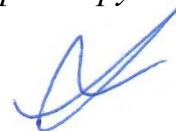


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук

На правах рукописи



Мартьянов Артем Константинович

**ФОРМИРОВАНИЕ В СВЧ ПЛАЗМЕ
АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК И КОМПОЗИТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРИМЕСИ Si, Ge, Eu**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м.н. Седов Вадим Станиславович

МОСКВА – 2019

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1. Строение и свойства алмаза	12
1.2. Области применения алмаза.....	16
1.3. Методы получения алмаза.....	20
1.4. Методы активации газа в CVD процессе.....	27
1.5. Оптически активные дефекты в алмазе	33
1.5.1. Центры окраски кремний-вакансия (SiV).....	34
1.5.1. Центры окраски германий-вакансия (GeV).....	37
1.5.2. Редкоземельные элементы в алмазе.....	39
1.6. Постановка задачи	43
Глава 2. Экспериментальное оборудование	46
2.1. СВЧ-реактор ARDIS 100	46
2.2. Интерферометр	48
2.3. Двухлучевые пирометры Williamson 81-35-C и Micron M770	50
2.4. Спектрометр Horiba LabRam HR 800.....	51
2.5. Растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3	53
2.6. Ультразвуковая ванна PSB-GALS и центрифуга SPIN 150-NPP	54
2.7. Электродпечь Стоматерм С-90	55
Глава 3. Синтез алмаза, легированного кремнием. Центры окраски кремний-вакансия (SiV).....	56
3.1. Синтез и свойства микрокристаллических алмазных плёнок	56
3.1.1. Характеристика поверхности	57
3.1.2. Скорость роста плёнок.....	59
3.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния	60
3.1.4. Фотolumинесценция	63
3.1.5. Латеральное распределение SiV-центров.....	67
3.1.6. Влияние температуры синтеза	68
3.1.7. Изучение обнаруженного оптического центра 720 нм	70
3.1.8. Влияние добавок аргона и азота на фотolumинесценцию	76
3.2. Синтез и свойства монокристаллических алмазных плёнок	78
3.2.1. Влияние высокотемпературного отжига	81
3.2.2. Изотопический сдвиг компонент бесфононной линии SiV.....	83
3.2.3. Изотопический сдвиг компонент фононного крыла	86
3.2.4. Легирование слоёв различной толщины.....	88

3.2.5. Параметры однофотонных источников	92
Выводы к главе 3.....	95
Глава 4. Синтез алмаза, легированного германием. Центры окраски германий-вакансия (GeV).....	97
4.1. Описание эксперимента.....	97
4.2. Морфология поверхности.....	98
4.3. Скорость роста	100
4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния	101
4.5. Фотolumинесценция	102
4.6. Со-осаждение кристаллитов германия и алмаза	106
4.7. Легирование эпитаксиальной алмазной плёнки.....	110
Выводы к главе 4.....	112
Глава 5. Синтез композитных материалов алмаз-EuF₃, алмаз-NaGdF₄:Eu	113
5.1. Синтез и оптические свойства композита алмаз-EuF ₃	113
5.1.1. Синтез и исследование порошков	113
5.1.2. Синтез композита алмаз-EuF ₃	115
5.1.3. Характеристика поверхности	116
5.1.4. Фотolumинесценция и комбинационное рассеяние.....	118
5.1.5. Кинетика фотolumинесценции.....	122
5.2. Синтез и оптические свойства композита алмаз-NaGdF ₄ :Eu	124
5.2.1. Синтез композита алмаз-NaGdF ₄ :Eu	124
5.2.2. Фотolumинесценция	128
5.2.3. Рентгенолуминесценция	130
Выводы к главе 5.....	131
Заключение	132
Список сокращений и условных обозначений	134
Список литературы	135
Приложение А. Программа для расчёта скорости роста плёнок по данным интерферометра.....	152

Введение

Актуальность исследования. Примесные центры окраски в алмазе обладают уникальными спектральными характеристиками: высокой яркостью и стабильностью при комнатной температуре, высокой квантовой эффективностью, короткими временами затухания фотолюминесценции (ФЛ) и узкими линиями, и представляют интерес для нанофотоники и квантовой оптики [1–3]. Наиболее активно изучаются центры азот-вакансия (NV, англ. Nitrogen-Vacancy) и кремний-вакансия (SiV, англ. Silicon-Vacancy) [4–6]. В отличие от NV-центра, для отрицательно заряженного центра кремний-вакансия характерно слабое электрон-фононное взаимодействие благодаря чему 70% его ФЛ сосредоточено в узкой бесфононной линии (БФЛ) на длине волны 738 нм (полуширина ~ 5 нм при $T_{\text{комн.}}$) [1,3,7]. Схожими характеристиками также обладает центр германий-вакансия (GeV, англ. Germanium-Vacancy) в алмазе с узкой БФЛ на $\lambda = 602$ нм [8–10]. SiV и GeV центры перспективны для генерации одиночных когерентных оптических фотонов для реализации узлов квантовых сетей [11–13] и при разработке оптических биомаркеров на основе наноалмаза [1,14]. Для реализации указанных применений критически важным является контролируемый синтез материала с яркими узкими линиями ФЛ.

Первый синтез легированного Si алмаза из газовой фазы (CVD, англ. Chemical Vapor Deposition) был описан в 1990 году в работе Коллинса [15]. В настоящее время подавляющее большинство экспериментов производится неконтролируемым легированием из кристаллического кремния [16] или методом ионной имплантации [4], который вызывает повреждение алмазной поверхности и приводит к ухудшению спектральных характеристик центров окраски. Совсем недавно было предложено легирование алмаза из газа непосредственно во время плазмохимического CVD синтеза (из силана SiH_4 [17] и тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [18]). Силан позволяет легировать алмаз в наиболее широком диапазоне концентраций без усложнения процесса синтеза дополнительными привносимыми элементами. Для развития существующих методов легирования алмаза из силана

требуется исследование влияния параметров осаждения легированных кремнием алмазных плёнок на спектральные характеристики центров окраски в них.

Центры окраски GeV в алмазе были впервые получены в 2015 году [8]. Существует всего несколько работ по получению центров GeV в алмазе: методом ионной имплантации [8], методом CVD с твёрдым источником германия [10] и методом высоких давлений и высоких температур (НРНТ, англ. High Pressure, High Temperature) [19]. Однако для практических применений данными методами невозможно получить образцы большой площади с контролируемым и равномерным распределением примеси германия.

Всё ещё продолжаются поиски новых источников фото-, а также рентгенолюминесценции (РЛ) в алмазной матрице с целью расширения спектрального диапазона, увеличения времени жизни и эффективности ФЛ для создания визуализаторов мощного рентгеновского излучения (сцинтилляторов) в прозрачной и теплопроводной алмазной матрице, а также ярких биомаркеров с химически и биологически инертной алмазной оболочкой. Однако существующие методы легирования алмаза редкоземельными элементами не позволяют получить ФЛ с высоким соотношением сигнал/шум [20].

Таким образом на момент постановки цели диссертационной работы существующие методы легирования алмаза из силана не позволяли получить достаточно узкие линии для задач квантовой оптики; влияние параметров плазмохимического осаждения алмазных плёнок на спектральные характеристики центров окраски в них изучено недостаточно; остаётся открытым вопрос о наличии новых линий, связанных с кремниевыми дефектами в алмазе; отсутствуют методы контролируемого легирования алмаза германием; существующие методы легирования алмаза редкоземельными элементами не позволяют получить яркую фото- и рентгенолюминесценцию.

Цель работы: (1) изучение процессов синтеза алмазных плёнок в СВЧ плазме с газообразным прекурсором – источником примеси (SiH_4 , GeH_4); (2) изучение процессов синтеза композитов «алмаз-РЗЭ» (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$);

(3) изучение структуры, фазового состава и оптических свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. определение параметров синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок для получения интенсивной узкополосной ФЛ SiV-центров на длине волны 738 нм;
2. изготовление слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных плёнок легированных изотопически чистым кремнием (^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si) и изучение спектральных характеристик полученных SiV-центров при комнатной и низкой (5 K) температурах;
3. определение диапазона концентраций GeH_4/CH_4 для получения яркой ФЛ GeV-центров на длине волны 602 нм в поликристаллических алмазных плёнках; синтез и изучение спектральных характеристик монокристаллических алмазных слоёв, легированных германием;
4. синтез в СВЧ плазме композитов «алмаз-германий», «алмаз- EuF_3 » и «алмаз- $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ », изучение их структурных и оптических характеристик.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, большим количеством синтезированных и проанализированных образцов, воспроизводимостью результатов экспериментов.

Научная новизна

1. Получены ансамбли моноизотопных SiV-центров с рекордно узкой полосой люминесценции (полушириной 4,8 ГГц) при помощи контролируемого легирования алмаза кремнием из газообразного силана непосредственно во время плазмохимического синтеза алмазных плёнок.
2. Обнаружены и охарактеризованы новые оптические центры в микрокристаллических алмазных плёнках с ФЛ в полосе 720-722 нм.
3. Впервые получены центры окраски германий-вакансия в алмазе при использовании газообразного германа в качестве источника примеси, и определены

условия синтеза алмаза, обладающего рекордной интенсивностью ФЛ центров GeV.

4. Впервые из газовой смеси метан-водород-герман получен композитный материал германий-алмаз.

5. Разработан метод получения новых рентгенолюминесцентных алмазных композитов, заключающийся во внедрении наночастиц фторидов редкоземельных элементов в поликристаллические алмазные плёнки непосредственно в процессе плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы.

6. Получены и охарактеризованы новые алмазные композиты с внедрёнными наночастицами EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$ в качестве источников ФЛ и РЛ.

Практическая значимость работы.

1. Интенсивно фотолюминесцирующие SiV-центры (одиночные и ансамбли) в алмазных плёнках необходимы для применений в качестве однофотонных источников излучения в квантовой оптике и квантовых информационных технологиях, а также для создания оптических биомаркеров в медицине.

2. Композитный материал германий-алмаз может быть использован для создания пористого поли- и монокристаллического алмаза для задач силовой электроники и биомедицины.

3. Центры окраски германий-вакансия перспективны для ряда применений в квантовой оптике, в том числе в качестве однофотонных эмиттеров, датчиков температуры и в нанометровом магнитном зондировании [21].

4. Композиты «алмаз – РЗЭ» (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$) перспективны для использования в алмазной нанофотонике, квантовых информационных технологиях и оптических биомаркерах, а также для создания сцинтилляторов - рентгеновских люминесцентных экранов.

Апробация и внедрение результатов исследования. Основные результаты диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, опубликовано 16 тезисов в материалах и сборниках трудов конференций. Основные положения работы опубликованы в рецензируемых

научных журналах в 6 статьях, в том числе 5 из них изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 4 входят в базу данных Web of Science.

1А. Sedov V.S., Kuznetsov S.V., Ralchenko V.G., Mayakova M.N., Krivobok V.S., Savin S.S., Zhuravlev K.P., Martyanov A.K., Romanishkin I.D., Khomich A.A., Fedorov P.P., Konov V.I. Diamond-EuF₃ nanocomposites with bright orange photoluminescence //Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 72. – P. 47-52.

2А. Sedov V.S., Martyanov A.K., Savin S.S., Bolshakov A.P., Bushuev E.V., Khomich A.A., Kudryavtsev O.S., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Ralchenko V.G. Growth of polycrystalline and single-crystal CVD diamonds with bright photoluminescence of Ge-V color centers using germane GeH₄ as the dopant source //Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 90. – P. 47-53.

3А. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Martyanov A.K., Bolshakov A.P., Boldyrev K.N., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Bolshedvorskii S.V., Rubinas O.R., Akimov A.V., Khomich A.A., Bushuev E.V., Khmelnsky R.A., Konov V.I. Monoisotopic Ensembles of Silicon-Vacancy Color Centers with Narrow-Line Luminescence in Homoepitaxial Diamond Layers Grown in H₂-CH₄-^[x]SiH₄ Gas Mixtures (x= 28, 29, 30) //ACS Photonics. – 2018. – V. 6. – №. 1. – P. 66-72.

4А. Кузнецов С.В., Седов В.С., Мартыанов А.К., Пройдакова В.Ю., Ральченко В.Г., Батыгов С.Х., Воронов В.В., Япрынцева А.Д., Иванов В.К., Федоров П.П. Рентгенолюминесцентные композиты на основе поликристаллического алмаза с интегрированными наночастицами NaGdF₄:Eu для фотоники //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. – №. 3. – С. 424-431.

5А. Sedov V.S., Krivobok V.S., Khomich A.V., Ralchenko V.G., Khomich A.A., Martyanov A.K., Nikolaev S.N., Poklonskaya O.N., Konov V.I. Color Centers in Silicon-Doped Diamond Films //Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83. – №. 2. – P. 229-233.

6А. Sedov V.S., Khomich A.A., Ralchenko V.G., Martyanov A.K., Savin S.S., Poklonskaya O.N., Trofimov N.S. Growth of Si-Doped Polycrystalline Diamond Films on AlN Substrates by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition //Journal of Coating Science and Technology. – 2015. – V. 2. – №. 2. – P. 38-45.

- 7А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях Метан/Водород/Силан. //Всероссийская конференция «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника», 27-28 мая, Москва. - 2015.
- 8А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан //VI Всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, 15-20 ноября, Москва, сборник трудов. – 2015. – С. 145.
- 9А. Седов В.С., Поклонская О.Н., Хомич А.А., Мартьянов А.К., Савин С.С., Ральченко В.Г. Центры окраски в легированных кремнием алмазных пленках //Материалы X Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», 9-13 ноября, Минск. – 2015. – С. 51-52.
- 10А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Конов В.И. Плазмохимический синтез алмаза в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан //II Международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии», 25-27 января, Москва, сборник научных трудов. – 2016. – С. 48.
- 11А. Martyanov A.K., Sedov V.S., Ralchenko V.G., Khomich A.A., Poklonskaya O.N. Co-deposition of diamond and SiC by microwave plasma CVD in H_2 - CH_4 - SiH_4 gas mixtures //3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint Petersburg OPEN 2016», March 28-30, - 2016. – P. 64-65.
- 12А. Седов В.С., Мартьянов А.К., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Ральченко В.Г., Переверзев В.Г. Синтез микрокристаллических алмазных плёнок, содержащих включения EuF_3 //V Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 18-23 апреля, Москва, сборник тезисов докладов. – 2016. – С. 251-253.
- 13А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Поклонская О.Н. Встраивание атомов кремния в алмаз при его синтезе методом химического осаждения из газовой фазы: от слабого легирования до образования SiC //10-я

Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 6-9 июня, Троицк, сборник тезисов докладов. – 2016. – С. 274-275.

14А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А. Синтез слоистых композитных структур « β -SiC – алмаз» в СВЧ плазме в смесях $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-SiH}_4$ // VI Международная молодежная научная школа-конференция, посвященная 75-летию НИЯУ МИФИ и 95-летию академика Н.Г. Басова, 17-21 апреля, Москва, сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 266-267.

15А. Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А. Плазмохимический синтез слоистых композитных структур « β -SiC – алмаз» методом химического осаждения из газовой фазы в смесях $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-SiH}_4$ // Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 30-31 мая, Троицк, сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 86-87.

16А. Martyanov A.K., Sedov V.S., Ralchenko V.G., Khomich A.A. Layered composite structures synthesis β -SiC – diamond by microwave plasma CVD in $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-SiH}_4$ gas mixtures // The International Conference “The Physics of Low Temperature Plasma” (PLTP-2017), June 5-9, Kazan. – 2017. – P. 258

17А. Sedov V.S., Kuznetsov S.V., Ralchenko V.G., Mayakova M.N., Martyanov A.K., Krivobok V.S., Nikolaev S.N., Khomich A.A., Fedorov P.P., Konov V.I. Poly- and monocrystalline diamond films with embedded luminescent Rare-Earth fluoride nanoparticles // 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 – 7 September, Göthenburg, Sweden. – 2017.

18А. Ашкинази Е. Е., Хомич А. А., Седов В. С., Мартьянов А. К., Козлова М. В., Хомич А. В., Мытарев М. А., Кошельков И. И., Ральченко В. Г., Конов В. И. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования структуры многослойных нанокристаллических алмазных покрытий // Сборник трудов Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". — Политех-пресс, 19-21 ноября, Санкт-Петербург. — 2018. — С. 28–29.

19A. Sedov V. S., Martyanov A.K., Bolshakov A. P., Khomich A. A., Kudryavtsev O., Krivobok V. S., Nikolaev S., Boldyrev K. and Ralchenko V. G. Single Crystal and Polycrystalline Diamonds with Ge-V Color Centers Produced in Microwave Plasma by In Situ Doping from Germane GeH_4 Gas // The 12th International New Diamond and Nano Carbons Conference, 20 – 24 May, Flagstaff, Arizona. – 2017.

20A. Мартянов А. К., Седов В. С., Хомич А. А. Плазмохимический синтез алмазных плёнок, легированных изотопически чистым кремнием $^{28}, ^{29}, ^{30}\text{Si}$. // Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели», 11–23 октября 2018 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2018.

21A. Мартянов А.К. Формирование центров окраски германий-вакансия (GeV) при синтезе алмаза в СВЧ плазме // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», 8–12 апреля 2019 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2019.

22A. Мартянов А.К., Седов В.С., Савин С.С., Большаков А.П., Бушуев Е.В., Хомич А.А., Кудрявцев О.С., Кривобок В.С., Николаев С.Н., Ральченко В.Г. Формирование оптически активных дефектов при синтезе легированного Ge алмаза в СВЧ плазме // Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», 15–20 апреля 2019 года, Москва, сборник тезисов докладов. – 2019.

Положения, выносимые на защиту

1. В микрокристаллических алмазных плёнках, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ на подложки из нитрида алюминия, вольфрама и кремния, формируются не только хорошо известные центры окраски кремний-вакансия (SiV) с бесфононной линией (БФЛ) в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны 737 нм, но и сопутствующие им центры с ФЛ в полосе 720-722 нм, интенсивность свечения которых с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью ФЛ SiV и может стать сравнимой с ней.

2. В эпитаксиальных алмазных слоях, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси CH_4/H_2 с добавлением изотопно-обогащённого силана, образуются ансамбли

SiV-центров с рекордно узкими интегральными компонентами БФЛ в спектрах поглощения. При замене ^{28}Si на ^{29}Si [^{30}Si] компоненты БФЛ смещаются на $84,6 [167] \pm 0,5$ ГГц.

3. В алмазных плёнках, синтезированных в смесях $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{GeH}_4$, образуются центры окраски германий-вакансия (GeV) с интенсивной БФЛ в спектрах ФЛ на длине волны 602 нм полушириной 4-5 нм при комнатной температуре и 1,2 нм при 5 К. Интенсивность ФЛ GeV немонотонно зависит от содержания германа в газовой смеси и достигает максимума в диапазоне концентраций $\frac{\text{GeH}_4}{\text{CH}_4} = 10 - 25 \%$. При использовании концентраций германа более 10 % происходит соосаждение фаз кубического германия и алмаза, образуется композитный материал «германий-алмаз».

4. Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы позволяет внедрять в синтезируемые поликристаллические алмазные плёнки наночастицы фторидов редкоземельных элементов (EuF_3 и $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}$) без их разрушения в плазме. Новые композитные материалы обладают интенсивной узкополосной фото- и рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм. Время затухания ФЛ композитов соответствует времени затухания исходных наночастиц.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Содержит 75 рисунков и библиографический список использованных источников из 284 наименований. Общий объем диссертации составляет 133 стр.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Строение и свойства алмаза

Алмаз – самое твёрдое в мире вещество. Он представляет собой кристаллическую форму углерода с уникальным сочетанием физических и химических свойств. Алмаз прозрачен для широкого диапазона излучений (от ультрафиолета, то далёкого инфракрасного), химически инертен и обладает чрезвычайно высокой теплопроводностью – и это лишь самые известные из его свойств, благодаря которым он находит применение во множестве областей науки и техники. Кристаллическая решётка алмаза – кубическая гранецентрированная (ГЦК). С каждым узлом решётки связан примитивный базис, состоящий из двух атомов углерода с координатами 000 и $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, все атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации [22] (Рис. 1).

