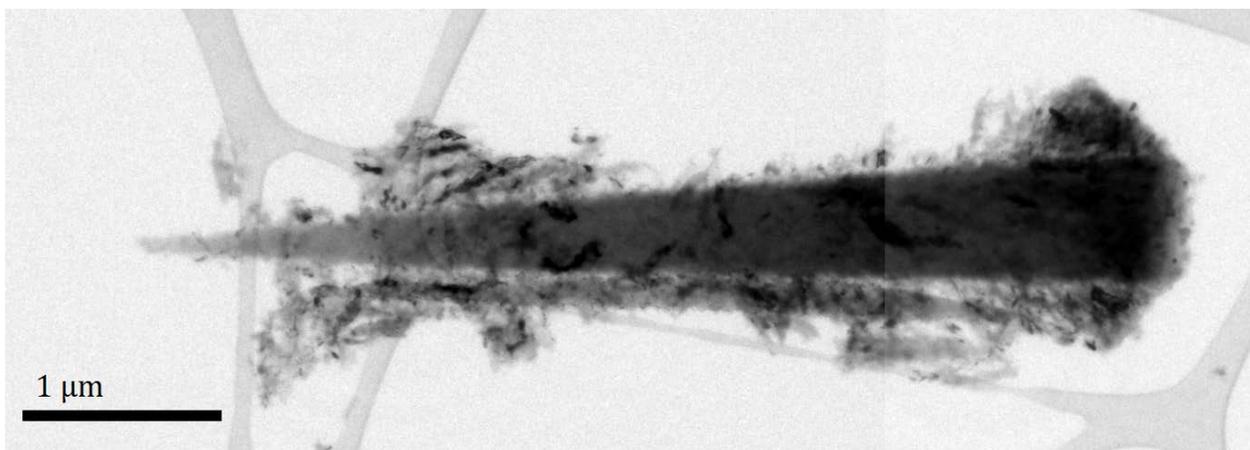


Рисунок 3.8. ПЭМ изображение одиночного игольчатого кристаллита, на боковой поверхности которого присутствуют дендритоподобные вторичные образования.

Для объяснения причин возникновения дендритоподобной разреженной структуры секторов роста граней $\{111\}$ алмазных кристаллитов в данной работе было проведено теоретическое рассмотрение процесса плазмохимического осаждения текстурированной микрокристаллической плёнки, которое будет изложено ниже в данном параграфе.

При анализе структуры и процесса разрастания кристаллитов, формирующих плёнку, можно ограничиться рассмотрением только граней $\{100\}$ и $\{111\}$, поскольку грани с другими индексами вырождаются в ходе роста по причине его более высокой относительной скорости. При газофазном химическом осаждении алмаза в системе с активацией разрядом постоянного тока, использованной в настоящей работе, подложка с формирующимся на ней материалом располагается между электродами,

значительно превосходящими её по площади (см. параграф 2.1). В связи с этим напряжённость электрического поля между электродами с достаточной степенью точности можно считать направленной строго перпендикулярно подложке. Данное предположение также подтверждается результатами численного моделирования тлеющего разряда в аргоновой плазме ([A2] – см. список публикаций в конце диссертации) на основе жидкостной модели и геометрии электродов, повторяющей конфигурацию используемой в работе установки для плазмохимического осаждения. Направление потока углеродсодержащих компонент газовой фазы, в результате осаждения которых происходит рост алмазного материала, соответствует направлению электрического поля, т.е. также перпендикулярно подложке. С целью упрощения анализа далее будет проведено рассмотрение процесса роста одиночного алмазного кристаллита.

В проекции на плоскость (011), проходящую через ось растущего кристаллита, базовой формой которого является кубооктаэдр (рис. 3.9а), данный кристаллит может быть схематично представлен в виде трапеции, сформированной гранью (100) и двумя гранями {111}, а процесс его разрастания – в виде параллельного переноса этих граней в соответствующих направлениях (рис. 3.9б). Кристаллиты наибольшего размера, формирующие (100)-текстурированную плёнку, имеют практически одинаковую ориентацию и расположены перпендикулярно плоскости подложки (см. параграф 1.6). В связи с этим в рамках упрощённой модели рассматриваемый кристаллит можно считать ориентированным строго вертикально, что соответствует горизонтальному расположению грани (100) и углу 35° между гранями {111} и направлением нормали к подложке.

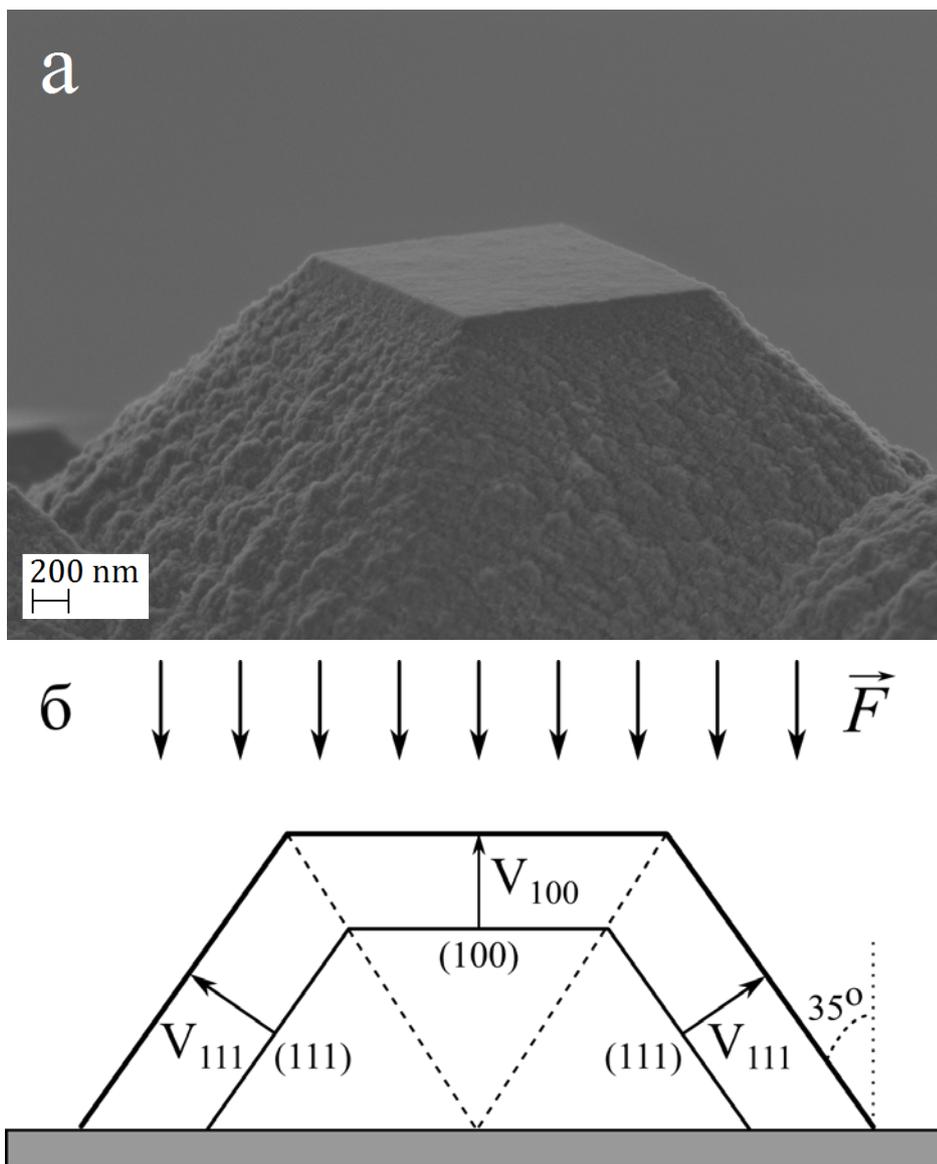


Рисунок 3.9. а) РЭМ изображение отдельного алмазного кристаллита в составе текстурированной плёнки (вид под небольшим углом к плоскости подложки); б) Схематичное двумерное изображение процесса разрастания одиночного кристаллита, расположенного вертикально на подложке и находящегося под воздействием потока \vec{F} углеродсодержащих частиц. Угол между гранями $\{111\}$ и нормалью к подложке составляет 35° .

Каждый из двух указанных типов граней алмазного кристаллита характеризуется определённым значением плотности атомов (т.е. их количеством на единицу площади) и расстоянием между соответствующими

кристаллографическими плоскостями. Скорость роста граней в результате взаимодействия с потоком углеродсодержащих частиц определяется величиной данных параметров, а также зависит от более сложных факторов, таких как кинетика химических реакций вблизи поверхности, процессы травления и т.д. Поскольку анализ плазмохимических процессов на поверхности растущего кристаллита и получение соответствующих численных оценок является исключительно сложной задачей, в рамках рассматриваемой модели данные факторы будут учтены в обобщённом виде. Обозначим плотность падающего потока структурных частиц как \vec{F} , считая, что каждая из них содержит один углеродный атом. Количество атомов на единицу площади для граней $\{100\}$ и $\{111\}$ обозначим как n_{100} и n_{111} соответственно, межплоскостные расстояния – как δ_{100} и δ_{111} . Тогда скорость роста грани (100), находящейся под воздействием потока структурных элементов \vec{F} , направленного перпендикулярно к ней, может быть рассчитана как $V_{100} = \frac{F}{n_{100}} \cdot \delta_{100} \cdot A_{100}$, где A_{100} является обобщённым коэффициентом, отражающим влияние указанных выше нетривиальных плазмохимических факторов. Учитывая, что угол между гранями $\{111\}$ и направлением нормали к подложки (т.е. направлением потока углеродсодержащих частиц) равен 35° , скорость роста граней этого типа можно аналогичным образом оценить как $V_{111} = \frac{F}{n_{111}} \cdot \delta_{111} \cdot A_{111} \cdot \sin 35^\circ$.

Далее в первом приближении оценка скоростей роста граней будет произведена с использованием только кристаллографических параметров решётки алмаза без учёта коэффициентов A_{100} и A_{111} . Опираясь на экспериментальные результаты, описанные в параграфе 3.1, отношение скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$, выражаемое параметром $R = V_{100}/V_{111}$, можно считать не зависящим от концентрации углеродсодержащего газа (т.е. величины F) и полагать заданным наперёд. В этом случае из указанных выше выражений для V_{100} и V_{111} получаем уравнение:

$$\frac{F}{n_{100}} \cdot \delta_{100} = R \cdot \frac{F}{n_{111}} \cdot \delta_{111} \cdot \sin 35^\circ \quad (1)$$

Из структуры уравнения видно, что для его анализа достаточно вычисления только отношений соответствующих кристаллографических параметров для граней двух типов, т.е. величин $\frac{n_{111}}{n_{100}}$ и $\frac{\delta_{111}}{\delta_{100}}$. Для их расчёта можно рассматривать кристаллическую решётку алмаза как простую гранецентрированную кубическую и не учитывать двухатомный базис. Для ГЦК решётки данные величины будут равны $\frac{n_{111}}{n_{100}} = \frac{\delta_{111}}{\delta_{100}} = \frac{2}{\sqrt{3}}$. Таким образом, при произвольных значениях параметра R в диапазоне, соответствующем росту (100)-текстурированных алмазных плёнок, равенство (1) выполняться не будет.

Данное несоответствие может быть устранено, если предположить, что в ходе газофазного осаждения атомарные слои граней $\{111\}$ растущего кристаллита заполняются углеродными атомами лишь частично, т.е. формирование секторов роста граней данного типа происходит не послойно, а в виде разреженной структуры с некоторой степенью пористости. В этом случае в знаменатель правой части уравнения (1) следует добавить дополнительный численный параметр M , принимающий значения в диапазоне $0 < M \leq 1$. Величина данного параметра отражает среднюю степень заполнения атомарных слоёв грани $\{111\}$ углеродными атомами в процессе роста кристаллита (например, $M=1$ означало бы послойный рост грани с заполнением на 100%). В дальнейшем данный параметр будет называться фактором заполнения. Таким образом, получаем уравнение:

$$\frac{F}{n_{100}} \cdot \delta_{100} = R \cdot \frac{F}{n_{111} \cdot M} \cdot \delta_{111} \cdot \sin 35^\circ \quad (2),$$

из которого следует $M = R \cdot \sin 35^\circ$. Для допустимых значений параметра R величина фактора заполнения будет лежать в требуемом диапазоне, соответствующем его физическому смыслу. Таким образом, формула $M = R \cdot$

$\sin 35^\circ$ может быть использована в качестве приближённой оценки величины M .

Несмотря на значительные упрощения и общую грубость оценок проведённый анализ позволяет объяснить формирование разреженной дендритоподобной структуры граней $\{111\}$, наблюдавшейся экспериментально, исходя из геометрии процесса плазмохимического осаждения и кристаллографических параметров решётки алмаза. Также следует отметить, что из легитимности полученной для M оценки и согласованности уравнения (2) без учёта указанных выше факторов A_{100} и A_{111} следует, что их отношение $\frac{A_{111}}{A_{100}}$ имеет порядок 1 и в данном случае может выступать в качестве поправки, не играющей принципиальной роли.

3.3. Численное моделирование процесса роста микрокристаллического алмаза

На основании полученных результатов и имеющихся данных об общих закономерностях формирования (100)-текстурированных плёнок в данной работе была предложена геометрическая модель, описывающая процесс роста микрокристаллического алмаза в ходе плазмохимического осаждения. В рамках этой модели рассматривается двумерная проекция одиночного кристаллита в форме трапеции, находящегося под воздействием вертикального потока углеродсодержащих частиц, полностью аналогично построению, описанному в предыдущем параграфе (см. рис. 3.9б). Моделирование процесса роста кристаллита представляет собой пошаговый расчёт изменения его формы в результате параллельного переноса граней с заданными скоростями V_{100} и V_{111} и процессов геометрического отбора, подробное описание которых будет дано ниже. Изначально задаваемое отношение скоростей R определяет величину фактора заполнения M для

граней {111}. В основе алгоритма модели лежат следующие положения (рис. 3.10):

1) Рост грани (100) предполагается полностью бездефектным и происходящим послойно со 100% заполнением углеродными атомами на каждом временном шаге. Скорость роста V_{100} постоянна.

2) Грани {111} разделяются на сегменты в соответствии с задаваемым масштабом. На каждом временном шаге сегменты, рост которых не запрещён геометрическим отбором, нарастают с вероятностью, равной величине фактора заполнения $M = R \cdot \sin 35^\circ$. Данное условие отражает неполное формирование атомарных слоёв на гранях {111} и процесс их роста в виде разреженной структуры. При нарастании сегментов происходит их параллельный перенос в соответствии с величиной V_{111} .

3) Построение подразумевает, что поток углеродсодержащих частиц направлен строго перпендикулярно подложке и грани (100) растущего кристаллита. В результате формирования пористой структуры секторов роста граней {111} некоторые сегменты этих граней могут оказаться в области геометрической тени относительно падающего потока структурных элементов. В этом случае их дальнейший рост становится невозможен, что означает равную нулю вероятность нарастания на всех последующих временных шагах. Следует отметить, что численное значение скорости V_{111} всегда может быть подобрано таким образом, чтобы при заданном масштабе разбиения граней {111} сегмент, рост которого осуществился, оказывался строго над основанием нижележащего сегмента (см. рис. 3.10).

4) В процессе плазмохимического осаждения поверхность формирующейся алмазной плёнки находится в непосредственном контакте с газовой фазой, что обеспечивает присоединение углеродсодержащих радикалов с самых различных направлений. В рамках предлагаемой модели данный фактор был учтён в виде условия, что рост верхней части кристаллита (т.е. грани (100) и близлежащей области) происходит во всех

возможных направлениях. Это подразумевает периодическое увеличение грани (100) в ширину в соответствии с величиной R , которая определяет угол раствора формирующегося пирамидального кристаллита. В свою очередь грани {111} также увеличиваются в размере с периодическим добавлением новых сегментов к существующему массиву в верхней части граней (см. рис. 3.10). Размер этих новых сегментов равен размеру первоначальных, который определяется изначально задаваемым разбиением граней {111}. На последующих временных шагах добавленные сегменты подчиняются общим принципам, описанным выше.

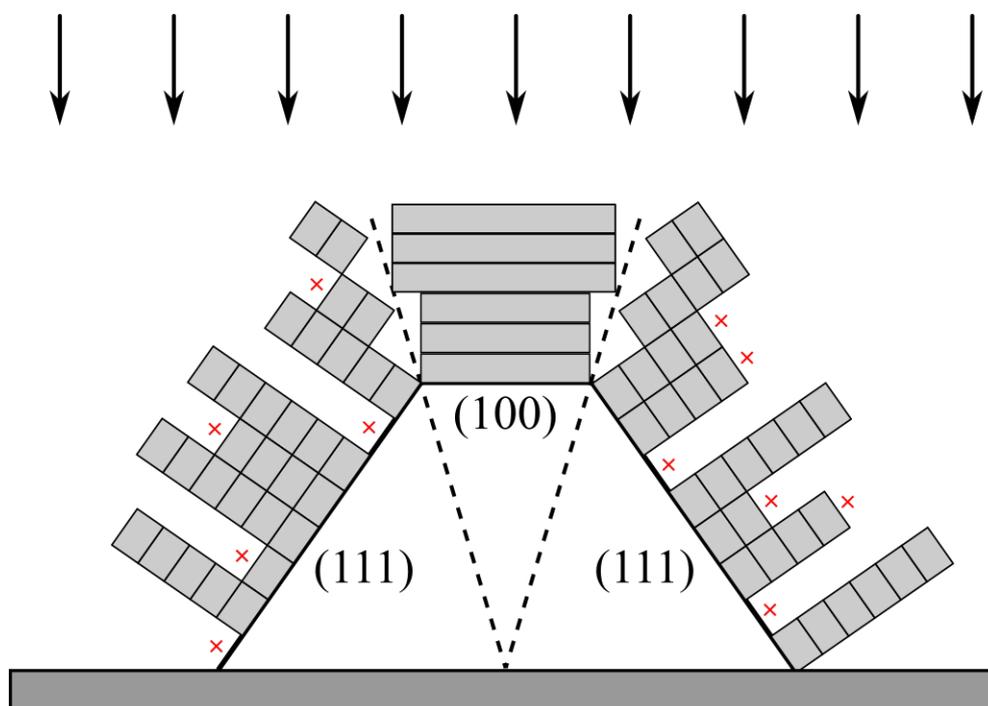


Рисунок 3.10. Схематическое изображение, иллюстрирующее основные положения численной модели. Послойный рост грани (100) происходит бездефектно. Грани {111} сегментированы, рост каждого сегмента происходит с вероятностью меньше 1. Рост сегментов в области геометрической тени относительно потока структурных частиц невозможен (на данном изображении такие участки отмечены крестами). Размер граней обоих типов монотонно увеличивается. Продемонстрирован пример реализации алгоритма для шести временных шагов.

Представленный алгоритм был реализован в среде программирования "Matlab", выбор которой был обусловлен её обширными вычислительными и графическими возможностями, а также общим удобством синтаксиса. Входными данными в созданной программе являются: 1) количество временных шагов; 2) масштаб разбиения граней $\{111\}$; 3) отношение скоростей роста R . Абсолютные значения скоростей роста граней, величина фактора заполнения M , угол при вершине растущего пирамидального кристаллита и ряд других параметров вычисляются с использованием входных данных, а также из соображений геометрической согласованности формируемого изображения. В качестве результата численного расчёта по описанному выше алгоритму выводится двумерное изображение сформировавшегося кристаллита. Для отображения граней (100) и $\{111\}$ были использованы разные оттенки серого с целью повышения наглядности получаемых изображений.

Пример результата программной симуляции процесса формирования алмазного кристаллита приведён на рис. 3.11а. Сектор роста грани (100) имеет форму пирамиды с высокой степенью структурного совершенства и отсутствием дефектов. В области роста граней $\{111\}$ плотность материала достаточно высока вблизи боковой поверхности сформировавшейся иглы, однако с удалением от неё структура секторов роста этих граней становится значительно более разреженной. Степень пористости относительно одинакова на всей поверхности граней $\{111\}$, за исключением области вблизи основания пирамиды, где плотность материала значительно повышается.

На качественном уровне детали полученного изображения соответствуют экспериментально наблюдавшимся особенностям структуры алмазных кристаллитов, формирующихся в процессах ГФХО (см. рис. 3.7 и 3.8). Достаточно высокая степень визуального сходства между результатами численного моделирования и изображениями, полученными при помощи

электронной микроскопии, подтверждает сделанные ранее предположения относительно особенностей формирования секторов роста граней $\{111\}$ алмазных кристаллитов в ходе осаждения текстурированных плёнок.

Рис. 3.11б демонстрирует изменения степени дефектности граней $\{111\}$ и величины угла раствора пирамидального кристаллита при уменьшении значения параметра R (прочие параметры были оставлены без изменений).

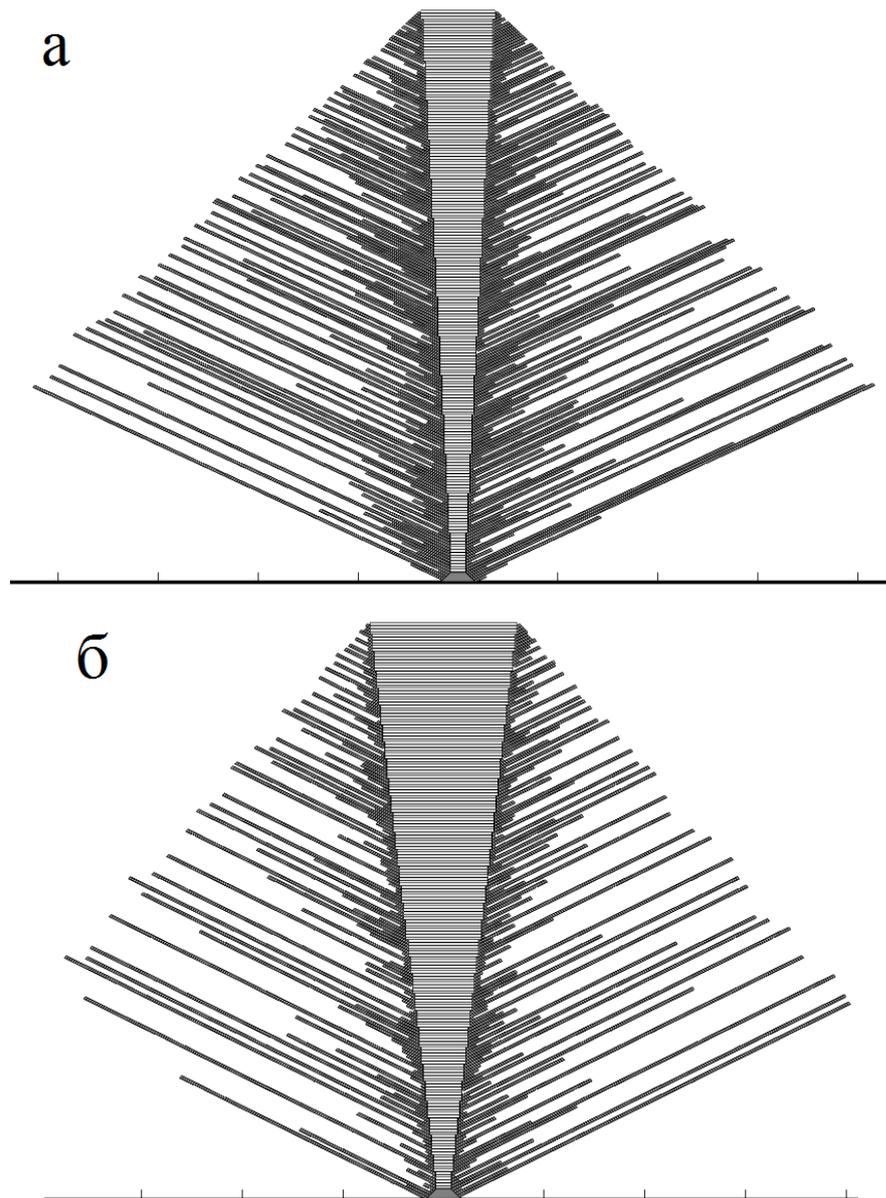


Рисунок 3.11. Результат программной симуляции процесса осаждения одиночного алмазного кристаллита. Количество временных шагов: 200. а) $R=1.65$; б) $R=1.55$.

Необходимо отметить, что представленная модель имеет ряд принципиальных ограничений и не учитывает множество факторов, играющих важную роль в процессах формирования алмазных плёнок. Например, в рамках данной модели, описывающей рост единичного кристаллита, отсутствуют какие-либо ограничения на увеличение его размера в ширину. Однако при формировании поликристаллической плёнки каждый кристаллит находится в окружении соседних, препятствующих его росту в случае наложений и ограничивающих его поперечный размер. Помимо этого, в реальном случае сильнодефектный материал граней $\{111\}$ подвержен процессам двойникования и вторичной нуклеации, в результате которых становится невозможным стабильное и продолжительное формирование секторов роста граней этого типа.

С учётом указанных обстоятельств в алгоритм модели было добавлено искусственное ограничение на количество временных шагов, в течение которых может происходить рост каждого из сегментов граней $\{111\}$. На рис. 3.12 продемонстрирован результат программного моделирования при наличии такого ограничения. С течением времени допустимое количество шагов роста немного повышалось по причине увеличения размера кристаллита (т.е. из соображений общей согласованности масштаба). Следует отметить, что степень визуального сходства между данным изображением и результатами эксперимента даже более высокая, чем в случае изображений, приведённых на рис. 3.11.

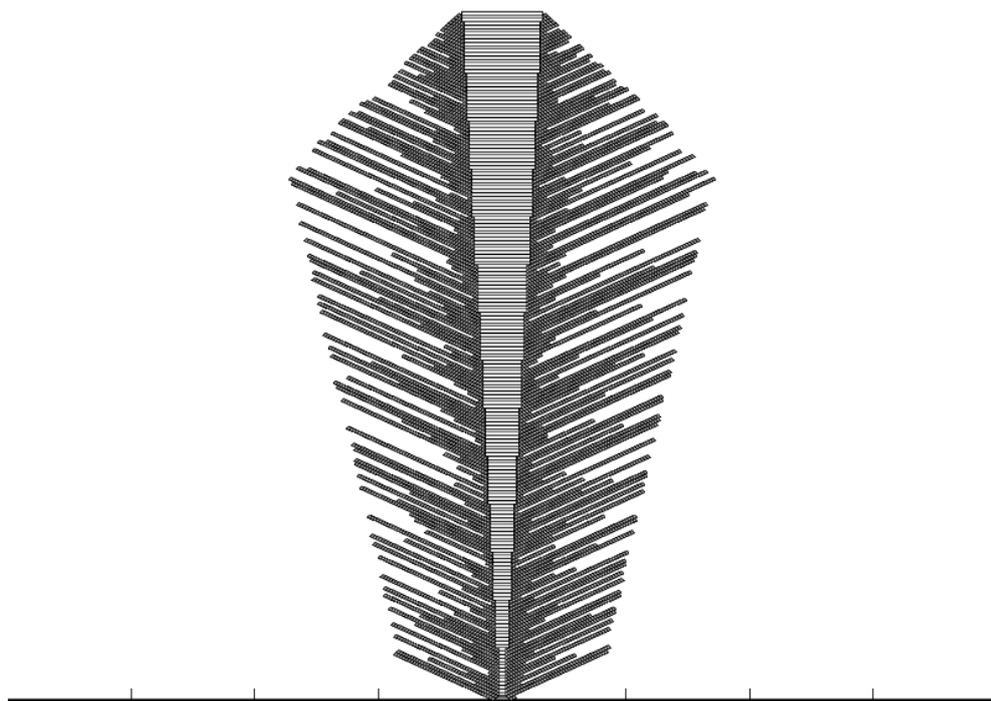


Рисунок 3.12. Результат численного моделирования с искусственным ограничением длительности роста для каждого из сегментов граней $\{111\}$. Количество временных шагов: 200; $R=1.65$.