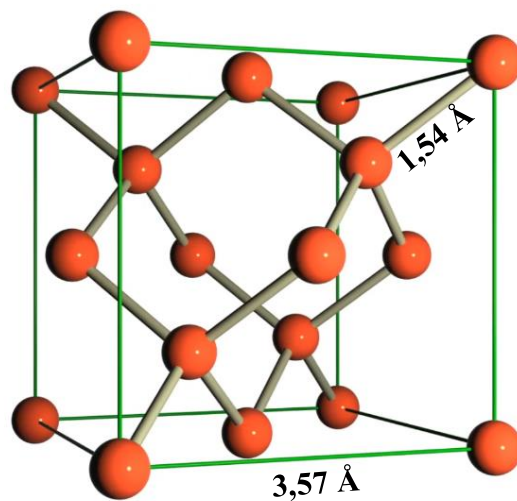


Рис. 1. Слева: алмаз в кимберлите, трубка Мир, Якутия, Россия. Образец: Тусоншоу-2009 [23]. Справа: модель элементарной ячейки алмаза.

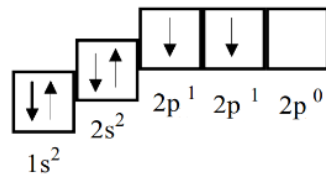
Пространственная группа симметрии алмаза $Fd\bar{3}m$. В огранке кристаллов доминируют грани типа (111), (100) и (110), формируя октаэдрический, кубический и ромбододекаэдрический вид кристалла соответственно. Также встречаются грани (211), (311), (221), (322), (332), (511).

Основные характеристики алмаза [24–29]:

- Химическая инертность (нерастворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах), но контакт алмаза с железом, никелем, кобальтом и металлами платиновой группы при температурах выше 800 °С приводит к постепенному растворению атомов углерода в металле
- Радиационная стойкость
- Твёрдость (высочайшая среди известных веществ): 90-100 ГПа (монокристалл)
- Теплопроводность: до $2400 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ для монокристалла (при комнатной температуре выше, чем у любого другого объёмного материала)
- Модуль Юнга: 1200 ГПа
- Температура Дебая: 2000 К
- Температура плавления: 3700—4000 °С при давлении 11 ГПа
- Температура горения на воздухе: 850—1000 °С
- Коэф. линейного теплового расширения: $1,5-4,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{С}$ (монокристалл)
- Коэф. преломления: 2.41
- Дисперсия: 0,044
- Оптическая прозрачность в диапазоне $225 \text{ нм} < \lambda < 2,5 \text{ мкм}$ (монокристалл, высочайшая среди известных веществ), оптическая изотропность
- Коэф. трения на воздухе: 0.05–0.15
- Ширина запрещённой зоны: 5.45 эВ (диэлектрик)
- Плотность: $3.515 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ (монокристалл)
- Электрическое поле пробоя: $107 \frac{\text{В}}{\text{см}}$
- Диэлектрическая проницаемость: 5.7
- Подвижность электронов: $2200 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$
- Подвижность дырок: $1600 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$
- Скорость носителей заряда: $107 (\text{см} \cdot \text{с})^{-1}$
- Энергия связи экситона: 80 мэВ
- Биологическая инертность
- Сверхпроводимость при легировании бором ($T_c \sim 4 \text{ К}$)

Углерод – элемент IV группы периодической системы Менделеева, содержит 6 электронов, расположенных на двух энергетических уровнях, электронная конфигурация орбиталей $1s^2 2s^2 2p^2$. В невозбуждённом состоянии на нижнем уровне находятся 2 электрона с противоположными спинами на сферической s-орбитали, на верхнем уровне 2 электрона на s-орбитали и 2 неспаренных электрона на трёх взаимно перпендикулярных гантелеобразных p-орбиталях (рис. 2). Атомная орбиталь — это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.

Основное состояние



Возбуждённое состояние

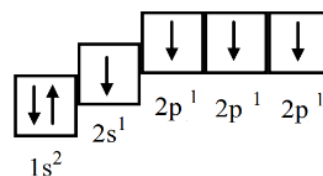


Рис. 2. Электронная структура атома углерода

Обычно, атом углерода находится в возбуждённом состоянии: один электрон с верхней s-орбитали переходит на свободную p-орбиталь, таким образом число неспаренных (валентных) электронов возрастает до 4.

Различают 3 различных геометрии электронных орбиталей углерода, в зависимости от степени гибридизации (рис. 3).

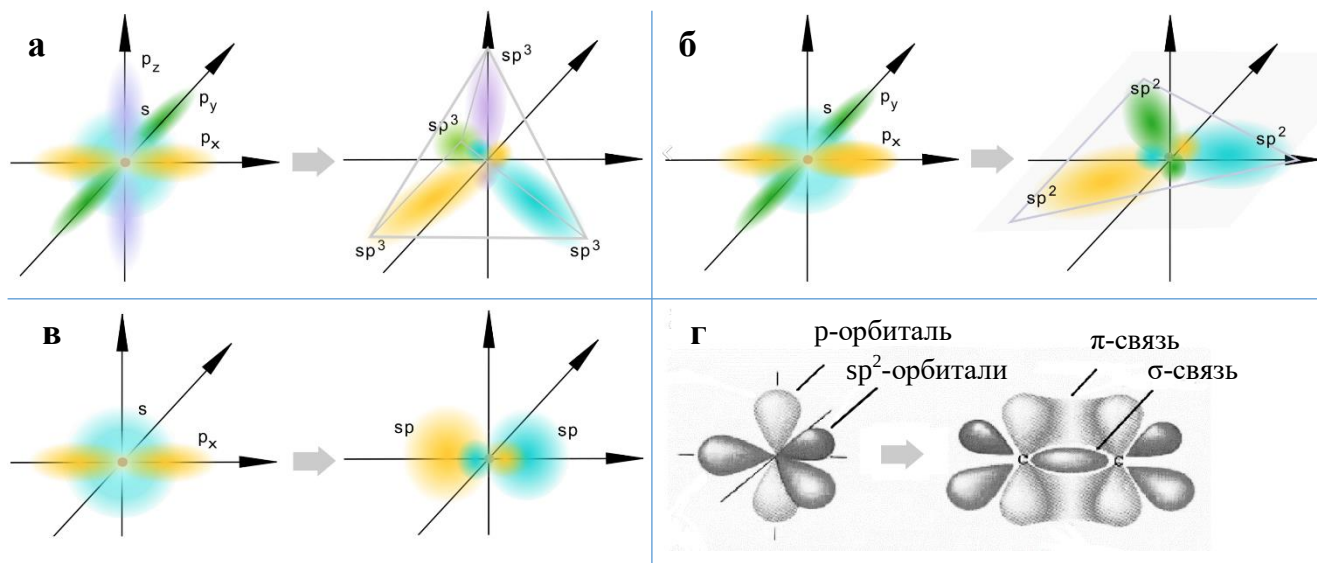


Рис. 3. Гибридизация орбиталей [30]: (а) sp^3 , (б) sp^2 , (в) sp^1 ;
(г) структура σ - и π -связей [31].

Sp^3 – гибридизация (тетраэдрическая, структура алмаза, угол между орбиталями $109^\circ 28'$). Четыре равнозначных по форме и энергии гибридных орбитали возникают при смешивании одной верхней s- и трёх p- орбиталей (рис. 3а). Такая гибридизация в твёрдом теле приводит к формированию четырёх прочных σ -связей. Конфигурация орбиталей атома углерода в алмазе $1s^2 4(sp)^3$

Sp^2 – гибридизация (тригональная, структура графита, графена, фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, угол между орбиталями 120°). Три расположенных в одной плоскости равнозначных по форме и энергии гибридных орбитали возникают при смешивании верхней s- и двух p- орбиталей (рис. 3б). В твёрдом теле три гибридных орбитали участвуют в создании трёх σ -связей. Четвёртая, не участвующая в гибридизации p-орбиталь, расположена в перпендикулярной плоскости и участвует в создании слабой π -связи.

Sp^1 – гибридизация (дигональная, структура карбина). Две расположенных на одной прямой равнозначных по форме и энергии гибридных орбитали возникают при смешивании верхней s- и одной p- орбитали (рис. 3в). В твёрдом теле две гибридных орбитали участвуют в создании σ -связей. Две оставшихся p-орбитали создают π -связи (рис. 3г).

σ -связи (сигма-связи) – тип связи, который возникает при продольном перекрытии орбиталей. Перекрытие проходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов. π -связи (пи-связи) – тип связи, возникающий при поперечном перекрытии орбиталей. Перекрытие происходит над и под линией, соединяющей ядра атомов.

Углерод может существовать в различных аллотропных модификациях:

1. Кристаллический углерод
 - а. Алмаз (кубическая сингония)
 - б. Графит (гексагональная сингония)
 - с. Карбин (линейная цепочка на основе sp-гибридизации)
 - д. Лонсдейлит (гексагональная полиморфная модификация алмаза)
 - е. Наноуглеродные кластеры (фуллерены, фуллерит, нанотрубки, нановолокна, наноалмазы и т.д.)

2. Аморфный углерод (αC) - уголь, сажа, кокс, стеклоуглерод, углеродная нанопена и т.д.
3. Кластерные формы (астралены, диуглерод, углеродные наноконусы и т.д.)

Почти все физические свойства алмаза зависят от его кристаллической структуры. Каждый параметр имеет максимальное значение в монокристалле, а при переходе к поликристаллу это значение спадает. Так, например, подвижность дырок при комнатной температуре спадает с $1600 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ (для монокристаллических) до $70 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ (для поликристаллических) CVD алмазов [28]. Причём чем более упорядоченными будут зёрна поликристаллической плёнки, тем выше будут транспортные свойства таких плёнок. Конечно, на подвижность носителей заряда также сильное влияние оказывают ионизирующиеся примеси, которые выступают в качестве центров рассеяния (подвижность носителей приблизительно обратно пропорциональна концентрации примеси). Также электрические и механические свойства алмазов коррелируют с плотностью структурных дефектов.

1.2. Области применения алмаза

Основными областями применения алмаза по-прежнему остаются ювелирное дело и производство абразивного инструмента. В режущих инструментах особо ценятся такие характеристики алмаза как наибольшие твердость и модуль упругости, малая сжимаемость, высокая износостойкость и низкий коэффициент трения со многими материалами. В качестве подложек используются металлокомпозиты (англ. Metal Matrix Composit, MMC), алюминиево-кремниевые сплавы и карбид вольфрама на кобальтовой связке (WC-Co) [32]. Карбид вольфрама считается наиболее подходящей подложкой для создания алмазных режущих инструментов [33]. Основным недостатком WC-Co является сильная растворимость (0,2-0,3 мас.%) углерода в кобальте и, как следствие, плохая адгезия алмаза к подложке [34]. Кроме того, наличие металлического кобальта подавляет зародышеобразование алмаза, катализируя

образование графита. Частично нивелировать данные эффекты удаётся с помощью вытравливания Со с поверхности подложки в реактиве Мураками [35].

Электрические свойства алмаза – высокие дрейфовая скорость носителей заряда и напряженность поля электрического пробоя, большая ширина запрещенной зоны (5,4 эВ) делают его серьезным конкурентом традиционным материалам, используемым в электронике [25]. Благодаря своей высокой радиационной стойкости алмаз является подходящим материалом для использования в космической и ядерной промышленности (терморезисторы, детекторы и дозиметры ионизирующих излучений и т.д.).

В настоящее время синтетический алмаз доступен в разных формах и размерах: монокристаллы, поликристаллы с зёрнами от нанометров до сотен микрометров, а также порошки различной зернистости. Это разнообразие стимулировало исследования и попытки применения алмаза во множестве областей, таких как: электроника, оптика и лазеры, квантовые компьютеры и криптография, биология и медицина, техника высоких давлений, теплоотводы, трибология, электрохимия и защита от коррозии, термополевая эмиссия, электроакустика, микроэлектромеханические устройства, радиационные и химические датчики [2,5].

Алмаз также применяют в лабораториях в качестве сдерживающих веществ при экспериментах с высоким давлением, в высокопроизводительных подшипниках, алмазные окна обеспечивают защиту в экспериментах с использованием кислот или расплавленной пластмассы [3]. Прозрачность алмазных окон в широком диапазоне позволяет использовать методы измерения с инфракрасным излучением.

После синтеза полупроводникового (р-типа) алмаза, легированного бором, были созданы транзисторы и диоды на основе алмаза. Но при комнатной температуре проводимость материала оказывается слишком слабая, поэтому серийно таких электронных приборов до сих пор не выпускается. Интересные перспективы породило открытие сверхпроводимости в алмазах, сильно легированных бором [36]. К настоящему моменту в электронике для алмаза отводят

нишу мощных сверхвысокочастотных (СВЧ) приборов, способных работать в экстремальных условиях (стойких к радиации, высоким температурам и давлениям), и детекторов ионизирующих излучений разных видов [5,26].

В работе [37] продемонстрирована возможность формирования в утоненных ионным пучком легированных алмазных пленках, отделенных от подложки (алмазных мембранах), одно- и двумерных оптических резонаторов за счет системы наноотверстий диаметром 150 нм.

Всё больше внимания уделяется перспективным биомедицинским применениям алмаза [14]. В флуоресцентной микроскопии органические красители и флуоресцентные белки обычно используются для визуализации функционирования биологических систем на молекулярном уровне [38]. Но длительность наблюдения *in-vitro* и *in-vivo* сильно ограничена, поскольку органические и биологические соединения быстро подвергаются фотообесцвечиванию. Полупроводниковые квантовые точки также являются перспективными флюоропробами, которые имеют высокие пороги фотообесцвечивания [39]. К сожалению, большинство квантовых точек являются токсичными и нерастворимыми в воде [40]. Для повышения водорастворимости и снижения токсичности необходима модификация поверхности, которая неизбежно меняет фотофизические свойства материала.

Наноалмазы обладают высокой биосовместимостью с низкой цитотоксичностью [41–47]. Кроме того, поверхность алмаза может быть легко дериватизирована широким спектром функциональных групп [48]. Поверхностно-функциональные наноалмазы обеспечивают универсальную платформу для конъюгации с биомолекулами, такими как пептиды, белки и ДНК. Всё это сделало возможным создание на основе алмаза лекарственных средств и средств доставки генов [49,50].

Помимо терапевтических применений, наноалмазы можно использовать в качестве маркеров рассеяния света благодаря высокому показателю преломления и уникальному комбинационному сигналу алмаза. Ещё более перспективно направление использования центров окраски в алмазе в качестве маркеров для

оптического биоизображения [51–53]. В 2009 году с помощью флуоресцентной микроскопии дальнего поля были успешно получены изображения 3D-распределения NV-центров в алмазе с удалённостью разрешённых пятен на 120 нм [54].

Биосовместимость алмаза наряду с превосходными электрическими свойствами делает его лучшим материалом для электрического взаимодействия с нейронами человека [55].

Среди уже более ста центров окраски, зарегистрированных в алмазе [56], отрицательно заряженный центр кремний-вакансий (SiV^-) – представляет особый интерес, поскольку его излучение находится в окне для удобного биоизображения. Центр излучает интенсивную узкую бесфононную линию на длине волны 738 нм, хорошо отделяется от клеточной аутофлуоресценции. Более того, он идеально фотостабилен, не подаёт никаких признаков фотообесцвечивания даже при мощном возбуждении частиц наноалмаза с размерами до 1,6 нм [57,58].

В последние годы бурно развивается направление использования алмаза в оптических схемах детектирования, хранения, передачи, обработки информации [24]. Недавно было продемонстрировано создание двух- и трехчастичных запутанных квантовых состояний в квантовом регистре, состоящем из отдельных ядер ^{13}C в решётке алмаза [59]. Отдельные ядерные спины контролировались посредством их сверхтонкой связи с одним электроном в центре дефекта NV.

Разрабатываются технологии фотолитографии и обработки алмаза для создания оптических схем, резонаторов, световодов, оптомеханических и микромеханических устройств. Пристальное внимание специалистов привлекли некоторые оптические центры в алмазе, в основном центры азот-вакансия (англ. NV – nitrogen-vacancy). Научились создавать одиночные оптические центры и оперировать с ними. NV-комплекс (атом азота плюс вакансия в соседних позициях) обладает уникальными свойствами: однофотонный оптический центр работает при комнатной температуре, имеет два зарядовых состояния, возможность управления магнитным, электрическим, СВЧ-воздействием и возможность индивидуальной

адресации, узость бесфононных линий позволяет использовать когерентность излучения. Такие оптические центры перспективны для квантовых нанотехнологий: оптических схем квантовой обработки информации, считывания одиночных спинов, чувствительных магнитометров, электрических и химических сенсоров, оптической связи соседних центров (двухфотонное запутывание). Основные способы создания NV-комплекса — электронное облучение или ионная имплантация с последующим отжигом.

Данная работа посвящена в основном квантовым и биологическим применениям, для которых требуется синтезировать материал с заданными свойствами.

1.3. Методы получения алмаза

Алмаз можно получить тремя основными способами (рис. 4): добыть природный, синтезировать при высоких давлениях и температурах (HPHT) или синтезировать химически при низких давлениях из газовой фазы (CVD).

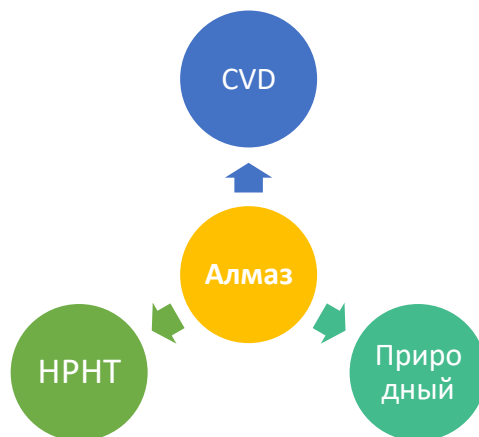


Рис. 4. Методы получения алмаза

Природный алмаз

Считается, что земные алмазы образуются в мантии: атомы углерода на глубине около 200 км под большим давлением (50 кбар) и при высокой температуре ($\sim 1300^\circ\text{C}$) формируют кубическую кристаллическую решётку алмаза. При прорыве магматических газов сквозь земную кору (во время формирования кимберлитовых трубок), порода выносится на поверхность (рис. 5).

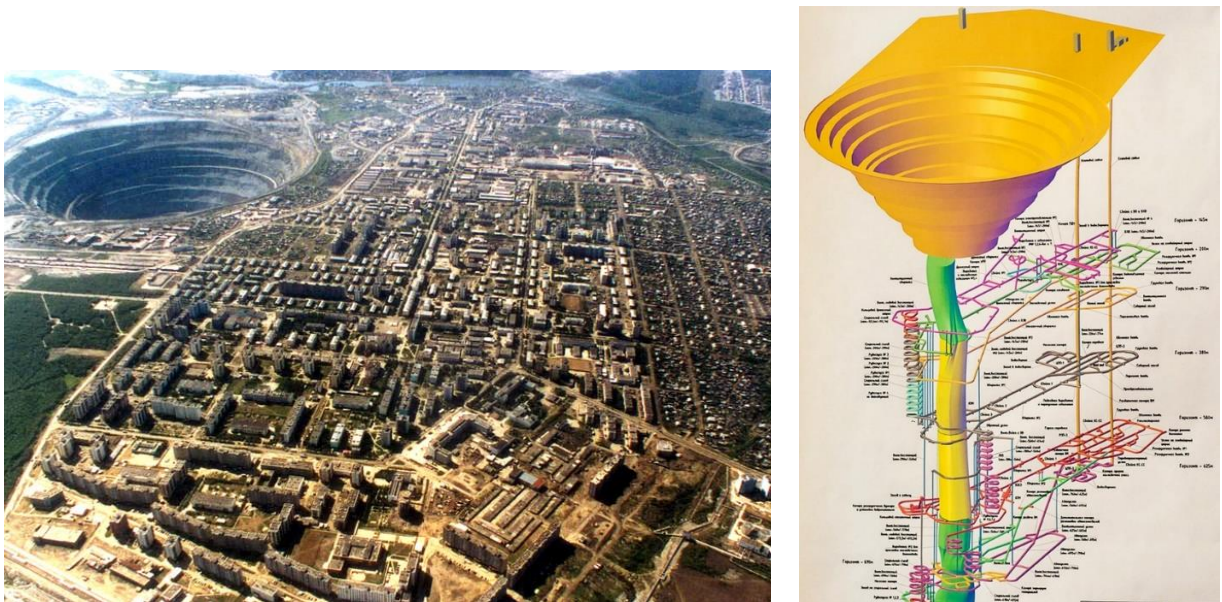


Рис. 5. Кимберлитовая трубка «Мир» – карьер по добыче алмазов в Якутии.

Алмазы встречаются также в метаморфических комплексах сверхвысоких давлений – территориях, где земная кора подвергается воздействию высоких температур (550-900 °С) и давлений (27-60 кбар) в зонах столкновения между литосферными плитами [60].

Наноалмазы (1-10 нм) предположительно досолнечного происхождения обнаружены в метеоритах [61,62]. В этих алмазах найдена стабильная фотолюминесценция SiV-центров [57,63].

Алмазы образуются в гигантских метеоритных кратерах (известным месторождением такого типа является Попигайская астроблема на севере Сибири).

Метод высоких давлений и температур (англ. High Pressure High Temperature, HPHT)

В 1939 году был выполнен термодинамический расчёт линии равновесия графит алмаз: графитовая фаза углерода может перейти в алмазную при давлении более 6 ГПа и температуре более 1500 °С (рис. 6а).

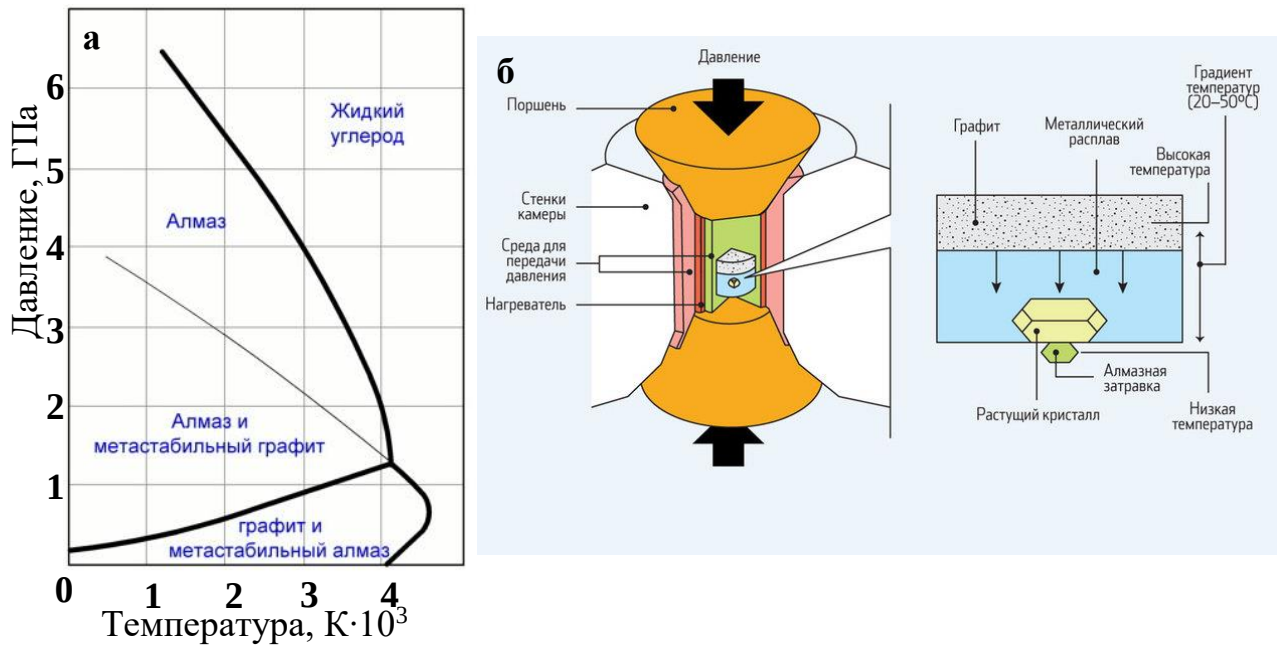


Рис. 6 (а) Фазовая диаграмма углерода [64]. (б) Схема камеры высокого давления для выращивания алмазов при градиенте температуры [65].

Подобные условия можно создать сильным сжатием при одновременном нагреве или при помощи взрыва. Первые синтетические алмазы были получены в 1953 году в камерах высокого давления. Один из вариантов современной конструкции такой камеры показан на рис. 6 (б). В верхней самой горячей части камеры располагается источник углерода – графит, по центру находится металл (Fe, Ni или Co), в нижней самой холодной части располагаются затравочные монокристаллы алмаза. Через нагреватель протекает электрический ток, разогревающий расплав до нужной температуры, гидравлический пресс создаёт необходимое давление. При нагреве металл растворяется, а из-за разности растворимостей углерода в металле в условиях градиента температуры, углерод кристаллизуется на затравочных кристаллах. Этим методом серийно выпускаются безазотные кристаллы до 10 карат (1 кар = 200 мг) со скоростями 20 мг/ч (компания New Diamond Technology, Санкт-Петербург, [66]). Структура таких кристаллов совершеннее лучших природных, однако, метод пока представляется малоперспективным для получения алмазных плёнок и гетероструктур. HPNT-кристаллы остаются лучшими подложками для эпитаксии методом CVD (англ. Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из газовой фазы), благодаря совершенству их кристаллической структуры.

Другим способом перевести углерод в нужную часть фазовой диаграммы, является взрывное разложение мощных смесей взрывчатых веществ в условиях отрицательного кислородного баланса в неокислительной среде [67]. Это наиболее дешёвый способ получения алмазов. Таким способом получают наноалмазные частицы, которые используются для абразивов и напылений. Кроме того, детонационный алмаз отлично подходит для засева поверхности центрами зародышеобразования перед последующей гетероэпитаксией поликристаллических алмазных плёнок в методе CVD. Из преимуществ детонационного метода стоит выделить высокую производительность, отсутствие необходимости в дорогих материалах, например металлах-катализаторах или твёрдых сплавах. Очевидным недостатком является опасность взрывных работ, изготовления и транспортировки взрывчатки.

Существует методика синтеза микрокристаллов (6-9 мкм) алмаза из суспензии гексагонального графита в различных органических жидких средах под воздействием ультразвуковой кавитации [68]. Кавитация – явление разрыва капельной жидкости под действием растягивающих напряжений при излучении в жидкость интенсивной ультразвуковой волны, т.е. образование заполненных газом полостей. В зависимости от условий кавитации, в момент схлопывания кавитационных полостей давление p и температура T внутри полости могут достигать высоких мгновенных значений, $p \sim 10^5 - 10^6$ бар, $T \sim 1000$ К [69].

CVD

С середины 1950-х годов появилась возможность выращивать углеродные материалы с использованием широкого спектра методов химического осаждения из газовой фазы (англ. CVD - Chemical Vapor Deposition). Данный метод позволяет наносить четыре различных типа углерода: аморфный углерод (sp^2 – гибридизация, α -C), тетраэдрический аморфный углерод (α -C), поликристаллические и монокристаллические алмазные плёнки [70].

Основные стадии процесса осаждения алмаза из газовой фазы показаны на рис. 7 (а):

1. ввод газов реагентов в вакуумную камеру;
2. плазменная, термическая или химическая активация (распад на активные радикалы);
3. перенос активных радикалов и молекул к растущей поверхности;
4. химические и диффузионные процессы на поверхности;
5. осаждение алмаза на подложку.

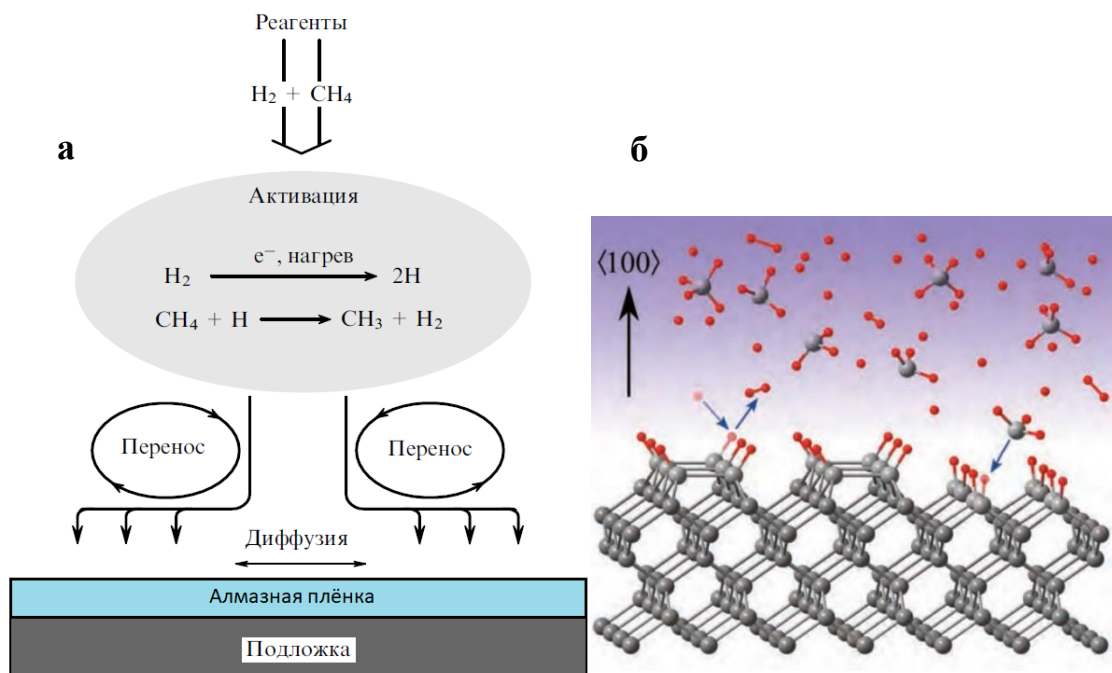


Рис. 7. (а) Основные этапы процесса получения алмаза методом CVD.

(б) Схема химических реакций на гидрогенизированной и реконструированной поверхности $\{100\}$ алмаза. Углерод и водород показаны серыми и красными шариками соответственно (из работы [71]).

В методе CVD осаждение алмаза всегда происходит на подложке. Для получения монокристаллических плёнок используют монокристаллические подложки. Возможно выращивание алмазных плёнок толщиной от сотен нанометров до нескольких миллиметров. Поликристаллические плёнки получают гетероэпитаксией на неалмазных подложках, при этом подложку предварительно покрывают затравочными частицами алмаза – центрами зародышеобразования, например, посредством ультразвуковой обработки подложки в суспензии наноалмазного порошка полученного детонационным методом [72,73]. Возможна также и гетероэпитаксия алмаза без использования предварительного засева.

В этом случае определяющую роль играет самопроизвольное зародышеобразование алмаза [74–76]. Размеры алмазных кристаллитов в выращиваемых плёнках могут составлять от 5 нм до сотен микрон [77,78].

В качестве источника углерода используются углеводороды (обычно метан, пропан, ацетилен, тетраметилсилан). Процесс синтеза алмаза слабо зависит от типа напускаемого углеводорода, а зависит главным образом от температуры подложки (700-1100 °C) [79], соотношения концентраций реагентов, давления газовой смеси (может находиться в диапазоне от долей до сотен Торр) [80], геометрии держателя подложки и мощности активации газа. Значения скорости осаждения алмаза методом CVD находятся в диапазоне от долей микрона до сотен микрон в час.

Для описания механизма роста алмаза из газовой фазы была разработана "стандартная модель" [81]. Наиболее важной составляющей процесса осаждения алмаза является водород, которого подаётся в десятки и даже сотни раз больше, чем углеводорода. Молекулы метана или других углеводородов необходимы только для подачи атомов углерода [82]. Основная функция водорода заключается в закрытии оборванных углеродных связей на поверхности растущего алмаза. Также водород активирует поверхность алмаза за счёт создания открытых углеродных связей, готовых к присоединению углеводородного радикала. Помимо этого, атомы водорода могут расщеплять нейтральные углеводороды в газе и создавать активные радикалы, такие как CH_3 и CH_2 , например: $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (рис. 7 б). Активный углеводородный радикал соединяется с незамкнутой углеродной связью и образует тригональную sp^2 (a-C, графит) или тетраэдрическую (sp^3 , ta-C) связи [83]. Таким образом, при CVD синтезе кроме алмаза на растущей поверхности образуется также аморфный углерод и графит. Высокое качество и чистота алмазных плёнок достигаются благодаря тому, что атомарный водород травит графитовую sp^2 -фазу углерода намного быстрее, чем алмазоподобную sp^3 -фазу. Поэтому CVD рост алмазов можно описать как «пять шагов вперёд, но четыре шага назад» [84]. Так же водород разрушает длинноцепочечные молекулы углеводородов, предотвращая накопление полимеров и крупных кольцевых структур в газовой фазе, которые могут откладываться на растущей поверхности.

Чтобы обеспечить достаточную концентрацию атомарного водорода, требуется активация газовой фазы [85], для которой используются в основном термические или электрические методы (см. раздел 1.4). Температура подложки в CVD синтезе алмаза ограничена с двух сторон приблизительным диапазоном 800-1400 °C, поскольку скорость осаждения алмаза оказывается недостаточной при более низких температурах, а при более высоких температурах доминирует рост графита. В зависимости от метода активации, давления и температуры газа подложку приходится дополнительно либо охлаждать, либо нагревать.

К недостаткам метода CVD синтеза алмаза можно отнести: наследование эпитаксиальным материалом дефектов подложки, ограниченный выбор материалов подложки из-за ограничений в температуре синтеза, необходимость подбора подложки с близким к алмазу КТР для синтеза тонких плёнок, невысокая скорость осаждения, взрывоопасность реакционных газов.

Основные достоинства метода: наилучшая чистота и качество алмазных плёнок по сравнению с другими методами, свобода от пространственных ограничений роста (этим методом получают поликристаллические алмазные плёнки размером 100 x 50 см² и монокристаллические плёнки размером десятки мм² [86]), возможность контролируемого роста алмазной фазы на гетероподложках, возможность точного легирования выращиваемых плёнок в широком диапазоне концентраций, возможность послойного легирования без остановки синтеза, создание гетероструктур, возможность создания многокомпонентных композитов, возможность нанесения одно- и двухсторонних плёнок на детали сложной формы и большой площади, возможность проведения роста поэтапно с различными параметрами синтеза.

Способ получения алмазных плёнок методом CVD находится вне конкуренции для большинства задач электроники, фотоники, биологии и медицины, создания теплоотводов и обработки поверхностей специального режущего инструмента.

Чтобы обеспечить достаточную концентрацию атомарного водорода, требуется активация газовой фазы.

1.4. Методы активации газа в CVD процессе

Бакмэн и др. первыми показали, что синтез алмаза возможен только на небольшом участке фазовой диаграммы газов C/H/O [87]. Приджая и др. [88] рассчитали растворимость углерода в газовой фазе, поместив графитовый диск в водород при постоянном давлении. В хорошем соответствии с результатами Бакмэна ими было показано, что при наличии температурного равновесия и равномерного распределения молекул газа процесс роста алмаза и удаления графита зависят исключительно от отношения концентраций углерода к водороду и кислороду в реакторе. Однако в реальных CVD-процессах распределение температуры, растворимость и внутренняя энергия значительно зависят от типа возбуждения. Таким образом, существенное различие процессов CVD синтеза алмаза основано на различных методах активации газа или же их комбинациях в гибридных системах, которые используют более одного источника энергии. Согласно Спицину и др. активация газовой фазы может быть основана на нагреве (термическая и химическая активации) или на плазменной ионизации (электрическая и электромагнитная активации) (рис. 8, [89]).



Рис. 8. Методы CVD синтеза алмаза.

В процессе термической и химической активации газовая фаза может нагреваться до 3500 К. В процессе электрической и электромагнитной активации газовая фаза ионизируется и образует плазменный шар или струю, стабильные молекулы превращаются в нейтральные и заряженные частицы: C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3 , C_2H , CH_2 , C_2 , CH^+ , CH_2^+ и т. д. Молекулы водорода диссоциируют на атомы и ионы H^+ , H_3^+ и H^- . Молекулы и электроны в плазме существуют при разных температурах. Неупругие столкновения между электронами и атомами создают активные радикалы, тогда как упругие столкновения нагревают газ. Температуру плазмы можно оценить спектрометрическими методами: значения температуры электронов могут достигать 100 000 К, молекул – 10 000 К [90].

При **термической активации** на расстоянии 5-7 мм от нагретой до 700-1000 °С подложки размещают разогретую до 2000-2200 °С проволоку из тугоплавких металлов (W, Ta) [91–93]. Такой способ получил название - метод “горячей нити” (англ. Hot Filament [Wire] Chemical Vapor Deposition, HFCVD [HWCVD], рис. 9 слева).

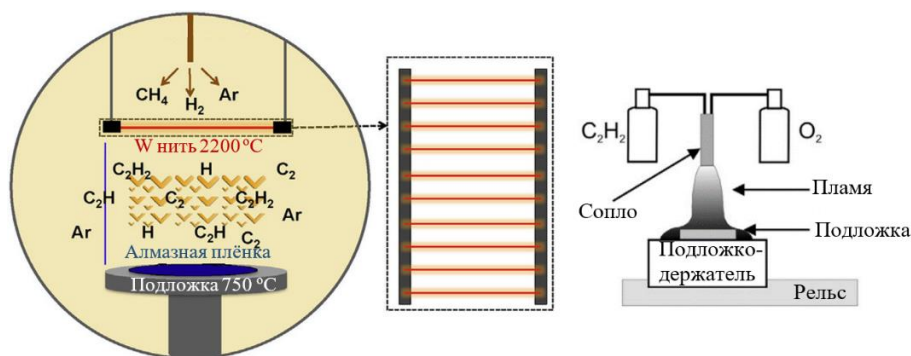


Рис. 9. Слева: схема поперечного сечения камеры осаждения HFCVD и вид сверху на массив нитей [94]. Справа: схема эксперимента по нанесению алмаза в пламени кислородно-ацетиленовой горелки [95].

Давление подаваемой углеводородной смеси 20-60 Торр. Метод используется для покрытия микро- и нанокристаллическими алмазными плёнками режущих, фрезерных и шлифовальных инструментов [32,92,96]. Возможна также конфигурация установки, когда источником углерода является не газ, а сам нагреватель: графитовый диск или стержень [88,97,98]. Такой процесс получил название химического транспорта (англ. Chemical Transport Reaction, CTR) и имеет

серьёзный недостаток – это невозможность контролировать концентрацию углерода в газовой фазе независимо от активационной температуры.

Причины широкого использования техники HFCVD – это простота процесса, дешёвое оборудование, хорошее качество покрытий и возможность нанесения алмазных плёнок рекордно большой площади (более 0.5 м², [94]). Среди недостатков выделяются низкая скорость роста (1 мкм/час), деградация нити, загрязнение газовой смеси материалом нагреваемой нити и, как следствие, – загрязнение синтезируемой плёнки.

При химической активации (англ. Chemical Activation, CACVD) алмаз выращивается в пламени кислородно-ацетиленовой горелки на подложке, которая устанавливается на блоке с водяным охлаждением (способ впервые описан в 1990 году, [99]). В простейшем случае процесс проводят при атмосферном давлении без использования реактора (рис. 9 справа). Температура горящего пламени достигает лишь значений 3550 К [100]. Как и в случае термической активации, внутренняя энергия оказывается примерно в 100 раз ниже энергии ионизации.

Достоинства: чрезвычайно высокая скорость осаждения алмаза до 100 мкм/час, не требуется реактор, простая настройка, недорогое оборудование. Недостатки: маленькая площадь (ограниченная формой пламени) осаждаемых покрытий, плохая контролируемость процесса, сильный нагрев образцов. С целью увеличить площадь осаждения используются техники с несколькими горелками [101] или с плоским пламенем при пониженном давлении [102,103].

Несмотря на промышленные преимущества техники CACVD, большинство публикаций сообщают только об успехе или неудаче синтеза при определенных условиях эксперимента. Несколько работ, ориентированных на применение, касаются осаждения на подложках из молибдена [104] и карбида вольфрама [105] для создания износостойкого инструмента для обработки алюминиевых сплавов [106].

При электрической активации (англ. direct current, DCCVD) используются два вида разряда постоянного тока в газе: тлеющий и дуговой.

Реакторы тлеющего разряда состоят из двух электродов, которые расположены параллельно друг другу. Газы прекурсоры после введения в реактор разогреваются в разряде между электродами, алмаз осаждается на подложке, являющейся частью анода (рис. 10 а).