3.4. Исследование центров окраски в структуре игольчатых алмазных кристаллитов

Для успешного применения получаемых алмазных материалов в квантовооптических приложениях необходимо обладать данными о наличии и пространственном распределении центров окраски различного типа в их структуре. Помимо этого, значительный интерес представляет модификация технологии газофазного осаждения алмазных плёнок с целью увеличения концентрации и контролируемой локализации центров окраски в структуре формирующихся кристаллитов. В связи с этим в настоящей работе были проведены экспериментальные исследования по детектированию примесно-вакансионных дефектов в структуре получаемых алмазных пирамид, а также по изучению влияния примесей азота в газовой фазе на процесс их роста.

Исследуемые текстурированные плёнки были получены методом плазмохимического осаждения при следующих условиях: температура подложки 890°C, давление газовой смеси в реакционной камере 9,5 кПа, концентрация метана составляла 5%. С целью облегчения оптических измерений изучались кристаллиты большого размера, длительность роста которых составляла порядка 160 часов. Часть плёнок была получена без каких-либо изменений стандартной процедуры ГФХО, при осаждении другой части образцов в газовую смесь кратковременно добавлялся азот. Подача азота, концентрация которого в газовой фазе составляла 1%, осуществлялась в течение 45 минут в середине процесса роста, т.е. по прошествии 80 часов с его начала. В период, когда азот присутствовал в реакционной камере, наблюдались изменения цвета плазменного столба в пространстве между электродами по сравнению с его характерным цветом в стандартных процессах без участия примесей. После прекращения подачи азота его полная откачка из объёма камеры происходила в течение приблизительно 30 минут, т.е. концентрация азотной примеси в газовой фазе уменьшалась постепенно. По прошествии этого времени цвет и форма тлеющего разряда возвращались к первоначальному виду.

На рис. 3.13 приведены сравнительные РЭМ изображения сколов поликристаллических плёнок, а также отдельных пирамидальных кристаллитов, полученных с добавлением азота (рис. 3.13б,г) и без него (рис. 3.13а,в). На рис. 3.13б,г стрелками показан участок, рост которого происходил при наличии азота в газовой фазе. Как можно видеть, присутствие азотной примеси оказывает существенное влияние на процесс роста кристаллитов, значительно уменьшая поперечный размер формирующихся игольчатых структур. Наблюдаемое на рис. 3.13в плавное изменение угла схождения боковых граней игольчатого кристаллита может быть обусловлено постепенным изменением условий теплоотвода (и, соответственно, температуры в зоне конденсации углерода) с поверхности

формирующейся плёнки в ходе осаждения с учётом его большой длительности и значительной толщины алмазного покрытия на подложке.

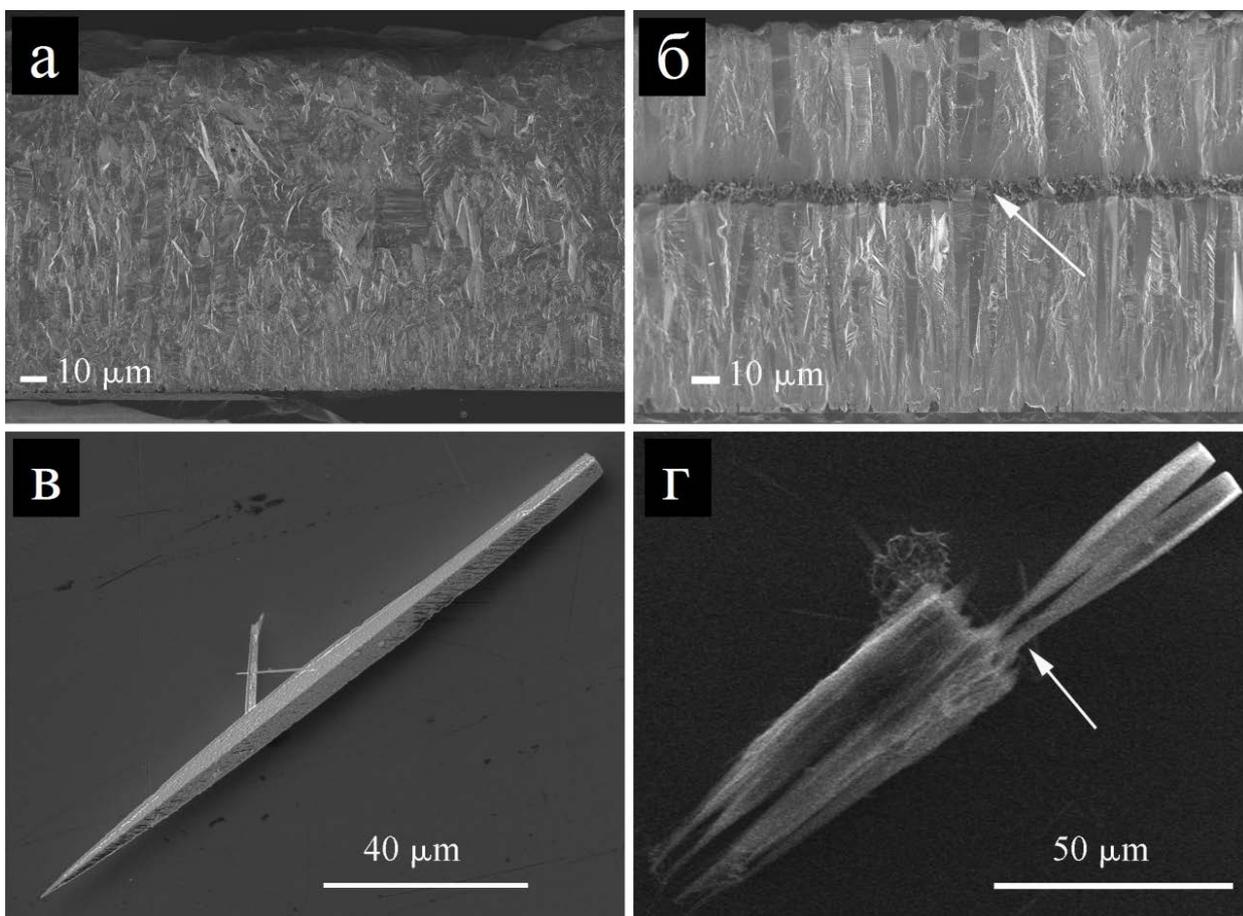


Рисунок 3.13. а) РЭМ изображение скола текстурированной плёнки, полученной без добавления азота (вид сбоку, параллельно плоскости подложки); б) Аналогичное изображение образца, осаждённого с кратковременным добавлением азота в середине процесса; в) РЭМ изображение одиночного пирамидального кристаллита, полученного селективным окислением плёнки, осаждённой без участия азота; г) РЭМ изображение пирамидальных кристаллитов, полученных селективным окислением плёнки, осаждённой с добавлением азота в середине процесса.

Игольчатые кристаллиты, получаемые селективным окислением текстурированных алмазных плёнок, остаются на подложке, использованной

при осаждении плёнки, в виде порошка. Для изучения люминесцентных свойств такой порошок переносился на различные подложки и исследовался с использованием приборов, описанных в разделе 2.2.4. Кристаллиты, полученные с добавлением азота в газовую смесь, отличались хрупкостью и при различных манипуляциях часто ломались в своей наиболее тонкой части. По этой причине для некоторых исследований использовалась группа неразделённых кристаллитов, обладавшая большей механической стабильностью (рис. 3.13г).

Изображения, приведённые на рис. 3.14а, представляют собой микрофотографии, полученные при помощи оптического микроскопа системы Ntegra Spectra для различных областей кристаллита, при росте которого азот в газовую смесь не добавлялся: вблизи его вершины, в средней части и вблизи основания. В каждой из указанных областей производилась регистрация спектральных характеристик и пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции. На основании полученных данных были построены карты интенсивности излучения в различных диапазонах длин волн по поверхности исследуемых кристаллитов. Примеры таких карт приведены на рис. 3.14б и 3.14в для спектральных диапазонов 570-580 нм и 730-770 нм соответственно. Данные изображения являются результатом объединения карт, полученных по отдельности для трёх областей кристаллита, соответствующих представленным на рис. 3.14а микрофотографиям.

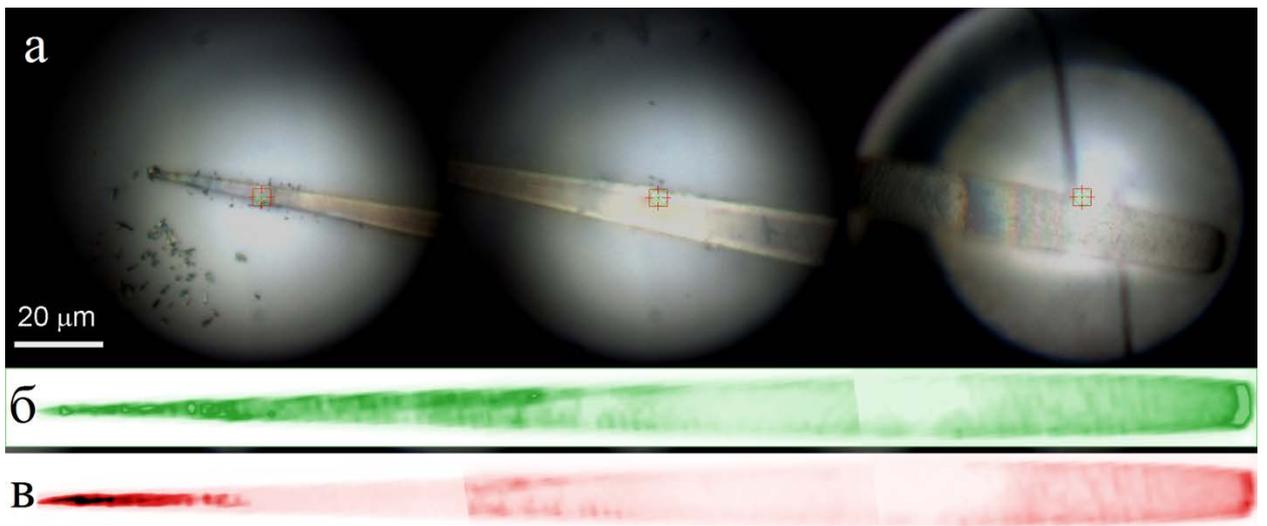


Рисунок 3.14. а) Микрофотографии, полученные для областей вблизи вершины алмазной пирамиды (слева), в её середине (в центре) и вблизи основания (справа). Квадратные отметки на изображениях приблизительно соответствуют размеру лазерного пятна. б,в) Карты интенсивности фотолюминесценции игольчатого кристаллита, полученные путём объединения распределений, зарегистрированных по отдельности для трёх областей, в диапазонах 570-580 нм (б) и 730-770 нм (в). Интенсивность излучения пропорциональна плотности пикселей на изображениях.

Картины интенсивности фотолюминесценции демонстрируют, что источники излучения присутствуют во всех областях пирамидального кристаллита. При этом наблюдается существенное различие в пространственном распределении интенсивности для разных длин волн: для диапазона 570-580 нм распределение достаточно однородно, в то время как в диапазоне 730-770 нм наблюдается неоднородное распределение с максимальной интенсивностью излучения вблизи вершины пирамидального кристаллита. На рис. 3.15 показаны спектры фотолюминесценции также для трёх отдельных областей кристаллита: вблизи вершины (кривая 1), в его средней части (кривая 2) и вблизи основания (кривая 3). Представленные спектральные кривые нормированы на интенсивность линии при 575 нм. Вид

спектральных зависимостей также говорит об отличиях в распределении интенсивностей различных линий люминесценции: если излучение на длине волны около 575 нм можно считать практически равномерным по всему кристаллиту, то излучение на длине волны около 738 нм максимально для области вблизи вершины игольчатого кристаллита.

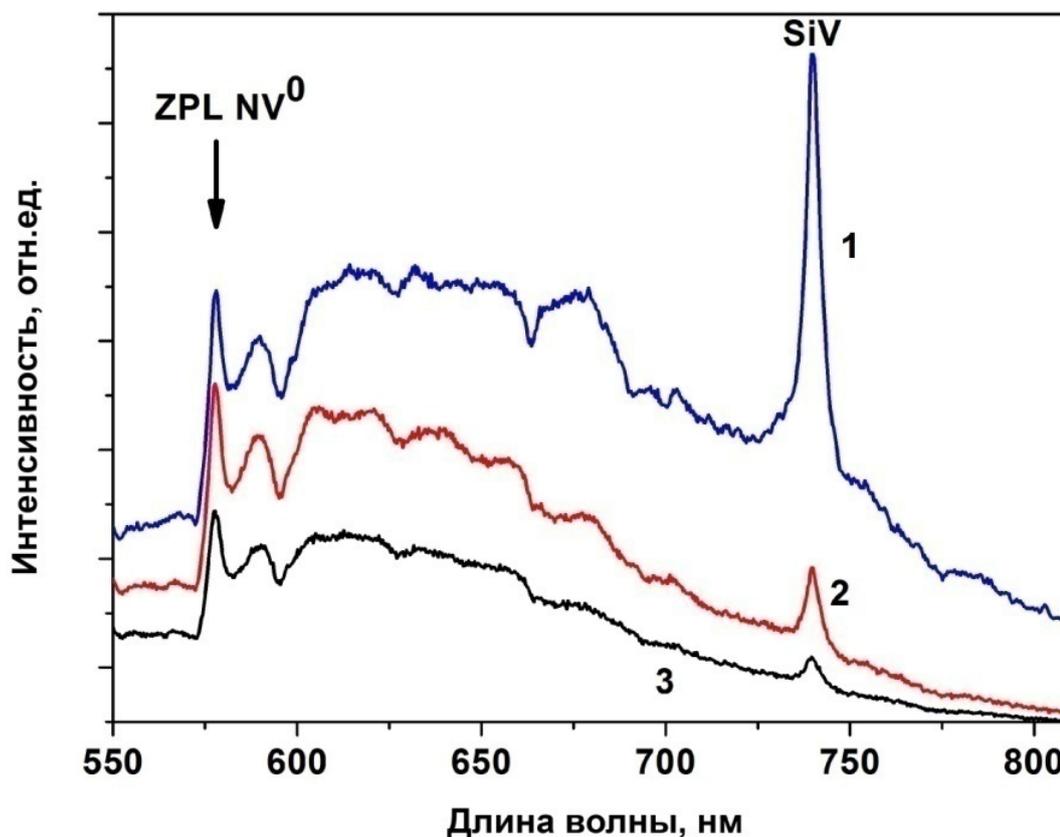


Рисунок 3.15. Спектральные характеристики фотолюминесценции, измеренные в трёх областях пирамидального кристаллита, показанных на рис. 3.14а: вблизи вершины (кривая 1), в середине (кривая 2) и вблизи основания (кривая 3). Кривые нормированы по интенсивности линии бесфонного излучения NV^0 . Кривые сдвинуты относительно друг друга по вертикали для большей наглядности.