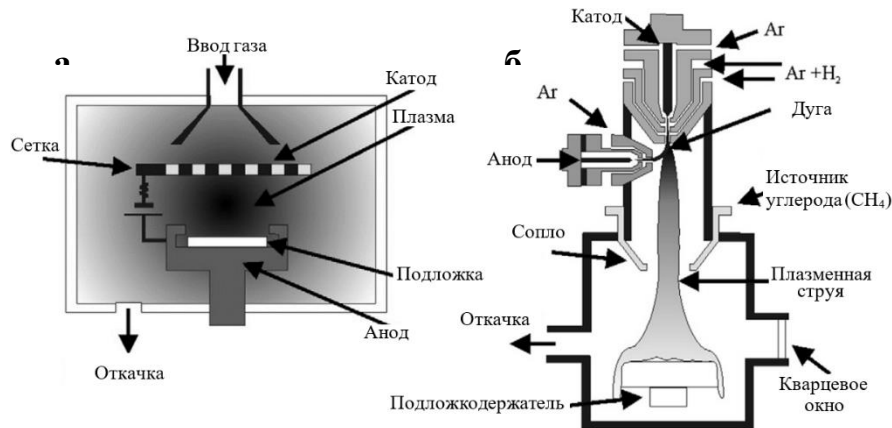


Рис. 10. Схемы: (а) реактора тлеющего разряда постоянного тока [107];
(б) электродугового плазмотрона с рекордной скоростью роста алмаза [108].

Основное преимущество использования тлеющего разряда — это низкая цена оборудования и простота его настройки. Недостатки: небольшая площадь осаждения при высоком давлении, низкие темпы роста при низком давлении, загрязнение алмазных плёнок материалом катода. Повышение давления и мощности приводит к возникновению дугового разряда постоянного тока между катодом и анодом. Схема установки электродугового плазмотрона приведена на рис. 10 (б). Аргон и водород, нагреваемые в электродуговом разряде, истекают через сопло, образуя высокоскоростную плазменную струю с температурой в ядре потока до 40 000 °С, что намного выше, чем в методах активации газа с помощью СВЧ плазмы или горячей нити. Источник углерода (метан) не просто впрыскивается в реактор, а смешивается непосредственно с плазменной струей. Вследствие высокой степени разложения газов скорости осаждения алмаза достигают рекордных величин (более 900 мкм/час) [108,109]. Из-за ограничений в расширении плазменной струи невозможно получение однородных покрытий большой площади. Главный источник примесей в газе при электродуговых методах — «горячее» пятно катода. Также среди недостатков такого метода стоит выделить

трудность управления процессом, дорогое оборудование, высокий расход газа и деградацию электродов.

При **электромагнитной активации** для возбуждения газов используются электромагнитные волны в широком диапазоне частот. Среди публикаций преобладают три основных направления:

- радиочастотная плазма от 3 кГц до 3 ГГц (англ. Radio-Frequency plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition, RFCVD) [110],
- СВЧ плазма от 300 МГц до 300 ГГц (англ. Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MWCVD [MPCVD]) [111,112], однако обычно применяется частота 2,45 ГГц [113], поскольку она часто используется в промышленных микроволновых нагревателях и поэтому доступна с высокой мощностью [114],
- лазерная плазма (англ. Laser-Induced Chemical Vapor Deposition, LPCVD) [115]. Используются разные типы лазеров: эксимерный (3000 ТГц, УФ), Nd: YAG (281 ТГц, 1064 нм) [116] и CO₂-лазер (28,3 ТГц, ИК) [115].

Механизмы поглощения электромагнитных волн

В процессах CVD газ присутствует в газообразной и плазменной фазах, которые по-разному поглощают электромагнитные волны. В газовой фазе нет свободных носителей заряда, поэтому она нагревается посредством:

- Диэлектрического нагрева (дипольного вращения) за счёт способности электрического поля поляризовать диэлектрик и неспособности этой поляризации следовать чрезвычайно быстрым изменениям электрического поля [117]. Помимо вращения, диполи молекул способны поглощать электромагнитные волны посредством колебаний. При достаточно высокой плотности мощности поглощение может привести к увеличению внутренней энергии и ионизации молекул в газе [118].
- Многофотонного поглощения - в этом процессе происходит фотоионизация в результате последовательного поглощения нескольких фотонов за промежуток времени определяемый принципом неопределённости [119].

С превращением газа в плазму число механизмов поглощения и взаимодействия увеличивается:

- Обратное тормозное излучение – поглощение фотона электроном в окрестности заряженной частицы с последующей передачей колебательной энергии от электрона к частице [120].
- Омический нагрев плазмы – нагрев электрическим током, проходящим через плазму. Поглощение энергии происходит, как и при обратном тормозном излучении, в результате столкновений ускоренных электронов с другими частицами внутри плазмы. Существуют реакторы с ёмкостной (CCP) и индуктивной связью (ICP) [121]. В первом случае колебания тока в плазме происходят между пластинами конденсатора [110]. ICP реактор состоит из устройства, которое соответствует трансформатору, где вторая катушка была заменена проводящей плазмой [122].
- Стохастический или бесстолкновительный нагрев плазмы – за счёт электронов, отражающихся от колеблющейся безэлектронной области плазмы положительного пространственного заряда.

CVD реакторы с электромагнитной активацией могут быть с точечным возбуждением высокоскоростного газового потока, истекающего из сопла и образующего плазменную струю, или с возбуждением плазменного шара. Для получения плазменной струи возможно использование радиочастотной [95,111], СВЧ [123–125] и лазерной плазмы [126]. Вариантов конструкций реактора с образованием плазменного шара достаточно много и их разработка продолжается в настоящее время [56,95,127–130]. Плазменный шар получается за счёт формирования стоячей волны в условиях резонанса внутри реактора и находится над подложкой для осаждения алмаза. Вакуумная камера, одновременное отсутствие электродов и других поверхностей, взаимодействующих с плазмой, делают этот метод активации самым «чистым» по качеству синтезируемого материала. Плазменный шар позволяет получать однородные покрытия большой площади. Нет никаких принципиальных ограничений на площадь синтезируемых плёнок, нужен только большой реактор и мощный источник СВЧ. Отсутствие деградирующих компонентов позволяет поддерживать стабильные параметры процесса синтеза на протяжении сотен часов. Всё это делает метод MWCVD

лучшим для задач контролируемого легирования алмаза и получения материалов с заданными люминесцентными свойствами.

1.5. Оптически активные дефекты в алмазе

Внедрение в решётку алмаза дефектов и примесей приводит к образованию новых энергетических переходов, оказывающих влияние на спектры поглощения и люминесценции материала. Особым типом примесных дефектов в алмазе, которому в последнее время уделяется большое научное внимание, является семейство центров «Примесь-Вакансия». Присутствие подобных центров в алмазе, как правило, сопровождается появлением интенсивных узкополосных пиков в спектрах люминесценции материала [19]. Увеличить долю вакансионных дефектов можно за счёт облучения кристалла электронами, нейтронами или фемтосекундным лазерным излучением (приводит к массовому образованию вакансий в материале) с последующим высокотемпературным отжигом в вакууме до 1600 °C (стимулирует миграцию вакансий внутри кристалла) [131–133].

Центры окраски «примесь-вакансия» в алмазе на данный момент являются предметом активных исследований с учётом перспектив их применения в квантовых информационных технологиях [3,134–137], оптических биомаркерах [14,138,139] и нанометровом магнитном зондировании [21,140–142]. Наиболее изученными оптически активными дефектами для этих целей являются примесные центры окраски, такие как азот-вакансия (NV) [143–145], кремний-вакансия (SiV) [1,146], включения Ni [147,148] с бесфононной линией на 802 нм и Cr [149], также позволяющие получать интенсивную фотолюминесценцию в алмазе. Кроме того, обнаружен ряд других центров окраски, связанных с примесями, в том числе на основе тяжёлых металлов [20,150–153], причём большинство из них формируется с помощью технологии ионной имплантации [150], которая, однако, обладает серьёзным недостатком – остаточным радиационным повреждением поверхности даже после отжига. Структура неупорядоченного алмаза вокруг легированного атома может привести к плохой воспроизводимости положения примесного атома и значительному уменьшению интенсивности его

фотолюминесценции. К тому же, метод имплантации не позволяет получить однородное распределение примеси по глубине образца, обеспечить глубокое проникновение примеси (более 10 мкм) и эффективно вводить высокие концентрации примеси [4]. Для задач легирования алмаза для электроники и оптики метод CVD подходит гораздо лучше, тем не менее встроить большой атом в самую плотную среди всех кристаллов решётку алмаза без значительного ухудшения её структуры довольно трудно. Поиск новых центров окраски представляет интерес для расширения спектрального диапазона и свойств уже известных источников люминесценции [3,151].

1.5.1. Центры окраски кремний-вакансия (SiV)

До сих пор основные усилия исследователей были направлены на изучение дефектов, состоящих из замещающего атома азота и вакансии в соседнем узле алмазной решётки (NV-центров), которые дают в спектре фотолюминесценции яркую бесфононную линию $\lambda=637$ нм (отрицательно заряженный центр NV^-), 575 нм (центр без заряда NV^0) и смещённую в красную область спектра интенсивную фононную полосу из-за сильного электрон-фононного взаимодействия в алмазной решётке. Азот обладает анизотропией вероятности включения в решётку алмаза в процессе роста на гранях кристаллитов с различной кристаллографической ориентацией [154]. Фотолюминесценция NV распределяется на большую боковую фононную полосу и только 4% всей люминесценции оказывается в бесфононной линии (БФЛ). Для полноценного использования возможностей NV-центров их необходимо охлаждать до гелиевых температур (4–10 К), что существенно ограничивает круг возможных применений. Ещё одной особенностью NV-центров является сильное тушение люминесценции при уменьшении размера алмазных частиц до значений менее 25 нм.

Центр окраски кремний-вакансия (SiV) в отличие от NV представляет собой точечный дефект в виде атома кремния, заместившего сразу два атома углерода, причём атом кремния находится в междоузельном положении (рис. 11) [155].

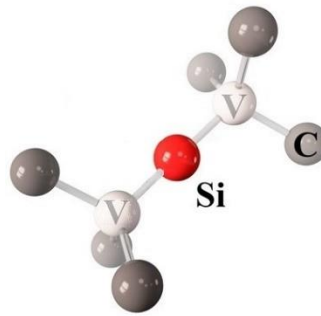


Рис. 11. Центр окраски «кремний-вакансия» в алмазе.

Кремний – как и углерод, элемент IV группы периодической системы Менделеева, имеет схожую с углеродом электронную конфигурацию внешних орбиталей $3s^2 3p^2$, постоянную решётки $5.43 \text{ \AA}$ и является наиболее интенсивно используемым материалом в современной электронике. Дефекты SiV ориентированы в алмазе преимущественно вдоль направления (111) [155,156], причём так как SiV^- является диполем, он проявляет сильную направленность излучения, максимум которого наблюдается ортогонально к оси диполя (111). По этой причине эффективность сбора сигнала от SiV-центров оказывается выше с поверхности алмаза (111).

Электронная структура отрицательно заряженного центра SiV^- состоит из одного основного 2E_g и одного возбуждённого 2E_u уровней, каждый из которых расщепляется в дуплетную тонкую структуру на 0,194 и 1,068 мэВ вследствие спин-орбитального взаимодействия (взаимодействие электронного спина $S = 1/2$ и орбитального магнитного момента вокруг оси симметрии (111) [156,157] (рис. 12).

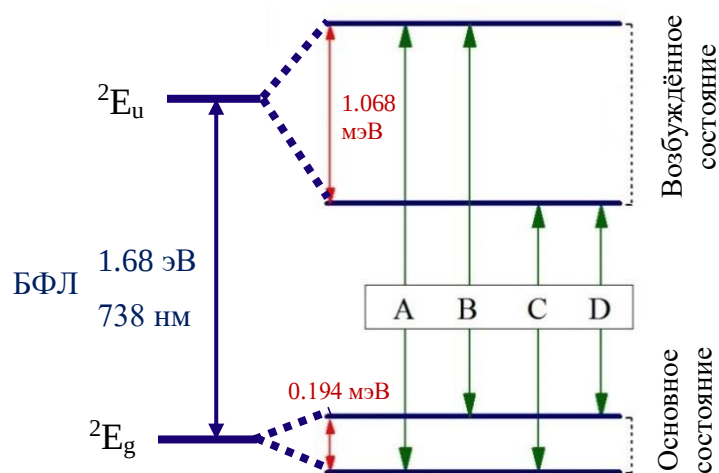


Рис. 12. Схема энергетических уровней SiV^- .

Таким образом, переход ${}^2E_g \leftrightarrow {}^2E_u$ приводит к тонкой структуре из четырёх линий в спектре ФЛ на длинах волн $\sim 736\text{--}737$ нм (1,68 эВ) с двумя различными поляризациями (рис. 13).

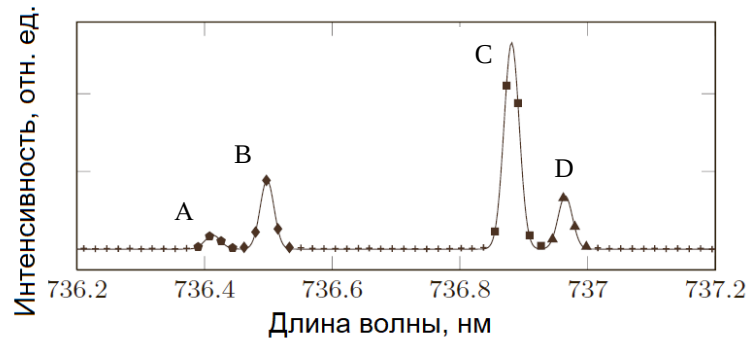


Рис. 13. Тонкая структура SiV-центра [156].

В отличие от NV-центра, отрицательно заряженный центр кремний-вакансия в алмазе имеет небольшую фононную боковую полосу, причём 70% его ФЛ сосредоточено в узкой бесфононной линии на длине волны 738 нм (полуширина ~ 5 нм при $T_{\text{комн.}}$) [3,7,158]. Это существенное преимущество для требующих неразличимых фотонов приложений: квантовые коммуникации, основанная на запутывании фотонов обработка информации [159] и создание кубитов [160–162]. Численное моделирование [72] предсказывает высокую термодинамическую стабильность SiV дефектов не только для объёмного кристалла алмаза, но и для алмазных наночастиц <10 нм, что было подтверждено экспериментально в работе [78]. На примере метеоритного алмаза было показано, что люминесценция SiV-центров сохраняется даже при размере алмазных частиц менее 2 нм [57]. Более того, длина волны излучения/поглощения SiV-центров расположена в окне прозрачности биологических тканей (650–1100 нм) [163]. Таким образом, алмазные наночастицы, содержащие SiV-центры, являются прекрасным материалом для создания люминесцентных биомаркеров [25,78,164–168]. Кроме того, алмазные плёнки, легированные Si, обладают отличными трибологическими свойствами из-за снижения коэффициента трения по сравнению с нелегированными или плёнками, легированными бором [24,169–171].

В отличие от легирования другими элементами, такими как азот (N), фосфор (P) или бор (B), для которых легирование в процессе синтеза хорошо изучено,

в литературе можно найти лишь узкий круг работ по контролируемому легированию алмаза кремнием из газа в CVD процессе осаждения плёнок [16,17,165]. Мюсале и др. [17] использовали SiH_4 для легирования поликристаллических алмазных плёнок, выращенных методом CVD с горячей нитью в смесях CH_4/H_2 . Грудинкин и др. [165] осаждали отдельные микронные частицы алмаза, легированного кремнием, в СВЧ плазме с SiH_4 в качестве источника легирующей примеси. В обеих работах было обнаружено, что плёнки, выращенные при достаточно высоких концентрациях силана, имеют более дефектную микроструктуру и содержат значительное количество фазы аморфного углерода. В качестве альтернативы силану применялся тетраэтоксисилан ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) для нанесения алмазных плёнок на кремниевые подложки [16] и подложки карбида вольфрама на кобальтовой связке (WC-Co) [169] в системах синтеза с горячей нитью. Единственным показателем успешного легирования Si в этих плёнках было излучение фотолюминесценции дефектов SiV на длине волны 738 нм.

Таким образом, легирование алмазных покрытий кремнием важное направление как для фотонных, так и для механических применений.

1.5.1. Центры окраски германий-вакансия (GeV)

Германий (постоянная решётки 5.65 Å), принадлежащий как кремний и углерод к IV группе элементов периодической системы, замещает не один, а сразу два атома C в решётке алмаза и лежит по центру между двух образовавшихся вакансий, образуя отрицательно заряженный дефект GeV^- (рис. 14).

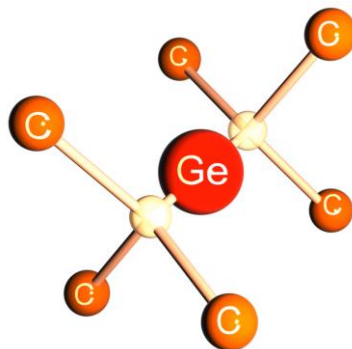


Рис. 14. Модель дефекта германий-вакансия.

Госс и др. [172] в 2005 году первыми предсказали, что GeV имеет бесфононный переход с энергией в той же спектральной области, что и SiV. В 2015 Ивасаки и др. [8] впервые сообщили об оптическом центре, излучающем бесфононную линию вблизи 602 нм, полученного ими в монокристаллическом алмазе двумя способами: методом CVD с твёрдым источником Ge и имплантацией Ge. Для обеспечения люминесценции GeV в эпитаксиальных алмазных плёнках они использовали очень низкую скорость роста – 50 нм/ч. Более детальная работа по CVD синтезу и спектрам фотолюминесценции алмазных плёнок, легированных Ge, в которой источником легирующей примеси являлась Ge-подложка, вытравленная атомарным водородом в процессе синтеза, была позже опубликована Ральченко и др. [10]. Однако этот метод не позволяет контролировать процесс легирования, поэтому результирующая интенсивность фотолюминесценции GeV оказывается не оптимизирована.

Фундаментальные результаты были получены после синтеза алмазов методом высоких давлений и температур (НРНТ) [19,173–175]. Кристаллы оказались высокого структурного качества с очень узкими и интенсивными линиями фотолюминесценции из GeV-центров. Численные расчёты [176] и сравнительные эксперименты [175,177] подтвердили, что GeV-центры весьма схожи по структуре и поведению фотолюминесценции с хорошо изученными центрами окраски SiV. Сообщается, что центры GeV перспективны для ряда применений в квантовой оптике, в том числе в качестве однофотонных эмиттеров [8,178] и в качестве датчиков температуры [179]. Однако для практических применений трудно получить (а) образцы большой площади с (б) контролируемым и (в) равномерным распределением примеси Ge с использованием технологии НРНТ. Практика работы с центрами NV и SiV показала, что вместо использования объёмных НРНТ кристаллов алмаза с необходимыми примесями лучше использовать метод CVD для выращивания относительно тонких легированных слоёв на верхней части высококачественной подложки. Таким образом, разработка метода CVD для контролируемого

легирования алмаза в процессе синтеза атомами Ge является важной задачей для практических применений.

В настоящей работе мы исследовали синтез поли- и монокристаллических эпитаксиальных алмазных плёнок, легированных германием, в процессе синтеза в СВЧ плазме в смеси метана и водорода контролируемым добавлением газа GeH_4 в качестве источника легирующей примеси.

1.5.2. Редкоземельные элементы в алмазе

В последнее десятилетие наблюдается стремительный рост интереса к созданию композитных углеродных материалов, которые обладают улучшенными физико-химическими характеристиками. К ним относятся нанокристаллическая и нанофибриллярная целлюлоза с наночастицами [180–182] и поликристаллические алмазные плёнки с люминесцирующими наночастицами [20,151]. Композиты на основе целлюлозы широко исследуются, в то время как композиты на основе алмаза остаются практически неисследованными, несмотря на круг перспективных применений в квантовых информационных технологиях [2,3,25,183,184], в качестве оптических биометок [164,185] и сцинтилляторов (рентгеновские люминесцентные экраны) [186,187]. Переход к композитным алмазным материалам обусловлен тем, что созданные к настоящему моменту люминесцентные алмазы основаны на небольшом количестве типов оптических центров: азот-вакансия (NV) [143], кремний-вакансия (SiV) [188,189], германий-вакансия (GeV) [10,173], хром- или никель-вакансия [190], которые обладают узкими (несколько нанометров при комнатной температуре) бесфононными линиями (БФЛ) в спектрах ФЛ и короткими временами затухания ФЛ (порядка наносекунд) и перекрывает лишь малую долю видимого и ближнего ИК-диапазона. Более того, примесь должна встроиться в решётку алмаза строго определенным образом, и лишь небольшая доля легирующих атомов формирует центры окраски.

Уникальность центров окраски на основе редкоземельных примесей заключается в том, что их свойства практически аналогичны свойствам атома, «замороженного» в кристаллической решётке алмаза, и не требуют формирования

какой-то особой структуры. Однако, внедрение больших ионов редких земель в самую плотную кристаллическую решётку алмаза остаётся сложной задачей.

Магйар и др. [20] в 2014 году сообщили о первой попытке введения атомов редких земель в решётку: легировании монокристаллического алмаза наночастицами европия (Eu^{3+}). Через многостадийный химический процесс авторы прикрепили комплекс Eu(III) с три-(2,6-пиридиндикарбоновую кислотой) (англ. $\text{Eu(III) tri-(2,6-pyridine dicarboxylic acid)}$, EuDPA) к полимерному слою на алмазной подложке, после чего закрыли Eu -содержащие молекулы выращенным CVD алмазным слоем. Полученный материал показал ФЛ Eu с типичной интенсивной линией на длине волны 612 нм, но такая ФЛ отличалась от ФЛ предшественника EuDPA : наиболее интенсивный пик прекурсора $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ превращался в мультиплет и расщеплялся на переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Магйар и др. [20] смоделировали энергетические уровни дефекта Eu в решётке алмаза и обнаружили, что состояние атома замещения может быть стабильным, однако не было непосредственного подтверждения состояния Eu в алмазе. Поскольку Eu(III) легко образует оксиды, нельзя исключать образование Eu -содержащих наночастиц в их эксперименте. Поэтому вопрос о возможности включения редких земель в решётку алмаза в виде одиночных ионов все ещё остаётся открытым.

Использование европия неслучайно, т.к. для него определены характерные полосы поглощения и люминесценции, ответственные за различные валентные состояния атома: Eu^{2+} (один широкий пик с максимумом в коротковолновой области видимого- или в УФ-диапазоне) и Eu^{3+} (серия узких линий во всём видимом диапазоне), а также определены группы симметрии для различных электронных переходов [191,192]. Как и все лантаноиды, европий демонстрирует длительное время когерентности ядерного спина, что делает его превосходным кандидатом для квантовой памяти или для применения в электромагнитных зондах.

В данной работе описывается альтернативный подход к включению элементов редких земель в алмаз: наночастицы фторида европия EuF_3 вводятся в алмазную плёнку в процессе химического осаждения алмаза из газовой фазы. Таким образом, получается композит с прозрачной, механически прочной и

химически инертной матрицей, обладающей свойствами, присущими алмазу, и при этом сохраняются превосходные ФЛ свойства частиц EuF_3 . Предложенный метод позволяет изготавливать такие композиты на основе алмаза не только с одним редкоземельным элементом, но также со смесью нескольких редкоземельных металлов для возможности тонкой настройки спектра ФЛ.

Кроме встраивания в алмаз фторида европия, был произведён ряд экспериментов в смежном направлении: для увеличения интенсивности люминесценции использовались не индивидуальные соединения, а легированные матрицы, позволяющие эффективно преобразовывать энергию накачки. Наиболее исследуемыми люминесцентными фторидными матрицами являются низкотемпературные модификации NaGdF_4 и NaYF_4 с гексагональной структурой [193,194] (высокотемпературные модификации с кубической фторидовой структурой обладают в разы меньшими величинами квантового выхода люминесценции). Существуют различные способы синтеза NaRF_4 (R – редкоземельные элементы): соосаждение из водных растворов [195], гидро- и сольватермальные способы синтеза [196]. Явным преимуществом безводных методов синтеза является возможность получения порошков фторидов, не содержащих гидроксил-ионы в кристаллической структуре. NaGdF_4 является оптимальной матрицей, т.к. имеет сопоставимый с NaYF_4 квантовый выход люминесценции, синтезируется при более низких температурах и более склонен к образованию гексагональной модификации.

Последние эксперименты на лазерах на свободных электронах [197], которые могут генерировать когерентное электромагнитное излучение в рентгеновском диапазоне [198], явно указывают на тенденцию к увеличению мощности таких лазеров. Вслед за увеличением мощности возникают проблемы в изготовлении новых детекторов и визуализаторов для «жёсткого» рентгеновского излучения. Традиционные сцинтилляторы поглощают рентгеновское излучение и преобразуют его в фотоны видимого диапазона, в качестве центров свечения часто используются редкоземельные элементы [199–201]. Когда такие сцинтилляторы облучают мощным рентгеновским лазерным излучением, возникают сразу две

проблемы: с одной стороны, превращение значительной части поглощённого излучения в тепло может привести к термическому разрушению материала, с другой стороны, активное поглощение лазерного излучения сцинтиллятором значительно ослабляет выходную мощность исходного луча. Неэффективные и ненастраиваемые детекторы делают невозможным использование нескольких устройств на оптическом пути лазерного луча. Снижение эффективного коэффициента поглощения в случае композитных материалов с органической матрицей может быть достигнуто за счёт уменьшения концентрации поглощающих частиц [202–204], а также за счёт уменьшения толщины самого детектора [205]. Первый подход усугубляет проблему поглощения энергии сцинтиллятором, а второй только увеличивает вероятность необратимого повреждения устройства под воздействием высокоэнергетического луча. В таком случае на помощь приходит материал с лучшими характеристиками для данных целей: алмаз имеет низкий коэффициент поглощения рентгеновского излучения [206] и самую высокую теплопроводность из известных материалов [207]. Был предпринят ряд попыток создать рентгеновский визуализатор, основанный на люминесценции примесных центров окраски в самом алмазе [186,187,208]. Однако относительно низкая интенсивность РЛ ограничивает практическое применение таких материалов.

Таким образом, производство детекторов и визуализаторов нового поколения на основе алмазных композитов является важнейшей задачей для современных практических применений в рентгеновской оптике. Целью представленной работы являлось в том числе получение композитов на основе алмаз- $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ (рис. 15) и изучение их люминесцентных характеристик.

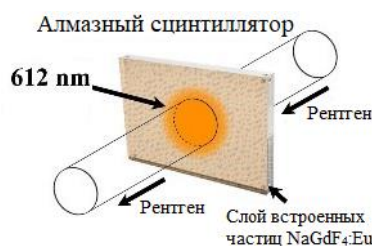


Рис. 15. Сцинтиллятор рентгеновского излучения на основе композита «алмаз- $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ ».

1.6. Постановка задачи

Анализ российской и зарубежной литературы показал, что алмаз, синтезируемый в виде наночастиц, микро- и монокристаллических плёнок, вызывает большой интерес для нанофотоники и квантовой оптики. Внедрение в решётку алмаза дефектов и примесей приводит к образованию новых энергетических переходов и сопровождается появлением интенсивной узкополосной ФЛ [19]. Центры окраски «примесь-вакансия» в алмазе на данный момент являются предметом активных исследований с учётом перспектив их применения в квантовых информационных технологиях [3], оптических биомаркерах [14] и нанометровом магнитном зондировании [21]. Наиболее изученными оптически активными дефектами для этих целей являются примесные центры окраски, такие как азот-вакансия (NV) [144], кремний-вакансия (SiV) [1], включения Ni [147] и Cr [149]. Кроме того, обнаружен ряд других связанных с примесями центров окраски, в том числе на основе тяжёлых металлов [20], причём большинство из них формируется с помощью технологии ионной имплантации [150], которая, однако, обладает серьёзным недостатком — остаточным радиационным повреждением материала даже после отжига. Разупорядоченная структура алмаза вокруг внедрённого атома может привести к значительному снижению интенсивности его ФЛ. К тому же, метод имплантации не позволяет получить однородное распределение примеси по глубине образца, обеспечить глубокое проникновение примеси (более 10 мкм) и вводить высокие концентрации примеси [4]. Метод плазмохимического осаждения алмаза является лучшим для задач контролируемого получения материалов с заданными свойствами, в том числе контролируемого легирования с образованием центров окраски [95].

Центры окраски кремний-вакансия (SiV) и германий-вакансия (GeV) имеют схожую структуру — это точечные дефекты в виде примесного атома, заключённого между двумя узлами кристаллической решётки алмаза. В отрицательно заряженном центре кремний-вакансия в алмазе 70% ФЛ сосредоточено в узкой бесфононной линии на длине волны 738 нм (полуширина ~5 нм при $T_{\text{комн.}}$), что является существенным преимуществом для практических применений в сферах

квантовых коммуникаций и обработки информации [162]. На примере метеоритного алмаза было показано, что люминесценция SiV-центров сохраняется даже при размере алмазных частиц менее 2 нм [57]. Более того, длина волны излучения/поглощения SiV-центров расположена в окне прозрачности биологических тканей (650–1100 нм) [163], поэтому алмазные наночастицы, содержащие SiV-центры, являются перспективным материалом для создания люминесцентных биомаркеров [78]. Таким образом, легирование алмазных покрытий кремнием важное направление как для фотонных, так и для биологических применений.

Оптические центры GeV, излучающие бесфононную линию вблизи 602 нм, были впервые получены двумя способами в 2015 году: методом CVD с твёрдым источником Ge и ионной имплантацией Ge в монокристаллический алмаз [8]. Фундаментальные данные об оптических характеристиках GeV были получены на основе легированного германием алмаза полученного методом HPHT [19]. Синтезированные микрокристаллы обладали высоким структурным совершенством, очень узкими и интенсивными линиями ФЛ от GeV-центров. При этом для практических применений востребованы образцы большой площади с контролируемым и равномерным распределением примеси Ge. Опыт работы с центрами окраски NV и SiV показал, что вместо использования крупных кристаллов HPHT алмаза с выбранной примесью более выгодным является использование относительно тонких легированных слоёв алмаза высокого структурного качества, синтезированных методом CVD. Таким образом, изучение процессов контролируемого легирования алмаза атомами Ge в процессе синтеза методом CVD является важной научной и практической задачей.

В работе [20] представлены результаты о первой попытке введения атомов европия (Eu^{3+}) в решётку монокристаллического алмаза. В результате многостадийного химического процесса авторы внедрились частицы Eu в выращенный методом CVD алмазный слой. Синтезированный материал показал ФЛ Eu с типичной интенсивной линией на длине волны 612 нм и низким соотношением сигнал/шум. Преимуществом использования европия является

большое число научных работ, в которых определены характерные полосы поглощения и люминесценции, проявляющиеся для различных валентных состояний атома, а также определены группы симметрии для различных электронных переходов [192]. Европий демонстрирует длительное время когерентности ядерного спина, что делает его перспективным для использования в элементах квантовой памяти и электромагнитных зондах. Последние эксперименты на лазерах на свободных электронах [197], которые могут генерировать когерентное электромагнитное излучение в рентгеновском диапазоне, указывают на тенденцию к увеличению мощности таких лазеров. Вслед за увеличением мощности возникают проблемы в изготовлении новых детекторов и визуализаторов для «жёсткого» рентгеновского излучения. Алмаз является материалом с лучшими характеристиками для данных целей, так как имеет низкий коэффициент поглощения рентгеновского излучения и самую высокую теплопроводность из известных объёмных материалов [207]. Сочетание алмаза с РЛ от РЗЭ в виде композита способно привести к созданию материала нового типа для современных практических применений в рентгеновской оптике.

В представленной работе решались следующие задачи:

1. определение параметров синтеза легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок для получения интенсивной узкополосной ФЛ SiV-центров на длине волны 738 нм;
2. изготовление слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных плёнок легированных изотопически чистым кремнием (^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si) и изучение спектральных характеристик полученных SiV-центров при комнатной и низкой (5 К) температурах;
3. определение диапазона концентраций GeH_4/CH_4 для получения яркой ФЛ GeV-центров на длине волны 602 нм в поликристаллических алмазных плёнках; синтез и изучение спектральных характеристик монокристаллических алмазных слоёв, легированных германием;
4. синтез в СВЧ плазме композитов «алмаз-германий», «алмаз- EuF_3 » и «алмаз- $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ », изучение их структурных и оптических характеристик.

Глава 2. Экспериментальное оборудование

2.1. СВЧ-реактор ARDIS 100

Синтез алмазных плёнок и композитов производился на автоматизированном СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS 100 (2,45 ГГц) производства компании «Оптосистемы» (Рис. 16, [209,210]).



Рис. 16. Установка ARDIS-100.

Установка состоит из четырёх основных отдельно стоящих блоков:

1. Вакуумная камера из нержавеющей стали, источник СВЧ излучения (магнетрон) и волноводная линия для ввода излучения в камеру.
2. Газо-вакуумный блок для контроля давления и расхода газов.
3. Стойка управления от компьютера, в которой также находится источник питания магнетрона (рис. 17).
4. Система охлаждения.

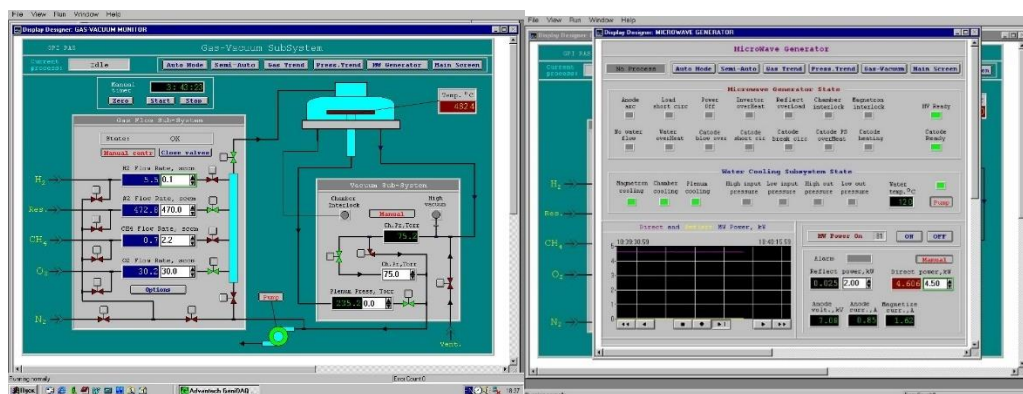


Рис. 17. Пример работы управляющей программы установки ARDIS-100.

Технические характеристики установки ARDIS-100:

- потребляемая мощность до 20 кВт;
- максимальная СВЧ-мощность 5 кВт;
- рабочая частота 2,45 ГГц;
- рабочее давление 20-150 Торр;
- температура подложки 700-1100 °С;
- 4 независимых газовых канала.

Реакторы данного типа оптимизированы для однородного плоского распределения плазмы над образцом. СВЧ излучение от магнетрона направляется в камеру снизу через коаксиальный волновод и проходит через кварцевое окно в форме кольца, встроенное в стальную стенку камеры. Благодаря равномерному распределению амплитуды и фазы над подложкой формируется плазменный шар с круговой симметрией (рис. 18).

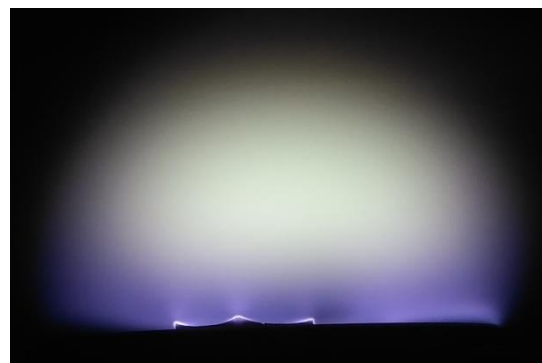
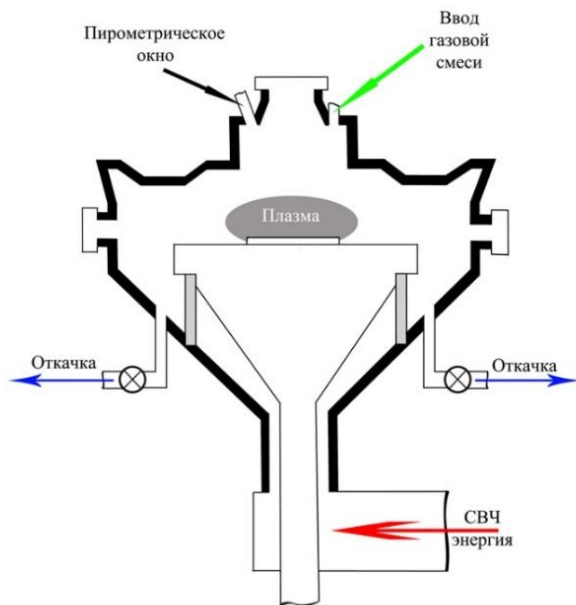


Рис. 18. Слева: схема реактора установки ARDIS-100. Справа: СВЧ плазма в процессе роста алмазной плёнки (фото).

Безэлектродный СВЧ разряд позволяет получать алмаз самого высокого качества, поддерживая стабильные параметры процесса синтеза на протяжении сотен часов.

2.2. Интерферометр

От соотношения концентраций газов, их давления и мощности СВЧ излучения в реакционной камере сильно зависит температура алмаза в процессе роста. А температура алмаза в процессе синтеза напрямую влияет как на скорость роста, так и на структурные характеристики получаемого материала. Поэтому для контроля параметров образца часто использовалась связка приборов: двухлучевой пирометр для контроля температуры образца и лазерный интерферометр для контроля толщины образца непосредственно в процессе роста.

Лазер $\lambda = 650$ нм через кварцевое окно реакционной камеры направлялся на образец. Отражённый луч выходил через верхнее окно камеры и с помощью волновода собирался в спектрометр Ocean Optics HR4000 (рис. 19).

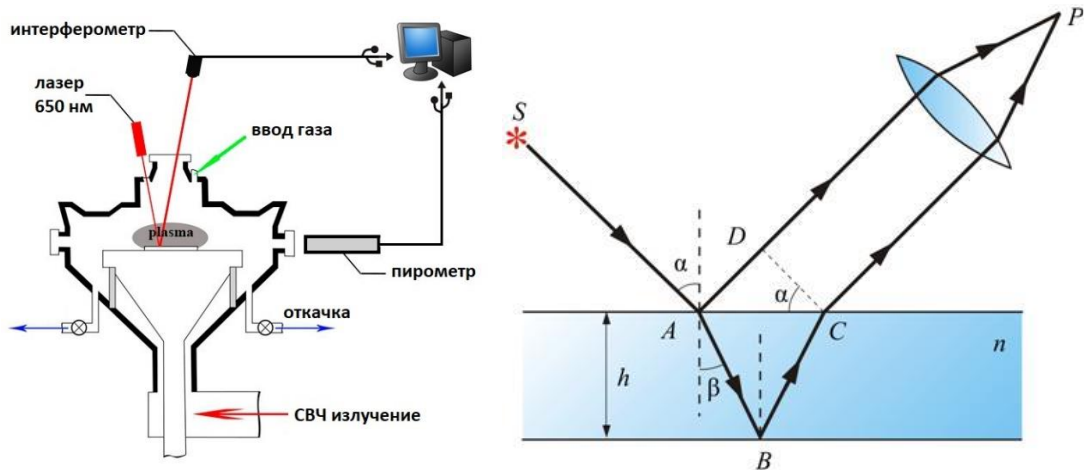


Рис. 19. Слева: схема контроля толщины выращиваемых плёнок в процессе осаждения при помощи лазерного интерферометра.

Справа: схема интерференции в тонкой плёнке [211].

Рассмотрим интерференцию лазерного луча в тонкой плёнке (рис. 19). Оптический путь в среде — это расстояние, на которое волна распространилась бы в вакууме за время её прохождения заданного пути в среде. В нашем интерферометре свет падает на поверхность растущей плёнки почти перпендикулярно, т.е. можно считать, что $\alpha = \beta = 0$, $\cos\beta = 1$, $\sin\alpha = 0$. Оптический путь луча, отражённого от нижней поверхности плёнки:

$$n(AB + BC) = n \frac{2h}{\cos\beta} \approx 2nh, \text{ где } n - \text{показатель преломления плёнки.}$$

Оптический путь луча, отражённого от верхней поверхности:

$$AD + \frac{\lambda}{2} = AC \sin \alpha + \frac{\lambda}{2} \approx \frac{\lambda}{2} \quad (1)$$

Тогда разность хода двух лучей: $\Delta = n(AB + BC) - \left(AD + \frac{\lambda}{2}\right) = 2nh - \frac{\lambda}{2}$

Максимум интерференции будет наблюдаться в случае, когда $2nh - \frac{\lambda}{2} = m\lambda$, где $m \in Z$. Тогда за один период интерференции толщина плёнки будет изменяться на: $\Delta h = \frac{\lambda}{2n}$

Таким образом, интегральная интенсивность отражённого луча будет то возрастать, то убывать в процессе увеличения толщины плёнки (рис. 20). Причём время между двумя пиками на графике осцилляций интенсивности соответствует времени увеличения толщины алмазной плёнки на 134,5 нм, плёнки SiC – на 127,5 нм (при использовании красного лазера $\lambda = 650$ нм).