Группа линий люминесценции алмаза в диапазоне 570-600 нм связана с наличием азотно-вакансионных (NV) центров в его структуре (см. параграф

1.4) и состоит из бесфононной линии с пиком на длине волны 575 нм и её фононных повторений. В данном случае наиболее вероятной причиной формирования азотно-вакансионных дефектов в структуре кристаллита является неконтролируемое проникновение азота в реакционную камеру из окружающей атмосферы по причине технического несовершенства системы герметизации, так как используемые газы (метан и водород) имеют исключительно высокую степень очистки (не менее 99,9999%). Линия с пиком на длине волны 738 нм соответствует кремний-вакансионным (SiV) дефектам в алмазе [99, 100]. Присутствие кремния можно объяснить использованием кремниевых подложек, материал которых в ходе газофазного осаждения диффундирует в прилегающую область алмазной плёнки, соответствующую вершинам пирамидальных кристаллитов [100-102].

На рис. 3.16а представлена микрофотография игольчатого кристаллита, в ходе роста которого в газовую смесь кратковременно добавлялся азот. Регистрация спектральных характеристик и пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции для данного кристаллита производилась аналогичным образом. В качестве примера на рис. 3.16б приведена карта интенсивности излучения в диапазоне длин волн 570-580 нм. Как и в предыдущем случае, в спектре излучения (рис. 3.17) наблюдается пик на длине волны 575 нм, соответствующий бесфононной люминесценции азотно-вакансионных центров, с последующими фононными повторениями, а также излучение на длине волны 738 нм, связанное с наличием кремний-вакансионных дефектов, интенсивность которого максимальна для области вблизи вершины пирамиды.

Следует отметить значительное снижение интенсивности излучения в той части кристаллита, рост которой происходил при целенаправленной подаче азота в газовую смесь (т.е. в области, где поперечный размер кристаллита уменьшается). С высокой вероятностью причиной понижения

интенсивности фотолюминесценции данной области является не только общее уменьшение объёма излучающего материала, но и значительное повышение плотности дефектов в этой части кристаллита. Согласно имеющимся данным, структурные дефекты сконцентрированы преимущественно в его приповерхностной области [103] и могут существенно подавлять эффективность фотолюминесценции за счёт процессов безызлучательной рекомбинации.

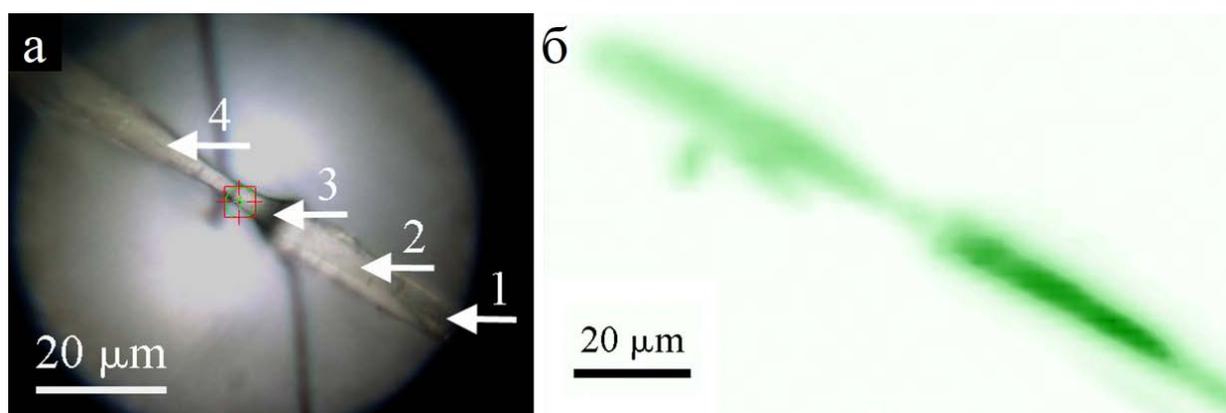


Рисунок 3.16. а) Микрофотография пирамидального кристаллита, в процессе роста которого в газовую смесь кратковременно добавлялся азот. Стрелками обозначены области, для которых были получены спектральные кривые, представленные на рис. 3.17. б) Пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции в диапазоне длин волн от 570 до 580 нм. Интенсивность излучения пропорциональна плотности пикселей на изображении.

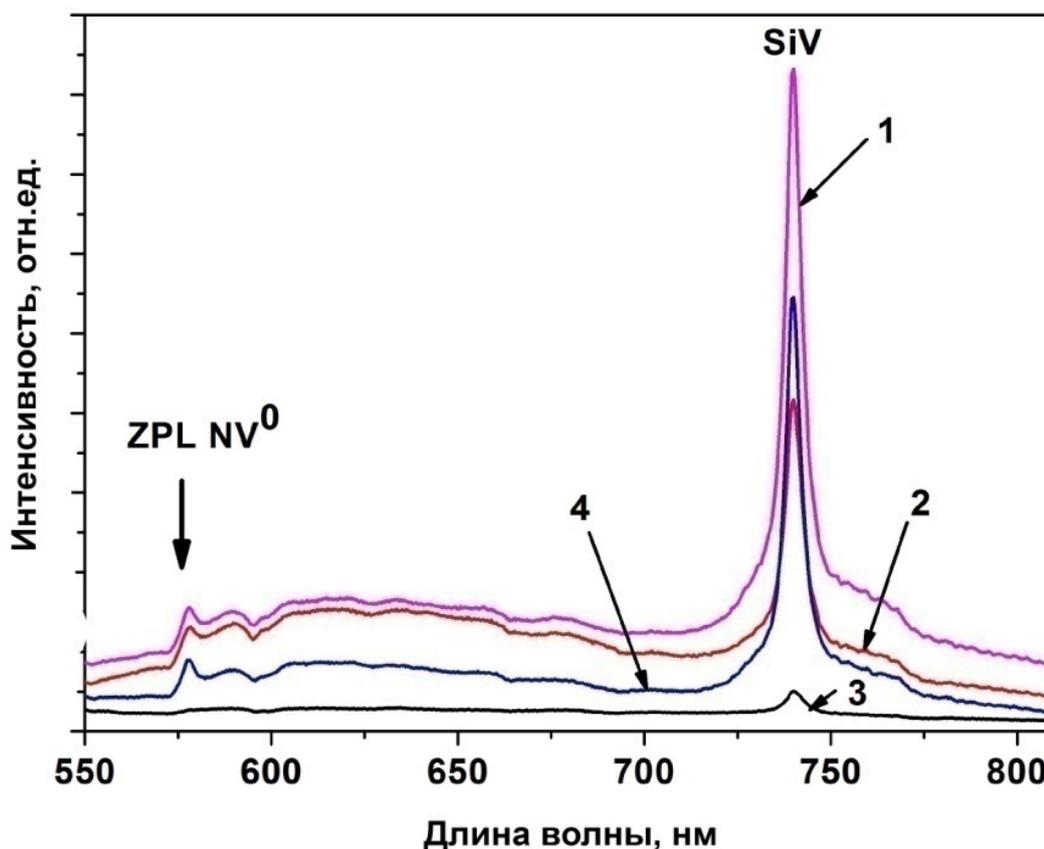


Рисунок 3.17. Спектральные характеристики фотолуминесценции, измеренные для кристаллита, представленного на рис. 3.16, в указанных стрелками областях. Номера соответствуют обозначениям на рис. 3.16а. Кривые сдвинуты относительно друг друга по вертикали для большей наглядности.

Согласно литературным данным, добавление азота в газовую смесь в ходе плазмохимического осаждения должно приводить к изменению соотношения скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$, ускоряя рост в направлениях $\langle 100 \rangle$ приблизительно в 4 раза [104]. При формировании алмазного кристаллита высокая относительная скорость роста грани приводит к уменьшению её площади в ходе его разрастания и постепенному вырождению этой грани в вершину или ребро. Данное обстоятельство находится в исключительно хорошем согласии с полученным экспериментальным результатом: добавление азота в реакционную камеру в

процессе осаждения алмазной плёнки привело к уменьшению поперечного размера формирующихся пирамидальных кристаллитов, т.е. уменьшению площади их граней $\{100\}$. Протяжённость областей кристаллитов, на которых наблюдается инверсия угла схождения боковых поверхностей, составляет приблизительно 4 мкм (см. рис. 3.13 и 3.16). В ходе процесса ГФХО азот подавался в камеру на протяжении 1 часа, следовательно, скорость роста кристаллитов в направлении $[100]$ в указанный период повышалась со стандартной 1 мкм/час до 4 мкм/час, т.е. в 4 раза, что полностью согласуется с результатами работы [104]. Такое увеличение скорости роста сопровождается существенным повышением количества дефектов в структуре формирующейся области кристаллита, что объясняет наблюдавшиеся изменения интенсивности фотолюминесценции для диапазона длин волн 570-580 нм (рис. 3.16 и 3.17).

При исследовании катодолюминесцентных свойств также было обнаружено присутствие азотно-вакансионных и кремний-вакансионных дефектов в структуре изучаемых пирамидальных кристаллитов. Однако форма спектральной зависимости и распределение интенсивности катодолюминесценции значительно отличаются от того, что было зарегистрировано в случае фотолюминесценции. Типичный спектр катодолюминесценции, полученный с помощью оптического спектрометра с CCD-детектором при ускоряющем напряжении 30 кВ, приведён на рис. 3.18. Уменьшение ускоряющего напряжения с 30 до 5 кВ приводило к значительному снижению интенсивности излучения, при этом его спектральные характеристики практически не изменялись. Главный, достаточно широкий пик в измеренном спектре расположен на длине волны 603 нм (приблизительно 2,0 эВ). Данный широкий пик создаёт интенсивный фон, на котором наблюдаются более слабые линии при 738 и 575 нм. Положение данных линий совпадает с аналогичными пиками в спектрах фотолюминесценции (см. рис. 3.15 и 3.17), и они также могут быть

приписаны наличию NV и SiV дефектов в алмазе. В целом вид полученного спектра катодолюминесценции аналогичен форме спектров, регистрируемых для недопированного алмаза (см., например, [105]).

Можно полагать, что составляющими полосы при 603 нм является фонная группа линий излучения центров NV^0 , а также линии, соответствующие отрицательно заряженным азотно-вакансионным центрам NV^- , люминесценция которых происходит на длине волны 639 нм [99, 100, 106]. На рис. 3.18 данной длине волны соответствует плечо указанного широкого пика. Также эта полоса в спектрах катодолюминесценции алмаза приписывается излучательным процессам с участием уровней в его запрещённой зоне, связанных со структурными дефектами. Присутствие соответствующих дефектов отмечалось в алмазных материалах, получаемых методом ГФХО [107].

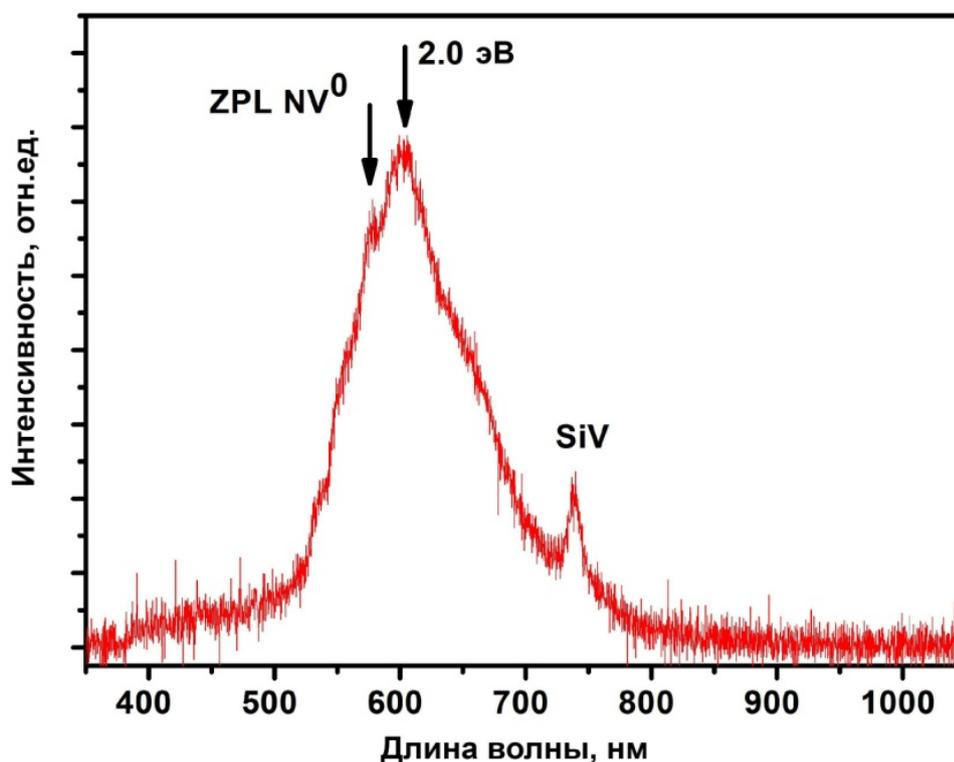


Рисунок 3.18. Спектр катодолюминесценции, измеренный для отдельного пирамидального кристаллита. Указано положение основных линий: при 575 нм (бесфонное излучение NV^0), 603 нм и 738 нм (SiV).