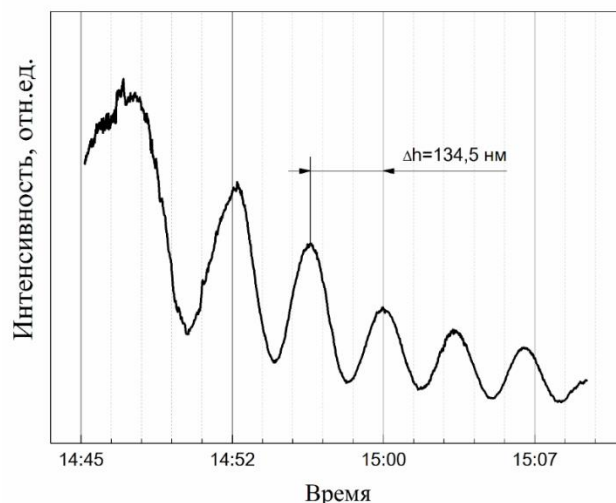


Рис. 20. Типичная зависимость осцилляций интегральной интенсивности отражённого луча от времени.

Для упрощения регулярных расчётов скорости роста плёнок алмаза и карбида кремния, а также расчёта необходимого времени роста до достижения заданной толщины, была написана программа-калькулятор на языке Visual Basic для приложений (VBA) в среде, интегрированной в Microsoft Excel 2013 (см. Приложение А).

2.3. Двухлучевые пирометры Williamson 81-35-C и Micron M770

Контроль температуры образца в методе CVD очень важен, так как именно температура является основным параметром, влияющим на скорость роста, качество материала, а порой и на тип материала. Поскольку измерительный зонд поместить в камеру невозможно, был использован оптический метод. В данной работе температура синтеза контролировалась пирометрами Williamson 81-35-C (рис. 21, [212]) и Micron M770 [213].

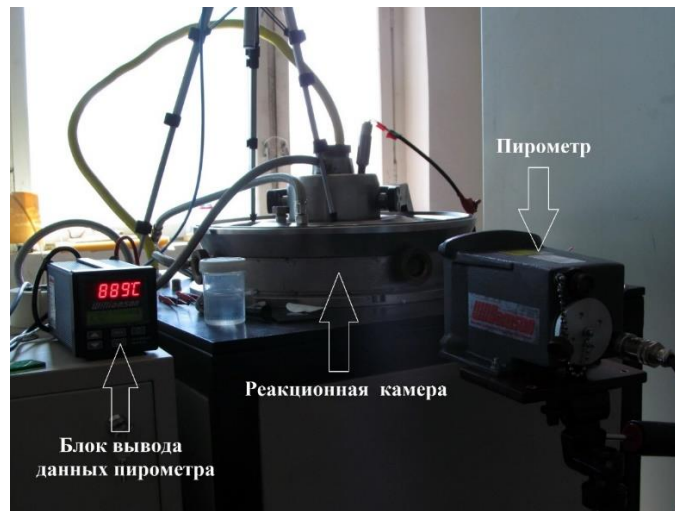


Рис. 21. Способ установки пирометра Williamson 81-35-C около реакционной камеры.

В процессе синтеза прибор измерял температуру подложек (нитрида алюминия, кремния, молибдена), а не самих алмазных плёнок. Ввиду высокой теплопроводности алмаза и небольшой толщины плёнок (как правило меньше 5 мкм), можно считать, что температуры растущего материала и подложки приблизительно равны.

Для корректной работы пирометра он был предварительно откалиброван на нитрид алюминия, кремний и молибден: образцы поочерёдно нагревались в индукционной печи на воздухе и значения их температуры измерялась одновременно термопарой и пирометром. В каждом измерении (в диапазоне температур 750-950 °C с шагом 50 °C) пирометр калибровался на термопару за счёт изменения коэффициента E-slope. Характерные значения E-slope при измерении температуры ~900 °C для AlN, Si и Mo: -0.027, -0.041, +0.040 соответственно.

2.4. Спектрометр Horiba LabRam HR 800

Все спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния при комнатной температуре снимались на спектрометре Horiba LabRam HR 800 (рис. 22, [214]).

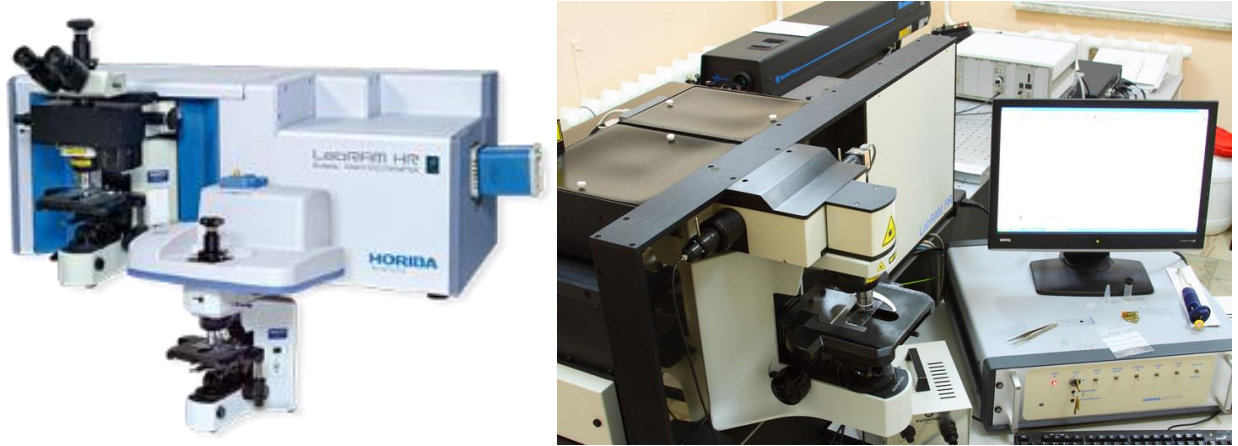


Рис. 22. Спектрометр Horiba LabRam HR 800.

Спектрометр позволяет производить: идентификацию твёрдых веществ (включая минералы), жидкостей, газов; фазовую диагностику включений в минералах (твёрдые, газовые, жидкие, газовой-жидкие включения); оценку степени кристаллического совершенства вещества, структурного состояния; исследование изоморфизма и полиморфизма; изучение полиморфизма минералов.

Спектрометр оборудован встроенным стандартным He-Ne лазером (20 мВт, 632.8 нм) и доукомплектован внешним Ar лазером (200 мВт,) с настраиваемой длиной волны в интервале от 454 до 514 нм. В данной работе измерения производились с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 473$ нм.

Спектрометр укомплектован двумя стандартными решетками: 600 ш/мм и 1800 ш/мм. Спектрограф спектрометра LabRAM HR 800 позволяет сканировать диапазон 450-950 нм для решетки 1800 ш/мм и 450-2850 нм для решетки 600 ш/мм. Спектральное разрешение прибора зависит от решетки и диапазона регистрации спектра. В данной работе точность определения центральной линии пика КР составляла $0,3 \text{ см}^{-1}$.

В состав спектрометра входит высокостабильный микроскоп Olympus BX41. Диаметр лазерного пучка в фокусе составляет 1 мкм. В комплекте имеются

объективы 10X, 50X, 100X. Могут быть получены как изображения поверхности в отражённом свете, так и снимки с разной глубины образца в проходящем свете (при условии прозрачности образцов). Прибор позволяет осуществлять сканирование поверхности с минимальным шагом 100 нм с последующим построением двухмерных карт ФЛ.

По интенсивности соответствующих линий в спектрах комбинационного рассеяния возможно сравнение фазового состава образцов. Но нельзя сравнивать абсолютные значения пиков на таких спектрах из-за различий в фокусировке и интенсивности возбуждающего излучения, а также структуры образца в конкретной области от одного измерения к другому. Чтобы сравнивать относительные интенсивности необходимо нормировать каждый спектр на интегральную интенсивность линии алмаза. Нормирование производилось в программе OriginPro 2015 b9.2.196. После удаления базовой линии алмазный пик на частоте 1336 см^{-1} аппроксимировался кривой Лоренца, а D- и G-пики - двумя Гауссианами. Такие функции лучше других огибают экспериментальные кривые. После аппроксимации вычислялась интегральная интенсивность алмазного пика (площадь под графиком) и производилось деление экспериментальных значений в каждой точке на полученную площадь. После произведённых операций интегральная интенсивность линии алмаза на каждом спектре равна единице.

Для оценки однородности образцов спектры снимались с трёх различных точек в центральной части каждого образца. Изменения интенсивности, положения и ширины алмазного пика первого порядка в спектре комбинационного рассеяния света, а также линии фотолюминесценции SiV обычно составляли менее 10%. Для анализа зависимостей в серии спектров с легированием использовались усреднённые параметры линий комбинационного рассеяния и фотолюминесценции.

2.5. Растровый электронный микроскоп Tescan MIRA 3

Tescan MIRA 3 – растровый электронный микроскоп высокого разрешения, оснащённый автоэмиссионным катодом Шоттки [215]. Микроскоп оснащён специальным In-Beam детектором в качестве опции для получения изображений высокого разрешения, особенно при низких ускоряющих напряжениях. Трёхлинзовая электронная оптика Wide Field Optics предназначена для получения изображений в различных режимах. Промежуточная электромагнитная линза выполняет функции устройства для смены финальной апертуры. Исполнение колонны без механически центрируемых элементов позволяет сделать настройку и регулировку электронно-оптической системы полностью автоматической.

Технология In-Flight Beam Tracing предназначена для контроля и оптимизации рабочих характеристик и параметров электронного пучка в реальном времени. Стереоскопическое изображение, использующее технологию 3D Beam Technology, открывает возможности для 3D исследований микро- и наноразмерных образцов. Сканирование осуществляется со скоростью до 20 нс/пиксель. Детекторы сцинтилляторного типа на основе высокочувствительных YAG кристаллов позволяют сканирование с высокими скоростями.

Микроскоп оснащён приставкой элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX), позволяющей получать информацию о локальном составе материала, а также производить картирование участка образца по выбранным элементам.

2.6. Ультразвуковая ванна PSB-GALS и центрифуга SPIN 150-NPP

При подготовке образцов использовалась ультразвуковая ванна PSB-GALS ПСБ-5735-05 (рис. 23, [216]).



Рис. 23. Слева: ванна для ультразвуковой обработки PSB-GALS, справа: центрифуга SPIN 150-NPP.

Технические характеристики ультразвуковой ванны PSB-GALS

- объём – 5,7 литра; термостат – 25-75 °С;
- мощность генератора – 150 Вт; потребляемая мощность – 450 Вт;
- рабочая частота – 35 кГц; амплитудная модуляция – до 90%;
- фазовая автоматическая подстройка частоты;
- равномерное кавитационное поле во всём объёме.

Центрифуга SPIN 150-NPP производства компании АРТ предназначена для поштучной сушки, промывки, очистки и покрытия подложек диаметром от 5 до 160 мм или квадратных образцов 100x100 мм ((рис. 23, [217])). Бесшовное исполнение центрифуги из полипропилена позволяет использовать все виды химических реактивов. В зависимости от используемой суспензии применялись режимы от 200 до 1000 об/мин. Типичное время сушки суспензий составляло 10 мин.

2.7.Электродпечь Стоматерм С-90

Известно, что при нагреве на воздухе при температуре ниже 600 °С алмаз остаётся инертным, в то время как графитоподобный материал уже подвержен травлению. Удаление графита улучшает качество материала и позволяет увеличить интенсивность фотолюминесценции оптических центров [218]. С целью установления оптимальной температуры и времени отжига был проведён последовательный отжиг нанокристаллической алмазной плёнки при температурах 450 °С, 550 °С, 650 °С и 750 °С на воздухе при атмосферном давлении. Фазовый состав образцов анализировался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре Horiba LabRam HR 800.

В данной работе для удаления sp^2 фазы углерода образцы подвергались отжигу в электродпечи Стоматерм С-90 (рис. 24, [219]) при атмосферном давлении и температуре 590 °С в течение 30 мин.



Рис. 24. Электродпечь Стоматерм С-90.

Технические характеристики:

- размер рабочего объёма: диаметр 80 мм, высота 80 мм;
- потребляемая мощность: средняя 500 Вт, максимальная 1100Вт.

Глава 3. Синтез алмаза, легированного кремнием.

Центры окраски кремний-вакансия (SiV)

3.1. Синтез и свойства микрокристаллических алмазных плёнок

На первом этапе работы были выращены и охарактеризованы микрокристаллические алмазные плёнки, легированные кремнием из силана с целью подбора оптимальных параметров синтеза для создания интенсивной узкополосной фотолюминесценции в алмазе на длине волны 738 нм.

Алмазные плёнки осаждались на полированных подложках нитрида алюминия (AlN) 10x10x0.5 мм³ в СВЧ-реакторе ARDIS-100 (2,45 ГГц) (см. раздел 2.1) в газовых смесях CH₄/H₂ с добавлением различных концентраций SiH₄ при следующих параметрах процесса: общий входной поток газа 500 станд. см³/мин, давление в реакторе 70 - 85 Торр и мощность СВЧ 2,5 - 3,8 кВт. Были получены две серии плёнок. В одном эксперименте соотношение входных потоков силана и метана (SiH₄/CH₄) варьировалось от 0% (без добавления силана) до 0,9%, в то время как СВЧ-мощность (3,3 кВт), давление газа (75 Торр) и температура подложки 800 °С поддерживались постоянными. Вторая группа образцов была изготовлена при постоянном соотношении SiH₄/CH₄ = 0,6% и давлении 80 Торр, но различных температурах подложек, которые изменялись от 750 до 950 °С, путём последовательного увеличения мощности СВЧ. Измерение температуры производилось двухлучевым пирометром Williamson 81-35-C (см. раздел 2.3).

В качестве подложек был выбран материал (AlN), не содержащий кремния, чтобы исключить возможность самолегирования алмазных плёнок в результате травления подложки атомарным водородом из плазмы в процессе роста. До начала синтеза алмазных плёнок, на подложки наносились центры кристаллизации. Для засева использовалась суспензия на водной основе детонационного (полученного с помощью взрыва углеродосодержащей взрывчатки [220]) наноалмаза со средним размером частиц ~5 нм, 0,2 мас. %. Суспензия подвергалась ультразвуковой обработке (см. раздел 2.6) в течение 15 мин, чтобы достичь высокой плотности нуклеации 10⁹-10¹⁰ см⁻² (число центров кристаллизации на единицу поверхности).

И затем в центрифуге (см. раздел 2.6) наносилась на подложку из нитрида алюминия.

Для возможности сравнения плёнок, полученных при различных параметрах CVD-синтеза, стояла задача выращивания плёнок равной толщины (1000 ± 50 нм). Толщина и скорость роста измерялись непосредственно в процессе синтеза с помощью метода лазерной интерферометрии [72] (см. раздел 2.2). Использовалось излучение полупроводникового лазера на длине волны $\lambda_{\text{las}} = 656$ нм.

Морфологию поверхности плёнки и размер кристаллитов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием приборов Tescan MIRA3 (см. раздел 2.5). Спектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции проводилась при комнатной температуре на спектрометре LABRAM HR-800 (см. раздел 2.4).

Сопоставление интенсивностей линий фотолюминесценции на длине волны 738 нм проводилось при комнатной температуре с системой Integra Spectra (NT-MDT) с использованием возбуждающего He-Ne-лазера на длине волны 632 нм. Лазерный луч фокусировался в пятне диаметром 0,8 мкм и сканировал площадь до 30×30 мкм² (200x200 пикселей) для получения поверхностного распределения интенсивности фотолюминесценции SiV. Аппарат позволял исследовать рельеф поверхности в той же области, где прорисовывается карта фотолюминесценции, с помощью атомно-силовой микроскопии.

3.1.1. Характеристика поверхности

При фиксированной температуре осаждения $T_d = 800$ °С нелегированная и легированные кремнием плёнки при различных концентрациях силана в реакторе, демонстрируют сходные морфологии, но разные размеры зёрен. Изображения РЭМ нелегированных и наиболее сильно легированных образцов ($\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,9\%$) показаны на рис. 25.

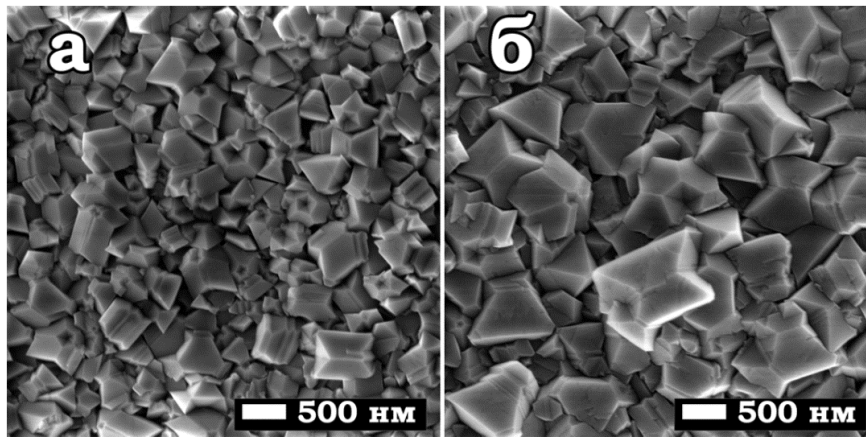


Рис. 25. РЭМ-изображения микрокристаллических алмазных плёнок осаждённых при $T_d = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ без легирования (а) и с легированием кремнием из силана при соотношении $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,9\%$ (б).

Обе плёнки состоят из случайно ориентированных кристаллитов с чёткими гранями размерами 300-500 нм для нелегированной плёнки и 500-800 нм для легированной. Структура алмазных плёнок крайне чувствительна к температуре осаждения T_d . На рис. 26 показаны изображения РЭМ ростовых поверхностей для пяти плёнок, полученных при различных T_d и фиксированном содержании силана в газовой смеси ($\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$).

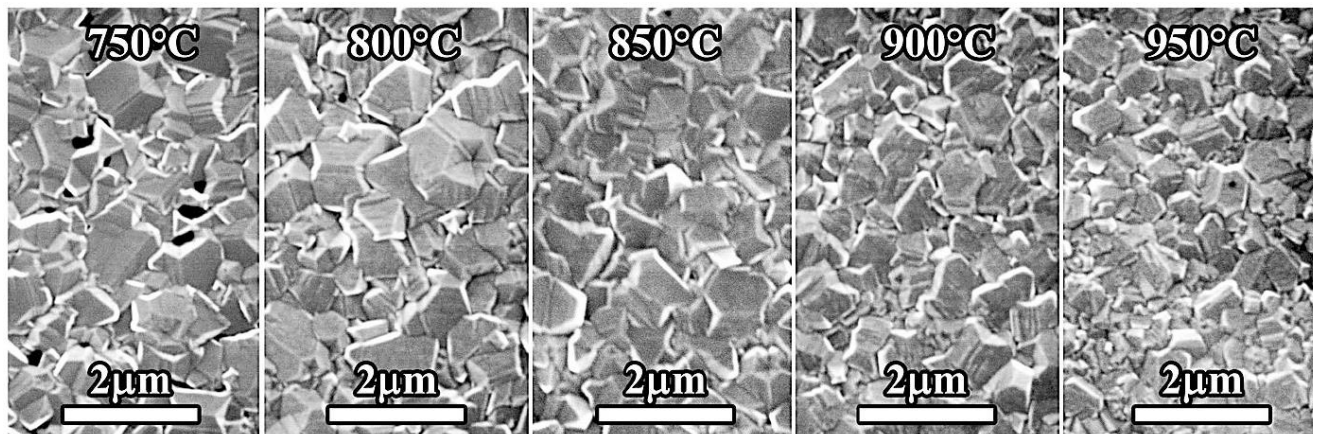


Рис. 26. РЭМ-изображения выращенных при различных температурах алмазных плёнок, легированных кремнием из силана при соотношении $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$.

При низких температурах 750-850 $^{\circ}\text{C}$ морфология поверхности остаётся неизменной, но при более высоких T_d наблюдается тенденция к уменьшению размера зёрен и появлению большего числа дефектов двойников.

3.1.2. Скорость роста плёнок

Для плёнок, полученных при $T_d = 800$ °С и различных концентрациях SiH_4/CH_4 определена почти постоянная скорость роста $1,5 \pm 0,15$ мкм/ч, как показано на рис. 27.

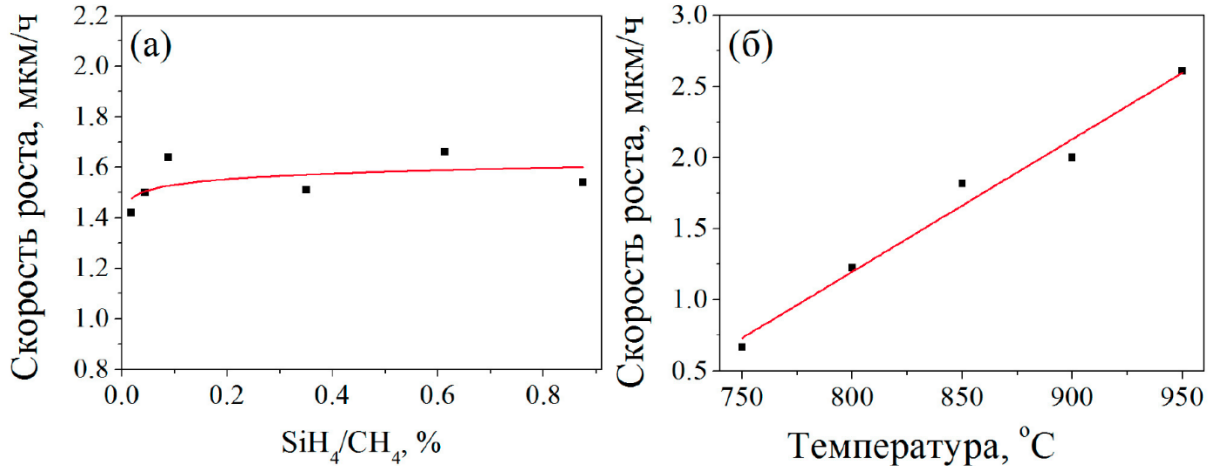


Рис. 27. (а) Зависимость скорости роста алмазных плёнок от соотношения SiH_4/CH_4 при фиксированной температуре подложки $T_d = 800$ °С.

(б) Зависимость скорости роста алмазных плёнок от температуры подложки при фиксированном соотношении $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$.

Скорость роста алмазных плёнок, осаждённых при постоянной концентрации силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6$ %, возрастает практически линейно от 0,7 до 2,6 мкм/ч с ростом температуры подложки от 750 °С до 950 °С (рис. 27а).

Стоит заметить, что при температуре подложки 800 °С скорость роста образца из второй партии (рис. 27б) несколько ниже (1,25 мкм/ч) по сравнению с образцами из первой партии с переменным легированием Si (рис. 27а). Эта разница в темпах роста обусловлена небольшими отличиями условий осаждения отдельных образцов: первая группа была получена при мощности СВЧ волн 3,3 кВт и давлении 75 Торр, а вторая при мощности СВЧ волн 3,0 кВт и давлении 80 Торр. Важно отметить, что структурное совершенство алмазных плёнок не ухудшилась с возрастанием скорости роста, что подтверждено соответствующими спектрами комбинационного рассеяния.

3.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Типичный спектр комбинационного рассеяния плёнок, полученных при $T_d = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ показан на рис. 28.

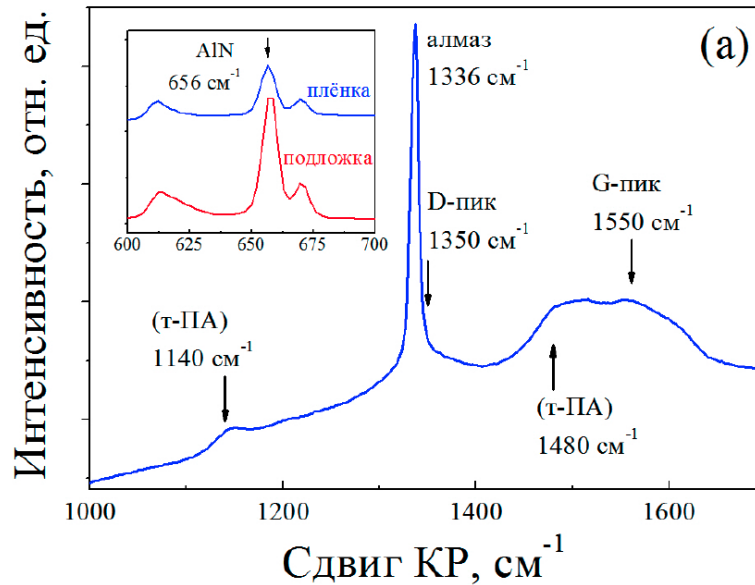


Рис. 28. Спектр комбинационного рассеяния алмазной плёнки, выращенной при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,9\text{ }\%$.

Вставка: низкочастотная область спектра, снятого с чистой подложки AlN и с выращенной алмазной плёнки.

На спектрах видны характерные для поликристаллических алмазных плёнок особенности:

- интенсивный пик алмаза на частоте 1336 см^{-1} ;
- две широкие полосы транс-полиацетилена (t-PA) на частотах 1140 см^{-1} и 1480 см^{-1} ;
- D- и G-пики на частотах 1350 см^{-1} и 1580 см^{-1} относящиеся к графитовой фазе углерода [221].

Нормированные спектры комбинационного рассеяния плёнок, полученных при $T_d = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и различной степени легирования, показаны на рис. 29.

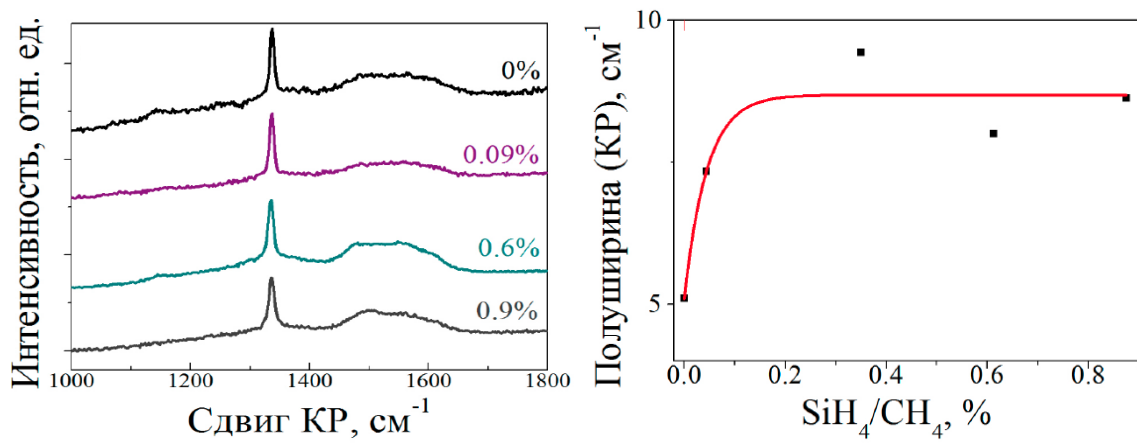


Рис. 29. Слева: нормированные спектры комбинационного рассеяния света в алмазных плёнках, выращенных при фиксированной температуре подложки $T_d = 800\text{ °C}$ и различных концентрациях силана SiH_4/CH_4 в реакторе.

Справа: Ширина алмазного пика комбинационного рассеяния в зависимости от соотношения SiH_4/CH_4 в газе при $T_d = 800\text{ °C}$.

Отношение sp^2/sp^3 фаз углерода в зависимости от концентрации легирующей примеси вычислялось как отношение площадей под соответствующими линиями. Установлено, что рост доли силана в исследованном диапазоне концентраций не приводит к накоплению sp^2 фазы в межзёрненном пространстве.

При добавлении низких концентраций силана наблюдается небольшое уширение пика комбинационного рассеяния алмаза: полная ширина на половине амплитуды (FWHM) увеличивается от $5,0\text{ см}^{-1}$ для нелегированной плёнки до $7,5\text{ см}^{-1}$ для образца, полученного при $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,04\%$ (рис. 29).

Это может быть вызвано неравномерными напряжениями, возникающими вследствие легирования. Однако из спектров комбинационного рассеяния следует, что при более сильном легировании отсутствует дальнейшее систематическое уширение пика 1336 см^{-1} , что означает отсутствие явной деградации структуры плёнки. Средние значения коэффициента теплового расширения для AlN $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур $20\text{--}500\text{ °C}$ [222], а для алмаза $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [1]. Двухосевое сжимающее напряжение равно $\sigma = E\Delta\alpha \frac{T_d - T_0}{1 - \mu} = 3,1\text{ ГПа}$, где модуль Юнга $E = 1040\text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\mu = 0,07$, разница в коэффициентах

теплового расширения AlN и алмаза $\Delta\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, температура осаждения $T_d = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, комнатная температура $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Было рассчитано ожидаемое смещение пика комбинационного рассеяния алмаза, в зависимости от возникших упругих напряжений в плёнке $\Delta\nu = 2,05\sigma [\text{ГПа}] = 6,3 \text{ см}^{-1}$ [223], то есть на частоту $1338,8 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемое положение пика комбинационного рассеяния алмаза оказалось равным $1336,1 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ ($\sigma \approx 1,8 \text{ ГПа}$), т.е. несколько меньше, чем оценка, основанная исключительно на термическом напряжении. К этому различию могла привести частичная релаксация внутренних напряжений в плёнках. Спектры комбинационного рассеяния света в плёнках, выращенных при различных температурах подложки, показаны на рис. 30.

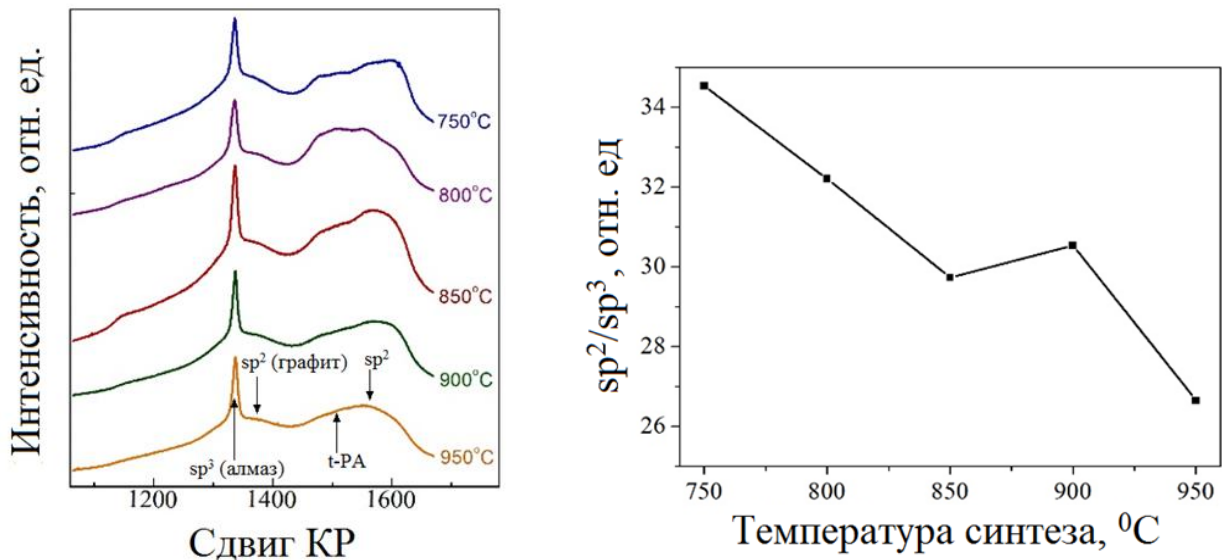


Рис. 30. Слева: спектры комбинационного рассеяния света в алмазных плёнках, легированных кремнием при фиксированной концентрации силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6 \text{ } \%$, но различных температурах подложки. Справа: соотношение sp^2/sp^3 фаз углерода.

На всех спектрах чётко выражен алмазный пик на частоте 1336 см^{-1} , а также характерные линии аморфного углерода и t-РА аналогичные рис. 29. Соотношение sp^2/sp^3 фаз углерода уменьшается примерно на 30% с ростом температуры подложки во время синтеза от 750 до 950 $^\circ\text{C}$ (рис. 30), что указывает на некоторое улучшение чистоты алмазной фазы.

Алмазный пик на спектре комбинационного рассеяния света увеличил своё смещение с 1336.5 см^{-1} при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 1338.1 см^{-1} при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует увеличению сжимающего напряжения в плёнках. С другой стороны, ширина пиков на половине амплитуды уменьшилась с 7.4 нм при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 5.8 нм при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует об уменьшении общей дефектности синтезируемой алмазной фазы.

3.1.4. Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции плёнок, выращенных при постоянной температуре и различных значениях концентрации SiH_4 в реакторе, показаны на рис. 31.

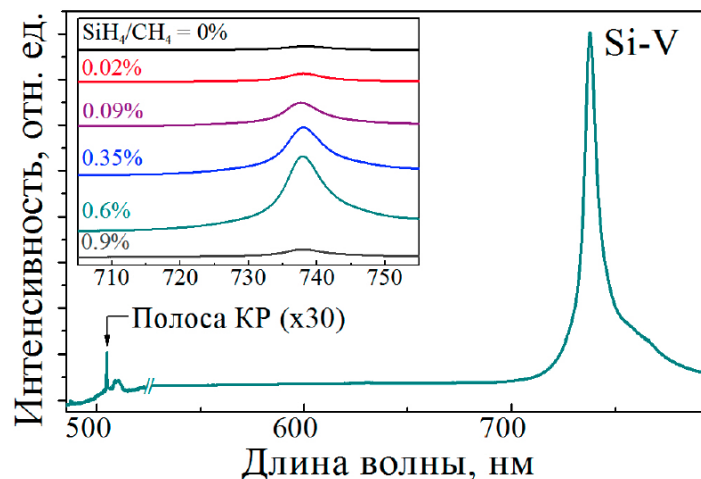


Рис. 31. Спектры фотолюминесценции микрокристаллических алмазных плёнок, выращенных при различных соотношениях SiH_4/CH_4 , демонстрируют интенсивный пик на длине волны 738 нм , принадлежащий SiV-дефекту. Стоит обратить внимание на уменьшение интенсивности фотолюминесценции для наиболее легированного образца ($\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,9\text{ \%}$).

Для удобства сравнения спектров фотолюминесценции интенсивность SiV-центров нормирована на интегральный пик комбинационного рассеяния алмаза (методика описана в разделе 2.4, стр. 51).

Спектры фотолюминесценции для всех образцов демонстрируют яркий пик SiV на длине волны 738 нм с интенсивностью, значительно превышающей

интенсивность пика комбинационного рассеяния алмаза. На спектрах отсутствуют пики, связанные с азотом NV^0 (575 нм) и NV^- (637 нм), что указывает на незначительное травление AlN подложки в плазме водорода. Нелегированная плёнка (без добавления силана) показывает слабый сигнал SiV в результате загрязнения плёнки паразитным кремнием из-за плазменного травления накопленных в предыдущих экспериментах слоёв на стенках реактора, содержащих Si (вставка на рис. 31).

Наиболее интересным наблюдением является немонотонная зависимость интенсивности пика SiV от отношения SiH_4/CH_4 в газе: фотолюминесценция на длине волны 738 нм возрастает при низких концентрациях SiH_4/CH_4 (0 % - 0,6 %) и падает при дальнейшем добавлении SiH_4 . На рис. 32 показан график интегрированного сигнала фотолюминесценции SiV (площадь под пиком), нормированного на интегральную интенсивность пика комбинационного рассеяния алмаза, в зависимости от содержания силана в реакционном газе.

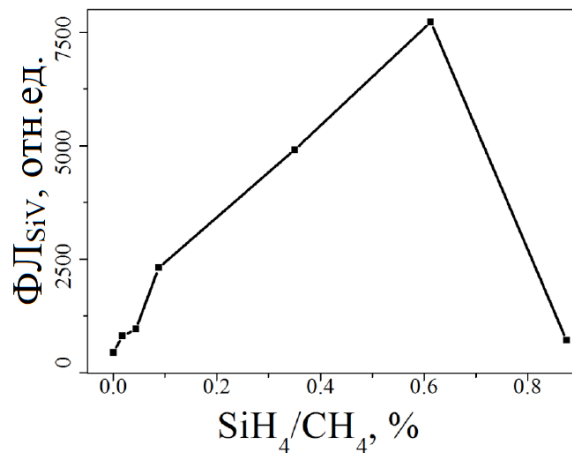


Рис. 32. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции SiV от отношения SiH_4/CH_4 , используемого для осаждения алмазных плёнок при 800 °С. Интегральная интенсивность SiV нормирована на интегральную интенсивность пика комбинационного рассеяния алмаза на частоте 1336 см^{-1} .

Сплошная линия приведена для наглядности.

Полуширина (FWHM) линии фотолюминесценции SiV не зависит от концентрации SiH_4 и составляет $7,3 \pm 0,5$ нм. Положение линии SiV для всех образцов находилось в узком диапазоне $738,3 \pm 0,3$ нм, сдвинувшись всего на 0,2 нм

в коротковолновую область по сравнению с позицией бесфононной линии (БФЛ) $738,5 \pm 0,3$ нм в низко напряженных гомоэпитаксиальных алмазных плёнках [188]. Этот сдвиг в 0,2 нм может относиться к сжимающему напряжению в плёнках, как это уже было рассчитано при анализе спектров комбинационного рассеяния. Данные о сдвиге фотолюминесценции SiV с приложенным двухосевым напряжением в литературе отсутствуют. Стерншульт и др. [224] измеряли положение бесфононной линии SiV при одноосевом напряжении в гомоэпитаксиальной алмазной плёнке вдоль кристаллографического направления (001) при низкой (10 K) температуре. Ими наблюдалось расщепление бесфононной полосы на дублет и линейный сдвиг с напряжением основной составляющей дублета (1682 мэВ) к низким энергиям со скоростью -2 мэВ/ГПа (или +0,8 нм/ГПа), а второй компоненты дублета, наоборот, к высоким энергиям. Наблюдаемое смещение уширенной (интегрированной) бесфононной линии в результате такой компенсации составило $\sim 0,2$ нм/ГПа. При измеренном напряжении в плёнках 1,8 ГПа ожидаемый сдвиг бесфононной линии фотолюминесценции составляет $\sim 0,35$ нм, что вполне согласованно с экспериментально наблюдаемым сдвигом.

В ряде других работ [16,17,165] наблюдалось существование оптимальной концентрации силана в газе для максимизации интенсивности фотолюминесценции SiV. Затухание фотолюминесценции в выращенных в СВЧ-плазме изолированных алмазных микрочастицах было объяснено [165] увеличением содержания аморфного углерода (α C) в алмазе при высоких концентрациях силана ($> 0,08\%$), что подтверждалось спектрами комбинационного рассеяния. Снижение фотолюминесценции SiV в микрокристаллических алмазных плёнках, выращенных на кремниевых подложках методом CVD с горячей нитью при концентрациях силана выше 0,4%, объясняется [17] эффектом концентрационного тушения люминесценции посредством безызлучательной диссипации энергии. В отличие от данных исследований, из анализа спектров комбинационного рассеяния (соотношении sp^2/sp^3 фаз и ширины пика комбинационного рассеяния алмаза (рис. 29)) не было обнаружено значительной

деградации структуры плёнки даже при самых высоких концентрациях SiH_4/CH_4 . Поэтому тушение фотолюминесценции SiV не может быть приписано к индуцированному кремнием образованию αC в плёнках. При этом некоторые дефекты, вызванные включением Si в алмаз, могут играть определенную роль в тушении фотолюминесценции, однако эти дефекты не уширяют пик комбинационного рассеяния алмаза. Измерения общей концентрации кремния в алмазных плёнках с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS¹) в образце 0,6% SiH_4/CH_4 (с самой яркой фотолюминесценцией) и образце 0,9% SiH_4/CH_4 (с наиболее затушенной фотолюминесценцией) показали высокие значения порядка 4000 частей на миллиард (0,4 %) и 9000 частей на миллиард (0,9 %) соответственно [225]. В нашей лаборатории наблюдался аналогичный эффект концентрационного тушения фотолюминесценции SiV в эпитаксиальных алмазных плёнках [188] также легированных из силана. Одновременно было обнаружено значительное уширение линии фотолюминесценции SiV в монокристаллических образцах при низких температурах ($T = 5 \text{ K}$), в то время как при комнатных температурах не наблюдалось смещение пика комбинационного рассеяния алмаза и изменение ширины бесфононной линии 738 нм. Был сделан логичный вывод о том, что ширина бесфононной линии значительно более чувствительна к структуре алмаза в непосредственной близости от SiV-центров, чем линия комбинационного рассеяния [188]. Эта разница в чувствительности была качественно объяснена следующим образом. Большой атом Si нарушает ближний порядок в решётке алмаза, индуцируя локальное поле деформации. Образование SiV-центра также может сопровождаться появлением деформаций и точечных дефектов в его окрестности. Общий объем напряженных доменов относительно невелик, и он слабо влияет на спектр комбинационного рассеяния алмаза, но из-за близости SiV-центра к дефектам бесфононная линия фотолюминесценции SiV может уширяться при низких температурах, т.е. оказывается более чувствительна.