Распределение интенсивности катодолюминесценции кристаллитов двух типов для различных диапазонов длин волн, обозначенных как В (400-520 нм), G (540-660 нм) и R (680-800 нм), представлено на рис. 3.19. Карты были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ с использованием ФЭУ и оптических фильтров, соответствующих указанным спектральным диапазонам (см. параграф 2.2.4). Данные, полученные для образца, в ходе роста которого азот в камеру не добавлялся (рис. 3.19а), говорят об относительно однородном (по образцу изучаемого кристаллита) и одинаковом (для различных диапазонов длин волн) распределении интенсивности катодолюминесценции. Интенсивность излучения плавно возрастает от наиболее тонкой части игольчатого кристаллита (т.е. от вершины) к его более широкой части (т.е. к основанию пирамиды).

Для кристаллитов, полученных с добавлением азота в середине процесса роста (рис. 3.19б), наблюдается существенная неоднородность в распределении интенсивности катодолюминесценции во всех спектральных диапазонах. В области, сформировавшейся до момента подачи азота в реакционную камеру, интенсивность излучения значительно выше по сравнению с интенсивностью люминесценции остальной части кристаллитов. Образец, для которого проводились указанные измерения, соответствует изображению на рис. 3.13г. Одной из причин снижения интенсивности его катодолюминесценции может являться значительное количество разупорядоченного углеродного материала, присутствующего на боковой поверхности кристаллитов, поскольку для повышения механической стабильности процесс окисления данного образца был проведен не до полного удаления малоупорядоченного материала. Область кристаллитов с минимальной интенсивностью излучения соответствует росту при повышенной концентрации азота в газовой фазе. В той части образца, рост которой осуществлялся после прекращения подачи азота в газовую смесь, интенсивность катодолюминесценции снова плавно повышается, но, тем не

менее, остаётся более низкой, чем у области вблизи вершин пирамидальных кристаллитов.

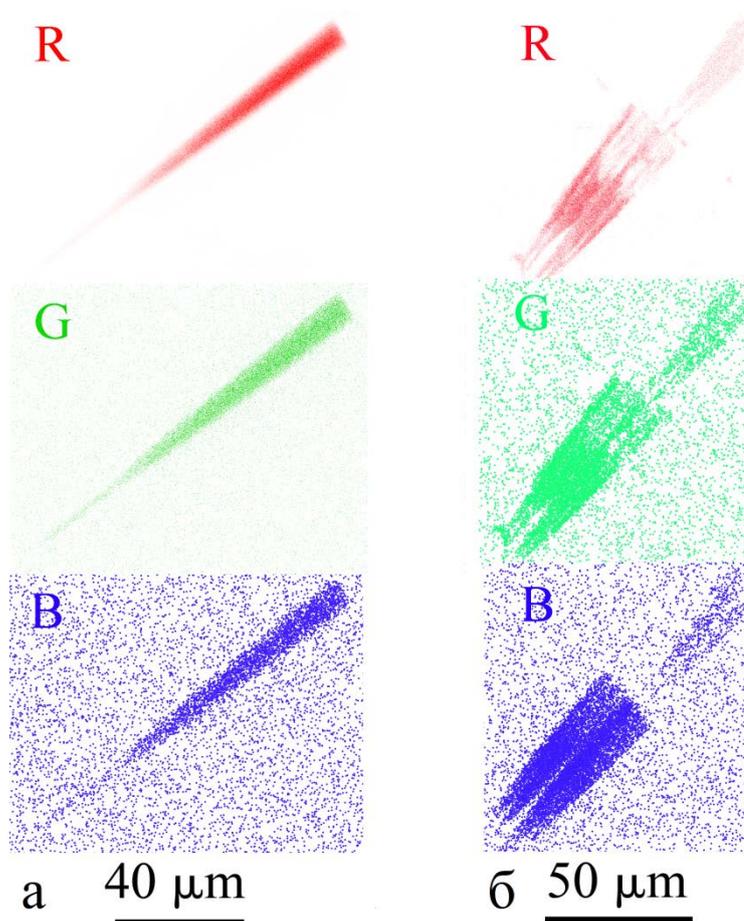


Рисунок 3.19. Распределение интенсивности катодолуминесценции пирамидальных кристаллитов, полученных без добавления (а) и с добавлением (б) азота в газовую смесь в процессе осаждения. Масштабные метки едины для соответствующей группы изображений. Интенсивность излучения пропорциональна плотности пикселей на изображениях. Для наглядности размер пикселей увеличен в три раза в распределении "В" группы изображений (а), а также в распределениях "G" и "B" группы изображений (б).

Наблюдаемые различия спектральных характеристик и распределения интенсивности основных линий фото- и катодо-люминесценции могут

объясняться отличием условий возбуждения и излучательной рекомбинации центров окраски в структуре исследуемых кристаллитов при использовании лазерного излучения и пучка электронов. Фотоны на длине волны 473 нм проникают на всю глубину кристаллита и возбуждают центры окраски, расположенные внутри его объёма. При этом эффективность оптического возбуждения и излучательной рекомбинации, связанной с дефектными центрами, расположенными вблизи поверхности кристаллита, относительно невелика. Глубина проникновения в алмаз электронов, ускоренных напряжением 30 кВ, также сравнима с поперечным размером кристаллита [108, 109], однако значительная доля вторичных электронов поглощается в приповерхностной области, в которой концентрация структурных дефектов повышена. Снижение интенсивности электронного пучка с глубиной в сочетании с падением эффективности возбуждения глубоко расположенных центров излучения приводит к существенному изменению соотношения интенсивностей соответствующих линий [110].

Таким образом, на основании проведённого анализа спектральных характеристик фото- и катодо-люминесценции можно сделать вывод о формировании азотно-вакансионных и кремний-вакансионных дефектов в структуре пирамидальных алмазных кристаллитов в процессе их роста при плазмохимическом осаждении. SiV центры локализованы преимущественно вблизи вершин кристаллитов и возникают в результате проникновения кремния из материала подложки в алмаз. NV центры формируются из-за внедрения в кристаллическую структуру азота, присутствующего в газовой фазе по причине его неконтролируемого попадания в реакционную камеру из окружающей атмосферы.

Глава 4. Получение и исследование квазидвумерных кристаллитов алмаза

Помимо нитевидных и иглоподобных алмазных материалов, значительный интерес для современных технологий представляют квазидвумерные алмазные и алмазоподобные структуры [111, 112]. Возможность существования таких углеродных материалов, как графан и диаман, была теоретически предсказана в работах [113] и [114] соответственно. Пластинчатые алмазные кристаллиты гексагональной формы были получены в работах [115-117] методом ГФХО в плазме СВЧ-разряда на различных подложках. В этих работах ключевым фактором, определившим форму и огранку сформировавшихся кристаллитов, являлась очень высокая температура в зоне осаждения (приблизительно 1100°C).

Согласно имеющимся литературным данным и полученным в настоящей работе результатам (см. параграф 3.1), повышение температуры подложки при газофазном осаждении алмаза в диапазоне от 800 до 1000°C приводит к увеличению скорости роста граней {111} [118] формирующихся кристаллитов. Однако при более высоких температурах (выше 1000°C) скорость роста этих граней (относительно скорости роста граней {100}) может существенно понижаться. По имеющимся представлениям, для формирования нового атомарного слоя на грани {111} необходимо первичное образование на ней трёхатомного зародыша (см. главу 1). Вероятность этого процесса должна уменьшаться с увеличением температуры выше 1000°C из-за интенсивного перехода углеродных атомов с поверхности растущего кристаллита обратно в газовую фазу [115, 79].

В данной работе квазидвумерные алмазные структуры были получены осаждением из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока, на стандартных кремниевых подложках, описанных в

параграфе 2.1. ГФХО алмазного материала производилось при следующих параметрах: температура подложки составляла более 1000°C, давление газов в камере 9,5 кПа, концентрация метана 3%, сила тока разряда около 9-9,5 А. Длительность процесса составляла порядка 2 часов. Такие условия были выбраны из соображений общей стабильности тлеющего разряда, необходимости осаждения углеродного материала в форме алмаза с достаточной степенью структурного совершенства и уменьшения скорости роста граней {111} формирующихся алмазных кристаллитов.

На рис. 4.1 приведено РЭМ-изображение участка поликристаллической плёнки, сформировавшейся в результате процесса ГФХО, проведённого при описанных выше условиях. Полученный материал представляет собой совокупность пластинчатых алмазных кристаллитов, имеющих нанометровую толщину и поперечные размеры порядка нескольких микрометров. Следует отметить, что материал, полученный осаждением при указанных параметрах в течение более длительного времени (4 и более часов), представлял собой алмазные плёнки, сформированные кристаллитами кубооктаэдрической формы с многочисленными нарушениями структуры и обильной графитизацией на поверхности, не представлявшие особого интереса для практических применений и научных исследований в рамках данной работы.

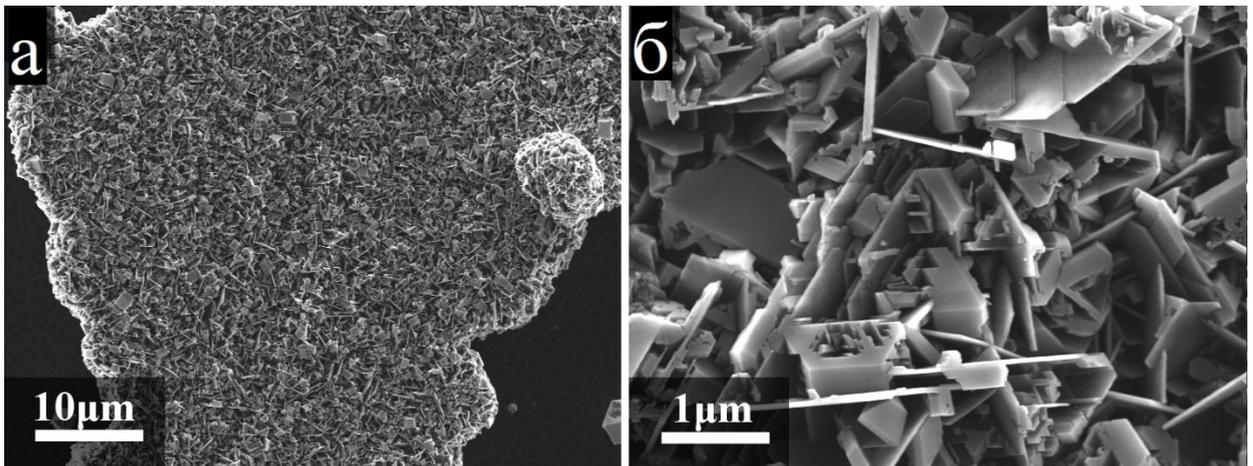


Рисунок 4.1. РЭМ изображения участков алмазной плёнки, сформированной пластинчатыми кристаллитами, полученные при различном увеличении.

На рис. 4.2 представлены РЭМ изображения участков плёнки с пониженной концентрацией начальных зародышей, на которых кристаллиты сформировались в виде изолированных конгломератов. Толщина алмазных пластин составляет несколько десятков нанометров. В большинстве случаев они имеют гексагональную форму и достаточно ровную границу, а на главной плоскости отсутствуют видимые дефекты. В некоторых областях плёнки наблюдались поликристаллы, структура которых указывает на возможность одновременного формирования плоских кристаллитов алмаза и объёмных кристаллитов кубооктаэдрической формы (рис. 4.2а,в,г).

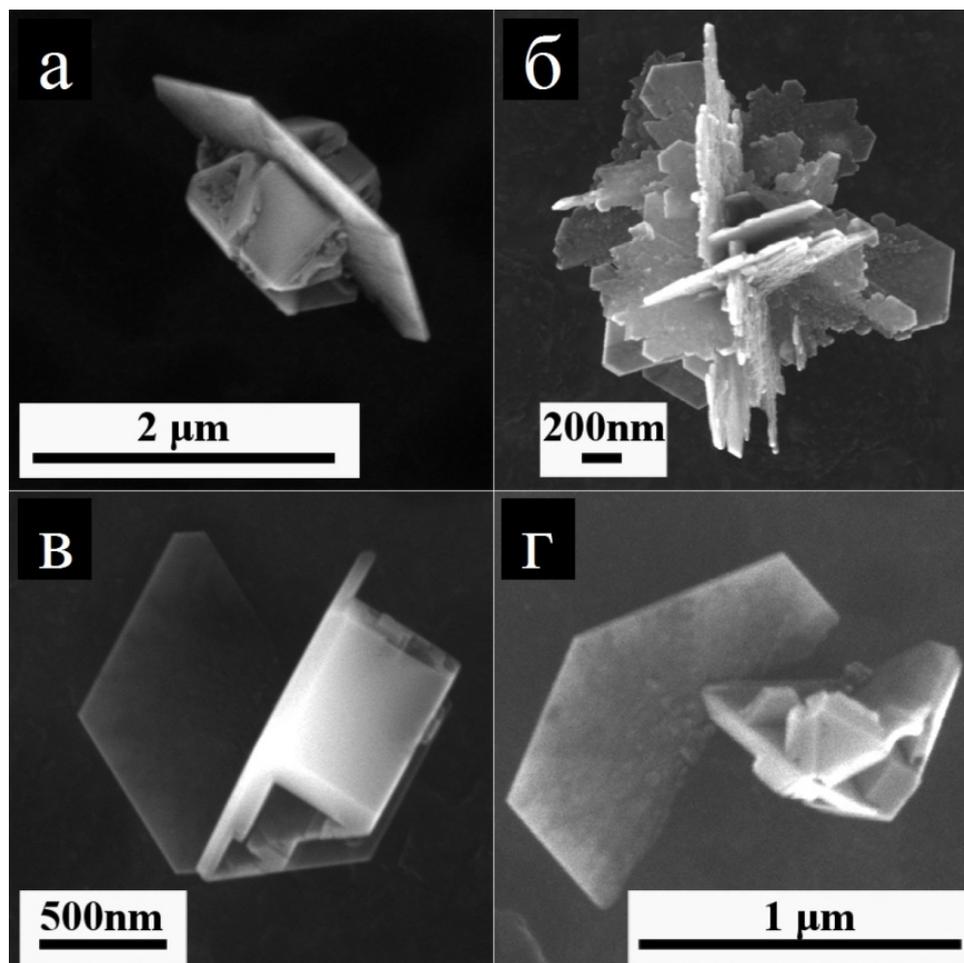


Рисунок 4.2. РЭМ-изображения: а, в, г) алмазных пластин в комбинации с объёмными кристаллитами; б) изолированной группы плоских кристаллитов.

Изучение структуры пластинчатых кристаллитов проводилось с использованием просвечивающей микроскопии. Для ПЭМ-исследований отдельного кристаллита применялась стандартная "Н-bar" методика. Данная методика подразумевает покрытие слоем платины участка подложки с индивидуальной алмазной пластиной; создание при помощи сфокусированного пучка ионов тонкого среза композитного покрытия, содержащего слой платины, алмазную пластину и материал подложки; крепление этого среза на микродырчатую сетку электронного микроскопа (с использованием OmniProbe) с последующим уменьшением толщины образца при помощи сфокусированного пучка ионов.

Данные ПЭМ и дифракционные картины, полученные в результате прохождения электронного пучка перпендикулярно плоскости отдельных кристаллитов, демонстрируют высокую степень их структурного совершенства и отсутствие заметных дефектов упаковки (типичные изображения приведены на рис. 4.3). Наблюдаемая на электронограмме вращательная симметрия шестого порядка говорит о кристаллографическом направлении семейства $\langle 111 \rangle$. Межплоскостное расстояние $\{0\bar{2}2\}$, вычисленное на основе данных дифракционной картины, составляет 1,26 Å и совпадает с аналогичным значением [119], рассчитанными по формуле $\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ для постоянной решётки алмаза $a=3,567$ Å и индексов Миллера $\{hkl\}$, равных $\{0\bar{2}2\}$ соответственно. Таким образом, эти пластинчатые структуры представляют собой алмазные кристаллиты, сформированные гранями $\{111\}$, рост главной плоскости которых в соответствующих направлениях происходит исключительно медленно, что обеспечивает наблюдаемую огранку и малое количество сформировавшихся атомарных слоёв. В то же время в направлениях, параллельных главной плоскости, рост кристаллита происходит намного быстрее.

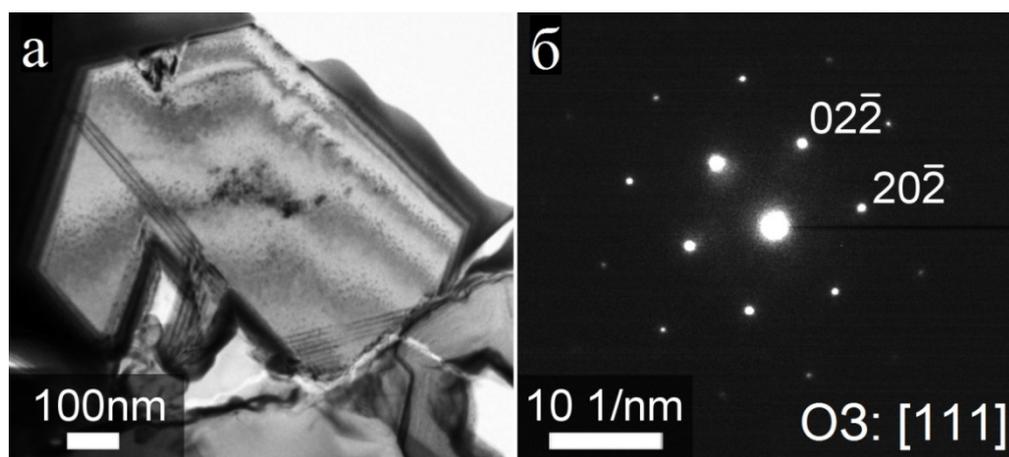


Рисунок 4.3. а) ПЭМ изображение одиночного пластинчатого кристаллита. б) Дифракционная картина, полученная в результате прохождения электронного пучка перпендикулярно плоскости кристаллита.

То, что данные кристаллиты сформированы гранями $\{111\}$, также подтверждает величина угла, образованного отдельными пластинами, формирующими группу на рис. 4.2б. Указанный угол, равный примерно $70,5^\circ$, соответствует углу между различными гранями семейства $\{111\}$, например, (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Схожая структура также наблюдалась в случае других квазидвумерных кристаллов с ГЦК решёткой [120].

Механизм формирования алмазных кристаллитов в виде пластин гексагональной формы был предложен в работе [115]. Согласно данной модели, на боковой поверхности кристаллита в пространстве между двумя двойниковыми плоскостями на грани (111) (эквивалентными монослоям лонсдейлита – см. главу 1) образуются входящие углы, являющиеся благоприятными участками для присоединения углеродсодержащих радикалов в процессе газофазного осаждения. Атомы углерода, присоединяющиеся в этой области, будут иметь более одной связи с решёткой формирующегося кристаллита и, следовательно, будут обладать существенно большей стабильностью по отношению к травлению и переходу обратно в газовую фазу. Это обстоятельство способствует интенсивному росту кристаллита в пространстве между указанными плоскими дефектами упаковки в параллельных им направлениях. Наличие двойников на грани (111) и входящих углов на боковой поверхности полученных пластинчатых структур было подтверждено данными электронной микроскопии. Типичное ПЭМ изображение приведено на рис. 4.4.

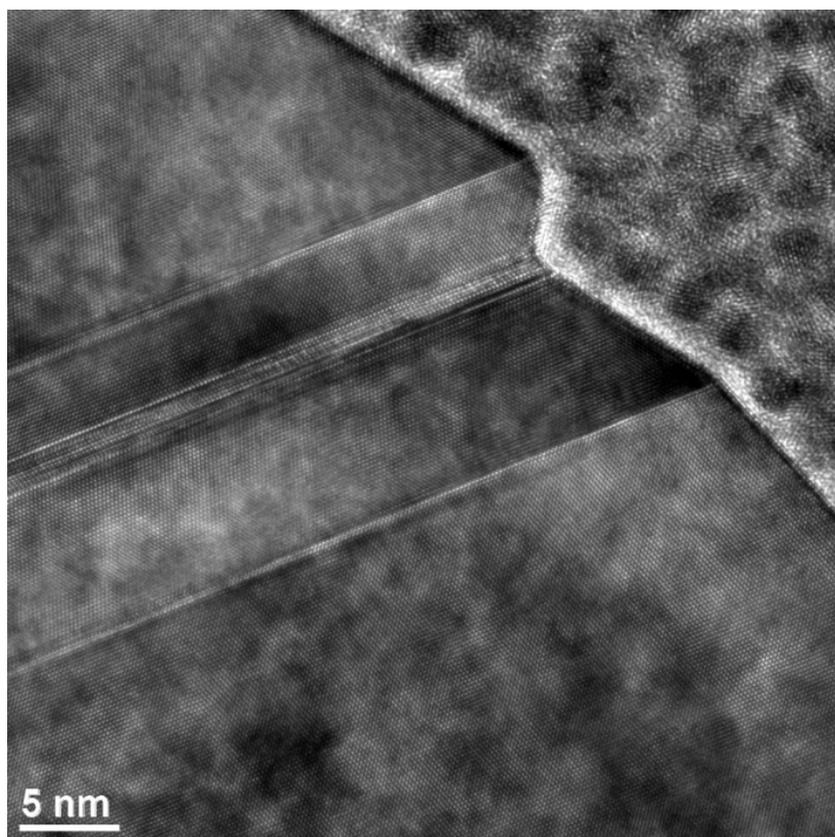


Рисунок 4.4. ПЭМ изображение участка боковой поверхности пластинчатого кристаллита, демонстрирующее наличие двойниковых плоскостей на грани (111) и входящих углов на данной поверхности. Плоскость рисунка перпендикулярна плоскости кристаллита, т.е. параллельна направлению [111].

Как отмечалось ранее, скорость роста алмазного кристаллита в направлениях $\langle 111 \rangle$ зависит от вероятности формирования трёхатомного зародыша на соответствующих гранях и значительно понижается при очень высоких температурах (1000°C и более) на поверхности растущего алмаза. В сочетании с процессом, описанным выше, сформировавшийся в результате газофазного осаждения при таких условиях кристаллит будет иметь пластинчатую форму с ярко выраженной 111-огранкой. Корректность описанной модели была подтверждена результатами численного моделирования, проведённого в работе [115].

При наличии двух пересекающихся пар плоских дефектов упаковки указанного типа (например, в смежных секторах роста граней $\{111\}$ одного алмазного кристаллита или при разрастании двух близкорасположенных начальных зародышей) входящий угол, т.е. благоприятный для осаждения углерода участок, образуется также в области между ними. Присоединение углеродсодержащих радикалов в области их пересечения приводит к образованию объёмного кубооктаэдрического кристаллита параллельно с вышеописанным процессом роста алмазных пластин, т.е. к формированию структуры, показанной на рис. 4.2в,г. При этом в зависимости от соотношения скоростей роста объёмного и пластинчатого кристаллитов их размеры в итоге могут существенно отличаться.

При разрастании алмазного зародыша, содержащего только одну двойниковую плоскость на грани (111), должен сформироваться объёмный зеркально-симметричный кристаллит (например, бипирамида), что также было подтверждено результатами численного моделирования в работе [115]. Таким образом, обязательным условием формирования алмазного кристаллита в виде пластины гексагональной формы является наличие в его структуре двух или более плоских дефектов упаковки грани (111). Данное обстоятельство находится в хорошем согласии с результатами теоретических расчётов, проведённых для кристаллов с ГЦК решёткой в работах [121, 122] на основании модифицированного метода Вульфа [123, 124], в рамках которого учитывается кинетика роста формирующегося кристалла, а также собственная энергия двойниковых плоскостей. Согласно результатам работы [121], формирование пластинчатого кристалла гексагональной формы с ГЦК решёткой является результатом высокой относительной скорости роста граней $\{100\}$ и наличия нескольких параллельных двойников на грани (111). Главная плоскость кристалла при этом соответствует грани (111).

Таким образом, формирование пластинчатых кристаллитов алмаза гексагональной формы при осаждении из метан-водородной смеси,

активированной разрядом постоянного тока, при указанных ранее параметрах обусловлено высокой температурой в зоне конденсации, приводящей к очень низкой скорости роста кристаллитов в направлениях $\langle 111 \rangle$, а также наличием плоских дефектов упаковки на гранях $\{111\}$. Низкая концентрация метана в газовой фазе обеспечивает осаждение углерода в форме алмаза с высокой степенью структурного совершенства. Возможность искусственного синтеза квазидвумерных алмазных кристаллов, имеющих пластинчатую форму и толщину в несколько десятков нанометров, методом плазмохимического осаждения с учётом низкой стоимости и массовости их получения представляет значительный интерес для целого ряда приложений в оптике, электронике и прочих областях современных технологий.

Заключение

В данной работе было проведено разностороннее исследование поликристаллических алмазных плёнок, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока, и сделаны выводы об особенностях процессов роста кристаллитов, входящих в их состав, а также о механизмах, определяющих структурно-морфологические характеристики получаемых кристаллитов. Полученные результаты подтверждены согласием экспериментальных данных с результатами теоретического анализа и численного моделирования. В ходе работы были разработаны методики получения алмазных структур уникальной формы.

Основные результаты работы:

- 1) Установлена зависимость отношения скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ кристаллитов алмаза от температуры подложки в ходе формирования поликристаллических алмазных плёнок методом химического осаждения из газовой фазы. Продемонстрирована возможность контролируемого изменения угла при вершине пирамидальных алмазных кристаллитов в процессе их роста.
- 2) С помощью метода селективного окисления выявлена пористая дендритоподобная структура секторов роста граней $\{111\}$ кристаллитов, составляющих текстурированные алмазные плёнки. Произведён теоретический анализ, объясняющий её возникновение в ходе осаждения алмаза в плазме разряда постоянного тока.
- 3) Разработана численная модель роста кристаллитов алмаза в плазме разряда постоянного тока, основанная на механизме геометрического отбора

и общих закономерностях формирования текстурированных алмазных плёнок. Осуществлена её программная реализация и продемонстрировано соответствие результатов численного моделирования и экспериментальных данных, полученных с использованием электронной микроскопии.

4) Экспериментально обнаружено наличие азотно-вакансионных и кремний-вакансионных дефектов в структуре иглоподобных алмазных кристаллов, полученных селективным окислением текстурированных поликристаллических плёнок. Получены данные о пространственном распределении таких центров окраски. Исследовано влияние примесей азота в газовой смеси на процесс формирования алмазных плёнок и скорости роста граней алмазных кристаллитов.

5) Методом химического осаждения из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, получены квазидвумерные алмазные кристаллиты с высокой степенью структурного совершенства. Исследованы структурно-морфологические свойства данных кристаллитов и сделаны предположения о механизмах их формирования.

Выводы, сделанные на основании полученных в работе результатов:

1) При газофазном химическом осаждении (100)-текстурированной алмазной плёнки температура в зоне конденсации углерода оказывает определяющее влияние на отношение скоростей роста граней $\{111\}$ и $\{100\}$ составляющих её кристаллитов. Понижение температуры приводит к увеличению значения параметра α и, соответственно, уменьшению угла при вершине формирующихся пирамидальных кристаллитов. Повышение температуры подложки в диапазоне до 950-1000°C увеличивает общую скорость роста алмазных кристаллитов за счёт более интенсивной активации поверхности растущей плёнки.

2) Боковая поверхность алмазных пирамид содержит многочисленные дефекты упаковки, имеющие в т.ч. двойниковую природу, которые, однако, не распространяются внутрь самих кристаллитов. Ориентация кристаллитов малого размера, образующихся на ней в результате процессов вторичной нуклеации, определяется особенностями кристаллической структуры и рельефа данной поверхности и в большинстве случаев близка к направлениям $\langle 111 \rangle$ роста первичных кристаллитов.

3) Помимо процессов вторичной нуклеации и двойникования, одной из причин высокой степени дефектности секторов роста граней $\{111\}$ растущих кристаллитов алмаза является неполное формирование атомарных слоёв на гранях этого типа в ходе плазмохимического осаждения. В сочетании с блокированием доступа углеродсодержащей газовой среды к ряду областей данных граней это приводит к формированию фронта роста граней $\{111\}$ в виде разреженной пористой структуры.

4) В ходе роста пирамидальных алмазных кристаллитов при газофазном химическом осаждении в их структуре формируются азотно-вакансионные (NV) и кремний-вакансионные (SiV) точечные дефекты. NV-дефекты относительно равномерно распределены по всему объёму формирующихся кристаллитов, в то время как концентрация SiV-дефектов значительно повышена в области вблизи вершин алмазных пирамид. Наиболее вероятной причиной формирования азотно-вакансионных центров окраски в структуре кристаллитов является неконтролируемое проникновение азота в реакционную камеру из окружающей атмосферы. Присутствие кремния можно объяснить использованием кремниевых подложек, материал которых в процессе газофазного осаждения диффундирует в прилегающую область алмазной плёнки, соответствующую вершинам пирамидальных кристаллитов.

5) Добавление азота с концентрацией порядка 1% в метан-водородную смесь оказывает существенное влияние на процесс плазмохимического осаждения алмаза. Присутствие азота в газовой фазе приводит к изменению соотношения скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ формирующихся кристаллитов, ускоряя их рост в направлениях $\langle 100 \rangle$ приблизительно в 4 раза, что сопровождается значительным повышением количества структурных дефектов. По этой причине эффективность люминесценции NV-центров в алмазных кристаллитах, полученных при добавлении азота в газовую смесь, существенно понижается.

6) Эффективность свечения примесно-вакансионных центров окраски при возбуждении пучком электронов снижена по сравнению с фотолюминесценцией. Это обусловлено повышенной концентрацией структурных дефектов в приповерхностной области пирамидальных кристаллитов, которые оказывают существенное влияние на интенсивность и спектральные характеристики регистрируемого излучения.

7) На начальной стадии процесса газофазного химического осаждения углерода при малой концентрации метана и очень высокой температуре (более 1000°C) происходит рост кристаллитов алмаза в форме пластин нанометровой толщины с высокой степенью структурного совершенства. Их кристаллическая структура сформирована гранями $\{111\}$ и содержит двойниковые плоскости, эквивалентные внедрению монослоёв лонсдейлита. Наличие таких двойников играет решающую роль в процессе формирования кристаллитов алмаза пластинчатой формы. Наиболее вероятной причиной малой скорости роста главных плоскостей в направлении $\langle 111 \rangle$ является исключительно высокая температура. При одновременном формировании алмазных пластин и объёмных кристаллитов кубооктаэдрической формы скорости роста кристаллитов двух указанных типов могут существенно различаться.

В заключение хочу выразить огромную благодарность профессору Александру Николаевичу Образцову за общее научное руководство, неоценимую помощь в проведении исследований и осмыслении полученных результатов, всестороннюю поддержку и ценные методические указания по составлению и оформлению текста настоящей работы.

Благодарю Рината Рамиловича Исмагилова за плодотворное сотрудничество, многочисленные продуктивные обсуждения и готовность поделиться опытом.

Хочу также сказать спасибо С.А. Малыхину, А.С. Орехову, А.Л. Чувилину, Е.А. Образцовой и Е.В. Коростылёву за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Выражаю признательность всем товарищам из лаборатории углеродных материалов и сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также коллегам из Института общей физики имени А.М. Прохорова РАН и Университета Восточной Финляндии.

Перечень публикаций по результатам работы

A1) Zolotukhin Aleksey A., Dolganov Matvey A., Alekseev Andrey M., Obraztsov Alexander N. Single-crystal diamond microneedles shaped at growth stage. *Diamond and Related Materials*, 2014, 42, 15-20.

A2) Ismagilov Rinat R., Khamidullin Ildar R., Kleshch Victor I., Malykhin Sergei A., Alexeev Andrey M., Obraztsov Alexander N. Fluid modeling for plasma-enhanced direct current chemical vapor deposition. *Journal of Nanophotonics*, 2016, 10, № 1, 103598.

A3) Alexeev Andrey M., Ismagilov Rinat R., Ashkinazi Evgeniy E., Orekhov Andrey S., Malykhin Sergei A., Obraztsov Alexander N. Diamond platelets produced by chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2016, 65, 13-16.

A4) Алексеев А.М., Исмагилов Р.Р., Ашкинази Е.Е., Орехов А.С., Малыхин С.А., Образцов А.Н. Квазидвумерные кристаллы алмаза: осаждение из газовой фазы и структурно-морфологические свойства. *Физика твёрдого тела*, 2016, 58, № 7, 1408-1412.

A5) А.М. Алексеев, Ф.Т. Туякова, Е.А. Образцова, Е.В. Коростылёв, Д.В. Клинов, К.А. Прусаков, С.А. Малыхин, Р.Р. Исмагилов, А.Н. Образцов. Люминесцентные свойства монокристаллов алмаза пирамидальной формы. *Физика твёрдого тела*, 2016, 58, № 11, 2224-2228.

A6) Tuyakova Feruza T., Obraztsova Ekaterina A., Korostylev Evgeny V., Klinov Dmitry V., Prusakov Kirill A., Alekseev Andrey M., Ismagilov Rinat R., Obraztsov Alexander N. Photo-and Cathodo-Luminescence of Needle-Like Single Crystal Diamonds. *Journal of Luminescence*, 2016, 179, 539-544.

Доклады, сделанные на научных конференциях

- 1) Alexeev A.M., Tuyakova F.T., Ismagilov R.R., Obraztsov A.N. Experimental study and computer simulation of the growth of single-crystal diamond microneedles. 4th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijärvi, Финляндия, 2014.
- 2) Tuyakova F.T., Obraztsova E.A., Ismagilov R.R., Alexeev A.M., Obraztsov A.N. Single crystal diamond with locally incorporated nitrogen impurities. "International Conference on Diamond and Carbon Materials", Madrid, Испания, 2014.
- 3) Alexeev A.M., Ismagilov R.R., Obraztsov A.N. Single-Crystal Diamond Microneedles Shaped at Growth Stage. "International Conference on Nanostructured Materials", Москва, Россия, 2014.
- 4) Alexeev Andrey M., Ismagilov Rinat R., Ashkinazi Evgeniy E., Orekhov Anton S., Malykhin Sergei A., Obraztsov Alexander N. Diamond platelets produced by chemical vapor deposition. "International Conference on Diamond and Carbon Materials", Bad Homburg, Германия, 2015.
- 5) Tuyakova Feruza T., Obraztsova Ekaterina A., Korostylev Evgeny V., Klinov Dmitry V., Prusakov Kirill A., Alexeev Andrey M., Ismagilov Rinat R., Obraztsov Alexander N. Photo- and cathodo-luminescence of needle-like single crystal diamond crystallites. "International Conference on Diamond and Carbon Materials", Bad Homburg, Германия, 2015.
- 6) Алексеев А.М., Туякова Ф.Т. Получение и применение монокристаллов алмаза иглоподобной формы. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2015", Москва, Россия, 2015.

- 7) Alexeev A.M., Ismagilov R.R., Ashkinazi E.E., Orekhov A.S., Malykhin S.A., Obraztsov A.N. Quasi-two-dimensional diamond produced by chemical vapor deposition. 5th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Imatra, Финляндия, 2016.
- 8) Kudarenko I.P., Alexeev A.M., Ismagilov R.R., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Obraztsov A.N. Quasi-two-dimensional diamond: structure and mechanical properties. 5th International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Imatra, Финляндия, 2016.
- 9) Obraztsova Ekaterina A., Tuyakova Feruza T., Korostylev Evgeny V., Klinov Dmitry V., Prusakov Kirill A., Alekseev Andrey A., Ismagilov Rinat R., Obraztsov Alexander N. Photo- and Cathodo-Luminescence of Monocrystalline Diamond Needles. "Nanocarbon for Optics and Electronics", Калининград, Россия, 2016.
- 10) Алексеев А.М., Мальных С.А. Получение и свойства квазидвумерных алмазных кристаллов. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2016", Москва, Россия, 2016.
- 11) Алексеев А.М., Образцов А.Н. Особенности процесса роста кристалла алмаза при осаждении в плазме разряда постоянного тока. "Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов", Москва, Россия, 2017.
- 12) Алексеев А.М. Особенности процесса роста микрокристаллического алмаза при осаждении из газовой фазы. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2017", Москва, Россия, 2017.

Список литературы

1. R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 1997, 35, 1654-1658.
2. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, USA, NP, 1993.
3. Дементьев А.П., Маслаков К.И. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц. *ФТТ*, 2004, 46, № 4, 662-664.
4. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов. *ФТТ*, 2004, 46, № 4, 581-584.
5. The Properties of Diamond. Ed. by Field J.E., London, Academic Press, 1990, 675.
6. Iijima S. Helical Microtubules Of Graphitic Carbon. *Nature*, 1991, 354, 56-58.
7. R.F. Davis (Ed.), Diamond Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1992.
8. "Алмаз", Большая советская энциклопедия, М.: Советская энциклопедия, 1969-1978.
9. Lee S.-Tong, Lin Zhangda, Jiang Xin. CVD diamond films: nucleation and growth. *Mat. Science and Engineering*, 1999, 25, 123-154.
10. Hiscocks M.P., Kaalund C.J., Ladouceur F., Huntington S.T., Gibson B.C., Trpkovski S., Simpson D., Ampem-Lassen E., Prawer S. and Butler J.E. Characteristics of graphene-layer encapsulated nanoparticles fabricated using laser ablation method. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17, 664-668.
11. Pace E., Pini A., Corti G., Bogani F., Vinattieri A., Pickles C.S. and Sussmann R. CVD diamond coatings for ultraviolet. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10, 736-743.

12. Miller A.J., Reece D.M., Hudson M.D., Brierley C.J. and Savage J.A. Diamond coatings for IR applications. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6, 386-389.
13. M. Adamschik, J. Kusterer, P. Schmidt, K.B. Schad, D.Grobe, A. Floter. Diamond microwave micro relay. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11, 672-676.
14. A.B. Hutchinson, P.A. Truitt, K.C. Schwab, L. Sekaric, J.M. Parpia, H.G. Craighead, J.E. Butler. Dissipation in nanocrystalline-diamond nanomechanical resonators. *Applied Physics Letters*, 2004, 84, 972.
15. Calvani P., Corsaro A., Sinisi F., Rossi M.C., Conte G., Giovine E., Ciccognani W. and Limiti E. Microwave operation of sub-micrometer gate surface channel MESFETs in polycrystalline diamond. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2009, 51, 2786-2788.
16. J.P. Bade, S.R. Sahaida, B.R. Stoner, J.A. von Windheim, J.T. Glass, K. Myata, K. Nishimura and K. Kobashi. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2, 816.
17. P. Bergonzo, D. Tromson and C. Mer. CVD diamond-based semi-transparent beam-position monitors for synchrotron beamlines: preliminary studies and device developments at CEA/Saclay. *J. Synchr. Rad*, 2006, 13, N.2, 151-158.
18. Gurbuz Y., Kang W.P., Davidson J.L., Kerns D.V. Jr and Zhou Q. PECVD diamond-based high performance power diodes. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2005, 20, 1-10.
19. B. Ilic, Y. Yang, H.G. Craighead. Virus detection using nanoelectromechanical devices. *Applied Physics Letters*, 2004, 85, 2604.
20. Soh K.L., Kang W.P., Davidson J.L., Wong Y.M., Cliffl D.E., Swain G.M. Diamond-derived ultramicroelectrodes designed for electrochemical analysis and bioanalyte sensing. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17, 900-905.
21. R. Kalish. The search for donors in diamond. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10, 1749-1755.

22. G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P.R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachrup. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nat. Mat.*, 2009, 8, 383.
23. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachrup, C. von Borczyskowsky. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 1997, 276, 2012.
24. P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M.L. Markham, D.J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, J. Wrachup. Quantum register based on coupled electron spins in a room-temperature solid. *Nature Phys.*, 2010, 6, 249.
25. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Wenfurter. Stable solid-state source of single photons. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85, 290.
26. F. Dolde, H. Fedder, M.W. Doherty, T. Nobauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L.C.L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachrup. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics*, 2011, 7, 459.
27. Obratsov A.N., Timofeev M.A., Guseva M.V., Babaev V.G., Valiullova Z.Kh., Babina V.M. Comparative study of microcrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4, 968-971.
28. Верещагин А.Л., Юрьев Г.С. Структура детонационных наноалмазов. *Неорганические материалы*, 2003, 39, №3, 312-318.
29. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмаза. *ФТТ*, 2004, 46, №4, 621-628.
30. Дементьев А.П., Маслаков К.И. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц. *ФТТ*, 2004, 46, №4, 662-664.
31. Spitsyn B.V. Growth of Diamond Films from the Vapour Phase in "Handbook of Crystal Growth". Ed. by D.T.J. Hurle. Amsterdam, Elsevier, 1994, 3, 403-456.

32. Bachman P.K. Plasma CVD Techniques for low pressure synthesis of diamond in "Properties and Growth of Diamond". Ed. by Davies Gordon. London, UK, 1993, 349-363.
33. Fox B. Diamond Film in "Thin Film Technology Handbook". Ed. by Aicha A.R. Elshabini-Riad and Fred D. Barlow III, 7-1 - 7-74.
34. Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology ed. by Karl E. Spear and John P. Dismukes. Wiley, Chichester, UK, 1994, 663.
35. Evans T. in "The Properties of Diamond" ed. by J.E. Field. USA, Academic Press, 1979.
36. Field J.E. in "The Properties of Diamond" ed. by J.E. Field. USA, Academic Press, 1979.
37. Bruton E. Diamonds. Chilton Book Co., 1978, 369-395.
38. Clausing R.E., Heatherly L., Horton L.L. et al. Textures and morphologies of chemical vapor deposited (CVD) diamond. Diamond and Related Materials, 1992, 1, 411-429.
39. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография в четырёх томах. М.: Наука, 1979.
40. Knuyt G., Neshidek M., Vandeveld T. On the development of CVD diamond film morphology due to the twinning on {111} surfaces. Diamond and Related Materials, 1997, 6, 435-439.
41. Knuyt G., Nesladek M., Meykens K. et al. On the {111} penetration twin density in CVD diamond films. Diamond and Related Materials, 1997, 6, 1697-1706.
42. Lawrence S. Pan, Don R. Cania. Diamond: Electronic Properties and Applications. Kluwer Ac. Pub., 1994, 176-192.
43. Davies G. The optical properties of diamond in "Chemistry and Physics of Diamond" ed. by J.P.L. Walker and P.A. Thrower, Marcel Dekker Inc., NY, 1977.

44. Clark C.D., Mitchell E.W.J., Parsons B.J. Color centers and Optical Properties in "The Properties of Diamond" ed. by J.E. Field. Academic Press, London, 1979, 23.
45. Walker J. Optical Absorption and luminescence of Diamond. Rep. Prog. Phys. 1979, 42, 1606.
46. Clark C.D. Optical Properties of Diamond in "Physical Properties of Diamond" ed. by R. Berman. Clarendon Press, Oxford, 1965, 295.
47. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов. Драгоценные металлы. Драгоценные камни, 2009, 12, 180.
48. Felton S., Edmonds A.M., Newton M.E., Twitchen D.J. Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond. Physical Review B, 2008, 77.
49. C.F.O. Graeff, C.E. Nebel, M. Stutzmann et al. Characterization of textured polycrystalline diamond by electron spin resonance spectroscopy. J. Appl. Phys., 1997, 81, 234.
50. Малоголовец В.Г. Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами. Автореферат диссертации к.ф.-м.н., Киев, ИПМ АН УССР, 1979, 21.
51. С.С. Моливер. Электронная структура нейтрального примесного комплекса кремний-вакансия в алмазе. Журнал технической физики, 2003, 73, №11, 90-94.
52. Davies G. Charge states of vacancy in diamond. Nature, 1977, 269, 5628, 498-500.
53. Newton M.E., Cambell B.A., Anthony T.R., Davies G. Abstract. 12th European Diamond Conference, 2001, Budapest, Abstract book, 11.4..
54. Davies G., Lawson S., Collins A., Mainwood A., Sharp S. Vacancy-related centers in diamond. Phys. Rev. B, 1992, 46.

55. Y. Bar-Yam, T.D. Moustakas. Defect-induced stabilization of diamond films. *Nature*, 1989, 342, 786-787.
56. R.G. Buckley, T.D. Moustakas, Ling Ye, J. Varon. Characterization of filament-assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 1989, 66, 3595-3599.
57. Шубников А.В. Образование кристаллов. Москва-Ленинград: изд-во АН СССР, 1947, 25.
58. van der Drift A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited films. *Philips Res. Rep*, 1967, 22, 267-287.
59. W. Kulisch and C. Popov. On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi*, 2006, 203, 203-219.
60. Справочник "Физические величины". Под. ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991.
61. Yugo S., Kimura T. in Saito S., Fukunaga O., Yoshikawa M. (eds) *Proc. 1st Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology*, KTK Scientific Publishers, 1990.
62. Butler J.E., Sumant A.V.. *The CVD of Nanodiamond Materials. Chemical Vapor Deposition*, 2008, 14, 14-60.
63. Yang T. Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar MPCVD. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10, 2161-2166.
64. Золотухин А.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: 01.04.07, физический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2007.
65. Haubner R., Lux B. Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20, 93-100.
66. Tang C.J., Neto M.A., Soares M.J., Neves A.J. A comparison study of hydrogen incorporation among nanocrystalline, microcrystalline and

polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition. *Thin solid films*, 2007, 515, 3539-3546.

67. Schermer J. On the mechanism of $\langle 001 \rangle$ texturing during flame deposition of diamond. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 243, 302-318.

68. C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, P. Koidl. Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, 1994, 373-381.

69. S.J. Harris, A.M. Weiner and T.A. Perry. Measurement of Stable Species Present During Filament-Assisted Diamond Growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 1605-1607.

70. Goodwin D.G. and Gavillet G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68, 6393.

71. Schafer L., Klages C.P., Meier U. and Kohse-Hoinghaus K. Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58, 571.

72. Gracio J.J., Fan Q.H., Madaleno J.C. Diamond growth by chemical vapor deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, 43.

73. Bachman P.K., Leers D and Lydtin H. Construction of a new C-H-O ternary diagram for diamond deposition from the vapor phase. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9, 1320-1326.

74. Tsuda M., Nakajima M. and Oikawa S. Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in methane-hydrogen plasma. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108 (19), 5780-5783.

75. Tsuda M., Nakajima M. and Oikawa S. The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial Growth of Diamonds at Low Pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, 26, L527-L529.

76. Frenklach M. and Spear K.E. Growth mechanism of vapor-deposited diamond. *Journal of Materials Research*, 1988, 3, 133-140.

77. May P.W., Mankelevich Y.A. From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes. *Growth (Lakeland)*, 2008, 12432-12441.
78. Prelas M.A., Popovici G., Bigelow L.K. *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1997, 1232.
79. Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, 21, 211-259.
80. Schwarz S., Rosiwal S.M., Frank M. et al. Dependence of the growth rate, quality, and morphology of diamond coatings on the pressure during the CVD-process in an industrial hot-filament plan. *Diamond Related Materials*, 2002, 11, 589-595.
81. Theije F.K., Roy O., Laag N.J. et al. Oxidative etching of diamond. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9, 92-104.
82. Theije F. Oxidative etching of cleaved synthetic diamond {111} surfaces. *Surface Science*, 2001, 492, 91-105.
83. Ackermann L. Investigation of diamond etching and growth by in situ scanning tunneling microscopy. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8, 1256-1260.
84. Sun C. Q., Xie H., Zhang W. et al. Preferential oxidation of diamond {111}. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2000, 33, 2196-2199.
85. Butler J.E., Oleynik I. A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2008, 366, 295-311.
86. Farabaugh E.N., Robins L.H., Feldman A. High resolution electron microscopy of diamond film growth defects and their interaction. *SPIE Diamond Optics IV*, 1991, 1534, 26-43.
87. Копылов П.Г. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: 01.04.07, физический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2010.

88. Kopylov P.G., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Loginov B.A. Single-crystal diamond probes for atomic-force microscopy. *Instruments and Experimental Techniques*, 2010, 53, № 4, 613-619.
89. J.H. Bae, T. Ono and M. Esashi. Scanning probe with an integrated diamond heater element for nanolithography. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 814.
90. K.-H. Kim, N. Moldovan, C. Ke, H.D. Espinosa, X. Xiao, J.A. Carlisle, and O. Auciello. Novel Ultrananocrystalline Diamond Probes for High Resolution Low-Wear Nanolithographic Techniques. *Small*, 2005, 1, 866.
91. I.I. Vlasov, O.I. Lebedev, V.G. Ralchenko, E. Goovaerts, G. Bertoni, G. Van Tendeloo, and V.I. Konov. Hybrid diamond-graphite nanowires produced by microwave plasma chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 2007, 19, 4058-4062.
92. J.-F. Hochedez, E. Verwichte, P. Bergonzo, B. Guizard, C. Mer, D. Tromson, M. Sacchi, P. Dhez, O. Hainaut, P. Lemaire and J.-C. Vial. Future diamond UV imagers for solar physics. *Phys. Stat. Sol.*, 2000, (a) 181, 141-149.
93. A.A. Zolotukhin, M.A. Dolganov, A.N. Obratsov. Nanodiamond films with dendrite structure formed by needle crystallites. *Diamond and Related Materials*, 2013, 37, 64-67.
94. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1985, 752.
95. Тюрнина А.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: 01.04.07, физический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2010.
96. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite. *J. of Chem. Phys.*, 1970, 53, 1126-1130.
97. A.C. Ferrari, J.R. Robertson. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 121405.
98. T.Lopez-Rios, E. Sandre, S. Leclercq, E. Sauvain. Polyacetylene in Diamond Films Evidenced by Surface Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76, 4935-4938.

99. A.M. Zaitsev. Optical properties of diamond: a data handbook. Springer Science & Business Media, Berlin, 2013, 502.
100. I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree, S. Praver. Diamond-based single-photon emitters. Reports on Progress in Physics, 2011, 74, 076501.
101. E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, Ch. Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. New Journal of Physics, 2011, 13, 025012.
102. J.O. Orwa, A.D. Greentree, I. Aharonovich, A.D.C. Alves, J. Van Donkelaar, A. Stacey, S. Praver. Fabrication of single optical centres in diamond – a review. Journal of Luminescence, 2010, 130, 1646.
103. A.N. Obraztsov, P.G. Kopylov, A.L. Chuvilin, N.V. Savenko. Production of single crystal diamond needles by a combination of CVD growth and thermal oxidation. Diamond Related Materials, 2009, 18, 1289-1293.
104. Z. Yiming, F. Larsson, K. Larsson. Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen. Theor. Chem. Acc., 2014, 133, 1432.
105. Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera. Cathodoluminescence properties of diamond films synthesized by microwave-plasma-assisted chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 1991, 199, 299.
106. L. Childress, R. Hanson. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. MRS Bulletin, 2013, 38, 134.
107. M.C. Rossi, S. Salvatori, F. Galluzzi, F. Somma, R.M. Monteverde. Diamond photoluminescence spectra: dependence on excitation energy and microstructure. Diamond and Related Materials, 1998, 7, 255.
108. R.P. Joshi, K.H. Schoenbach, C. Molina, W.W. Hofer. Studies of electron-beam penetration and free-carrier generation in diamond films. Journal of Applied Physics, 1993, 74, 1568.

109. J.E. Yater, A. Shih, J.E. Butler, P.E. Pehrsson. Electron transmission studies of diamond films. *Applied Surface Science*, 2002, 191, 52.
110. M.A. Stevens-Kalceff, S. Praver, W. Kalceff, J.O. Orwa, J.L. Peng, J.C. McCallum, D.N. Jamieson. Cathodoluminescence microanalysis of diamond nanocrystals in fused silicon dioxide. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104, 3514.
111. B. Hausmann, B. Shields, Q. Quan, Y. Chu, N. de Leon, R. Evans, M. Burek, A. Zibrov, M. Markham, D. Twitchen. Coupling of NV Centers to Photonic Crystal Nanobeams in Diamond. *Nano Lett.*, 2013, 13, 5791.
112. M. Kasperczyk, A. Jorio, E. Neu, P. Maletinsky, L. Novotny. Stokes-anti-Stokes Correlations in Diamond. *Opt. Lett.*, 2015, 40, 2393.
113. J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. Graphane: a two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, 2007, 75, 153 401.
114. Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин. Алмазоподобный нанослой C_2H – диаман: моделирование структуры и свойств. *Письма в ЖЭТФ*, 2009, 90, 144.
115. J.C. Angus, M. Sunkara, S.R. Sahaida, J.T. Glass. Twinning and faceting in early stages of diamond growth by chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.*, 1992, 7, 3001.
116. C.-A. Lu, L. Chang. Microstructural investigation of hexagonal-shaped diamond nanoplatelets grown by microwave plasma chemical vapor deposition. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 92, 48.
117. C.-A. Lu, L. Chang. Synthesis of diamond hexagonal nanoplatelets by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diam. Relat. Mater.*, 2004, 13, 2056.
118. B. Spitsyn, L. Bouilov, B. Derjaguin. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth*, 1981, 52, 219.
119. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. Diamond and diamond-like films: Deposition from the vapour phase, structure and properties. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1988, 17, 79.

120. D. Seo, C.I. Yoo, I.S. Chung, S.M. Park, S. Ryu, H. Song. Shape adjustment between multiply twinned and single-crystalline polyhedral gold nanocrystals: decahedra, icosahedra, and truncated tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 2469.
121. E. Ringe. Nanocrystalline materials: recent advances in crystallographic characterization techniques. *IUCrJ*, 2014, 1, 530.
122. E. Ringe, R.P. Van Duyne, L.D. Marks. Kinetic and thermodynamic modified wulff constructions for twinned nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 15 859.
123. L. Marks. Modified Wulff constructions for twinned particles. *J. Cryst. Growth*, 1983, 61, 556.
124. G. Wulff. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Z. Krist.*, 1901, 34, 449.