¹ Проба облучается сфокусированным пучком первичных ионов с энергией до нескольких кэВ. Образующийся в результате пучок вторичных ионов анализируется с помощью масс-анализатора для определения элементного состава поверхности.

Концентрационное уширение бесфононной линии SiV в гомоэпитаксиальных образцах со слабым легированием (менее 0,6% SiH₄/CH₄) оказалось доступным для наблюдения из-за первоначально малой полуширины БФЛ ($\Delta\lambda_{737} = 0,3$ нм) при $T = 5$ К. При этом увеличение ширины бесфононной линии при комнатной температуре не наблюдалась с легированием Si из-за её большой ширины (~ 7 нм). Аналогичное рассмотрение может быть применено и для поликристаллических алмазных плёнок. Локальные напряжения могут быть вызваны множеством дефектов, таких как междоузельные атомы, примесные атомы Si или их скопления, а также других структурных точечных дефектов или дислокаций. Однако вопрос о том, какой именно дефект вызывает тушение фотолюминесценции, в настоящее время остаётся открытым.

3.1.5. Латеральное распределение SiV-центров

На одной из легированных плёнок проводилось картирование эмиссии SiV из области $30 \cdot 30$ мкм и сравнивалось с изображением рельефа той же области, полученным на атомно-силовом микроскопе (рис. 33).

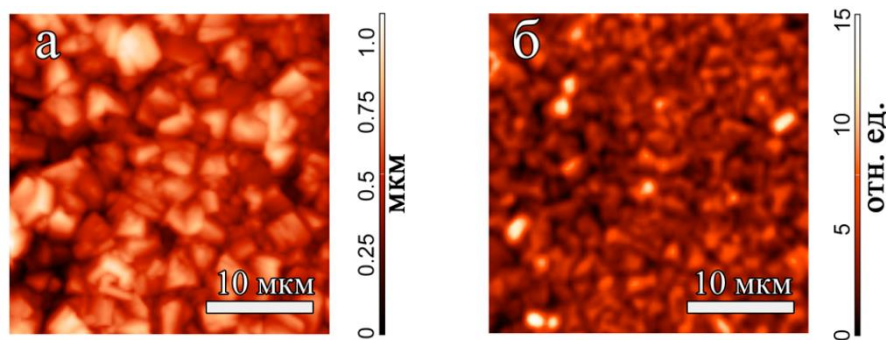


Рис. 33. (а) Изображение АСМ микрокристаллической алмазной плёнки, легированной кремнием при концентрации силана SiH₄/CH₄ = 0,6 %.

(б) Карта фотолюминесценции SiV (738 нм) для той же области.

Длина волны возбуждающего излучения 632 нм.

Размер области выбирался так, чтобы включать большое количество (~ 100) кристаллитов для получения достаточной статистики распределения интенсивности линии 738 нм. На карте фотолюминесценции виден зернистый

рисунок (рис. 33 б), причём наиболее яркие области не всегда совпадают с выступами рельефа. Неоднородное распределение фотолюминесценции SiV может быть следствием анизотропии вероятности включения Si на гранях кристаллитов с различной кристаллографической ориентацией. Кроме того, зерна лучшего кристаллического качества могут способствовать более сильному выходу фотолюминесценции из-за меньшего рассеяния и поглощения излучения на дефектах.

3.1.6. Влияние температуры синтеза

Интенсивность БФЛ центров окраски SiV в спектрах фотолюминесценции увеличивается с ростом температуры подложки во время синтеза и возрастает примерно в два раза в диапазоне температур 750-950 °C (рис. 34).

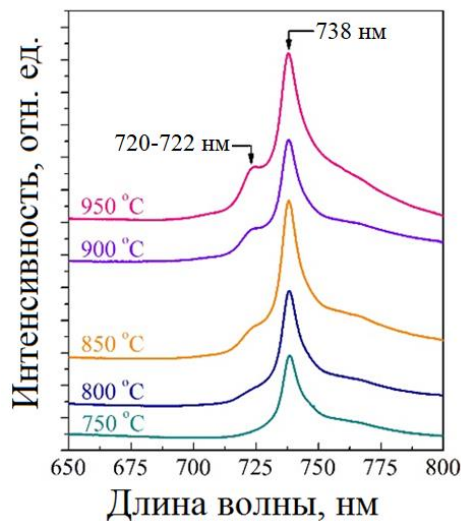


Рис. 34. Спектры ФЛ плёнок, выращенных в СВЧ плазме с постоянной концентрацией силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6\%$ при температурах подложки от 750 до 950 °C. При $T_d > 800$ °C проявляется боковая полоса на длине волны 720-722 нм.

Это указывает на то, что выбор оптимальной температуры подложки во время синтеза может увеличить яркость пика на длине волны 738 нм. Кроме того, при температурах синтеза выше 800 °C рядом с основным SiV пиком появляется и растёт ещё один максимум интенсивности на длине волны 720-722 нм (рис. 35).

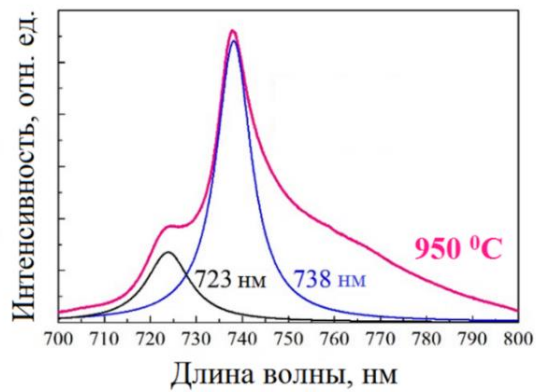


Рис. 35. Аппроксимация экспериментально полученной линии двумя лоренцевыми кривыми.

Линия 720-722 нм не колебательная, так как лежит в антистоксовом диапазоне. Этот пик уже был обнаружен [226] в поликристаллических алмазных плёнках, выращенных на кремниевых подложках и был приписан к sp^2 (неалмазной) фазе углерода. Подобный пик был также обнаружен в другой работе [227] в микро- и нанокристаллическом НРНТ алмазе, легированном кремнием, и был также приписан к графитоподобным загрязнениям. Однако в нашем случае интенсивность пика 720-722 нм гораздо выше по отношению к бесфононной линии 738 нм. Суммарная интенсивность пика 720-722 нм составляет до 50 % от пика 738 нм (рис. 36).

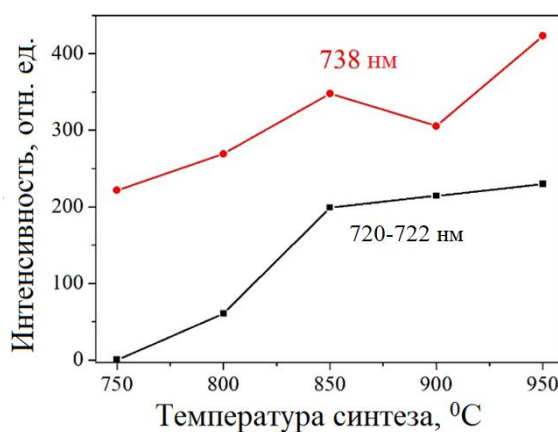


Рис. 36. Изменение в спектрах ФЛ интегральных интенсивностей: БФЛ SiV на длине волны 738 нм (верхняя красная кривая) и боковой полосы на длине волны 720-722 нм (нижняя чёрная кривая) для плёнок, синтезированных при температурах подложки от 750 до 950 °C при $SiH_4/CH_4 = 0,6\%$.

Кроме того, полуширина полосы в 15-30 нм является крайне малой, по сравнению с типичной шириной линии фотолюминесценции аморфного углерода [228,229], а вклад неалмазной фазы углерода в спектр КР уменьшается (как показано на рис. 30) с повышением температуры. Это ставит под сомнение интерпретацию полосы 720-722 нм как сигнала от графитоподобного углерода. Позже, схожий по спектральным характеристикам дефект был обнаружен в легированных кремнием НРНТ-алмазах в работах Пальянова и др. [230], а также Надольного и др. [231], однако природа данного эффекта в них так и не была объяснена. В последующей работе Надольный и др. [175] выдвинули гипотезу о происхождении центра ФЛ на длине волны 720 нм в результате образования комплексных дефектов кремния с бором, однако наблюдение данного центра ФЛ в алмазных материалах, не содержащих бора (в том числе в рамках данной работы), однозначно опровергают данную гипотезу.

3.1.7. Изучение обнаруженного оптического центра 720 нм

В предыдущих разделах были определены оптимальные концентрации добавок силана в газовой смеси «метан-водород» и температуры при синтезе микрокристаллических алмазных плёнок в СВЧ плазме, при которых достигается наиболее яркая ФЛ SiV-центров. В спектрах ФЛ регистрировалась дополнительная полоса неизвестной природы вблизи 722 нм. Интересно, что аналогичная дополнительная полоса ФЛ недавно наблюдалась в спектрах монокристаллов алмазов, синтезированных при высоких давлениях и температурах (НРНТ-алмазов) в системе Mg-Si-C [230], но также не была интерпретирована.

На следующем этапе работы было исследовано поведение линии 722 нм в спектрах ФЛ в широком диапазоне температур (от 5 К до комнатной) в легированных кремнием образцах микрокристаллических алмазных плёнок, и на основе полученных результатов высказано предположение о комплексной структуре дефекта, соответствующего линии 722 нм.

В качестве подложек для осаждения алмазных плёнок использовались полированные пластины поликристаллического нитрида алюминия размером

10x10x1 мм³ (ООО “С-компонент”, Россия). Несколько экспериментов проведено на подложках из вольфрама и кремния с целью установления возможного влияния материала подложки на формирование центров окраски в плёнке. Синтез алмазных плёнок проведён в газовой смеси CH₄/H₂/SiH₄ при общем расходе газа 500 см³/мин, давлении в камере до 90 Торр и СВЧ мощности до 4.0 кВт. Концентрация метана к суммарному газовому потоку 5 %, концентрация силана по отношению к метану поддерживалась на уровне 0.6 % SiH₄/CH₄. Корректировкой давления и СВЧ мощности задавалась температура подложки в диапазоне 750-950 °С для разных образцов. Толщина всех синтезированных плёнок одинаковая $d = 1000 \pm 50$ нм.

Структурное совершенство алмазных плёнок определялось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света на установках LABRAM HR-800 и Nanofinder HE с использованием возбуждающего излучения твердотельных лазеров на $\lambda = 473$ и 532 нм. Для возбуждения спектров ФЛ применялся твердотельный YAG:Nd-лазер на $\lambda = 473$ нм, измерения при комнатной температуре проводились на установке LABRAM HR-800, в диапазоне 5-294 К — на установке Spec-10 (Princeton Instruments) со спектральным разрешением 0.07 нм.

Изучение морфологии и структуры осаждённых алмазных плёнок методами растровой электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света показывает, что они являются микрокристаллическими плёнками (характерный размер кристаллитов 0.3-0.5 и 0.5-0.8 мкм для нелегированных и легированных кремнием соответственно), содержащими включения неалмазной фазы (аморфного углерода с sp^2 -гибридизацией), локализованные преимущественно на межзёренных границах [232]. Легирование алмазных плёнок кремнием приводит к уширению алмазной полосы от 5 до 7.5 см⁻¹. По данным КР, с ростом температуры осаждения доля неалмазного sp^2 -углерода незначительно снижается. Вследствие различия коэффициентов термического расширения нитрида алюминия и алмаза алмазный пик в спектрах КР испытывает высокочастотный сдвиг на 3-4 см⁻¹, что соответствует сжимающему напряжению ~2 ГПа [232]. Спектры ФЛ алмазных плёнок, полученных CVD-методом из смеси CH₄/H₂/SiH₄ (при SiH₄/CH₄ = 0.6 %),

в зависимости от температуры осаждения представлены на **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

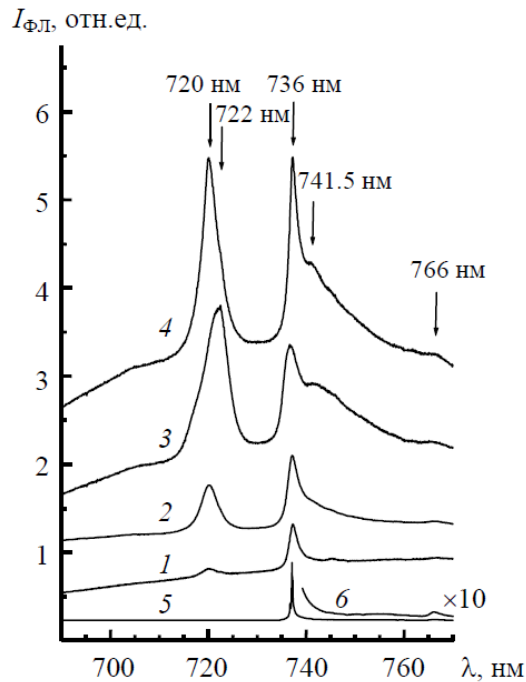


Рис. 37. Спектры фотолюминесценции алмазных плёнок, осаждённых при температурах подложки 750 (1), 800 (2), 900 (3) и 950 (4) °С; 5 и 6 — спектр ФЛ легированной кремнием гомоэпитаксиальной алмазной плёнки и его длинноволновое крыло увеличенное в 10 раз по оси ординат [72], $T_{\text{изм}} = 5$ К; для наглядности спектры смещены по оси ординат ($\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм).

При измерениях спектров ФЛ при 5 К, как и при комнатной температуре [232], регистрируются две полосы: 737 (SiV-центр) и 720—722 нм. При нормировке по амплитуде алмазной полосы в спектрах КР интенсивность эмиссии SiV-центров возрастает в 3—4 раза при повышении температуры осаждения от 750 до 950 °С, тогда как интенсивность коротковолновой полосы 720-722 нм увеличивается более чем на порядок.

Анализ формы полосы 720—722 нм показывает, что она может быть хорошо аппроксимирована двумя лоренцевыми кривыми с максимумами 720-720.5 нм (полуширина $\Delta\lambda_{0.5} = 3-4$ нм при $T = 5$ К) и 721.5—722.5 нм ($\Delta\lambda_{0.5} = 2-3$ нм). Как правило, при низких температурах компонента 720 нм в 5-20 раз более интенсивная, чем 722 нм (рис. 38), однако, как и в спектре 3 (**Ошибка! Источник**

ссылки не найден.) для алмазной плёнки, осаждённой при 900 °С, эти компоненты могут иметь близкие интенсивности.

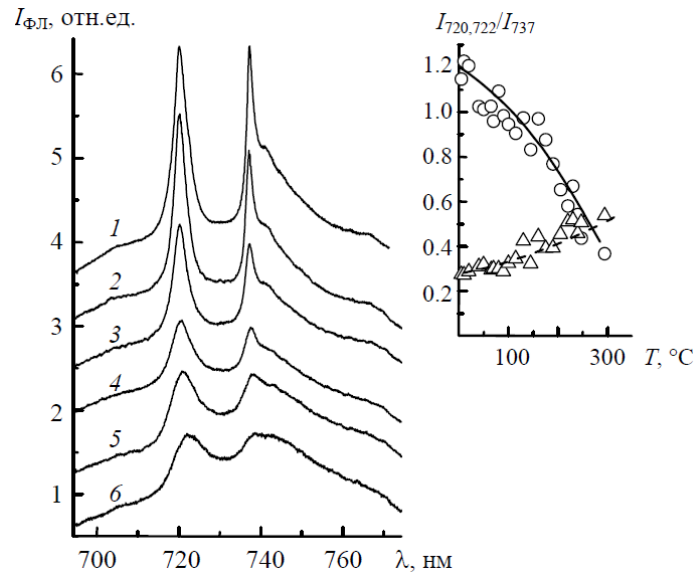


Рис. 38. Динамика спектров ФЛ алмазной плёнки осаждённой при 950 °С в зависимости от температуры измерения: 5 (1), 50 (2), 130 (3) 190 (4) 247 (5) и 294 К (6); на вставке — зависимость отношения интегральных интенсивностей полос 720 и 737 нм (○), 722 и 737 нм (Δ) в спектрах ФЛ осаждённой при температуре подложки 950 °С алмазной плёнки от температуры измерения.

Ввиду очень небольшого различия в положении компонент дублета нельзя заранее исключить, что мы имеем дело с пространственно-неоднородным изменением структуры и напряжений в плёнке и смещением максимума ФЛ одного и того же дефектного оптического центра. Связь сдвига полосы 720-722 нм с напряжением σ неизвестна, но для линии 737 нм центра SiV установлено соотношение 1.04 мЭВ/ГПа или 0.44 нм/ГПа (см. стр. 64) [188]. Если предположить для дефекта 722 нм близкий коэффициент пересчёта напряжения σ в сдвиг линии $\Delta\lambda$, то смещение максимума от 722 к 720 нм вполне возможно. Локальные измерения спектров ФЛ, проведённые вдоль ростовой поверхности АП, показывают, что в пределах одного и того же образца могут изменяться амплитуды и полуширины полос 720, 722 и 737 нм, однако положение их максимумов и соотношение интенсивностей остаются неизменными. Кроме того, полоса 720—722 нм наблюдается и для плёнок, осаждённых на подложках из кремния, на

которых уровень термических напряжений в алмазных плёнках существенно ниже ($\sigma \approx -0.25$ ГПа), таким образом, сомнительной является прямая взаимосвязь расщепления на дублет с термическими напряжениями. Вопрос о том, является полоса 720—722 нм проявлением двух различных оптических центров или отвечает одному дефекту, неоднородно уширенному в результате изменения структуры микроокружения с температурой синтеза алмазных плёнок, остаётся открытым.

Полоса SiV с максимумом на 737 нм в спектрах ФЛ исследуемых микрокристаллических алмазных плёнок уширена ($\Delta\lambda_{0.5} = 2.5$ нм, $T = 5$ К) по сравнению с наблюдаемой для гомоэпитаксиальных алмазных плёнок ($\Delta\lambda_{0.5} = 0.3$ нм) [188], осаждённых на монокристаллические подложки (спектры 5 и 6 на **Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Особенность вблизи 766 нм (см. REF_Ref528672411 * Lower \h **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и рис. 38) соответствует наиболее яркой линии фононного крыла в спектрах ФЛ SiV-центров (рис. 38, спектр 6). Широкая полоса на длинноволновом крыле центра SiV с максимумом вблизи 741.5 нм (рис. 38), вероятно, относится к фононным повторениям полосы 720-722 нм, поскольку такая полоса отсутствует в спектрах SiV-центра (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, спектры 5 и 6).

При повышении температуры измерений полосы в спектрах ФЛ легированных кремнием алмазных плёнок уширяются (рис. 38). Разложение коротковолновой полосы на две лоренцевые компоненты показывает, что по мере повышения температуры измерений от 5 до 294 К относительная интегральная интенсивность полосы 720 нм монотонно снижается с 75 до 45 % от общей площади коротковолновой полосы (рис. 38). Положение одной компоненты (720,0 нм) в диапазоне температур от 5 до 247 К остаётся практически неизменным, тогда как максимум второй испытывает сдвиг от 721,5 нм при низких температурах до 723,5 нм при комнатной температуре, таким образом, дистанция между их максимумами монотонно возрастает с 3,5 мэВ до 7,5 мэВ. Характер поведения полос 720 и 722 нм в разных алмазных плёнках и их температурная зависимость свидетельствует в пользу того, что это, скорее всего, два различных центра.

Следует отметить, что в случае, когда легирование кремнием не проводилось (силан в камеру в процессе роста не подавался), линии 720, 722 и 737 нм отсутствуют в спектрах ФЛ алмазных плёнок, осаждённых на подложки как из нитрида алюминия, так и из вольфрама или кремния. В то же время для плёнок, осаждённых в газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ на подложки W и Si, наряду с полосой SiV присутствует достаточно интенсивная коротковолновая полоса, близкая по форме и положению к наблюдаемым на **Ошибка! Источник ссылки не найден..** Таким образом, можно утверждать, что появление полосы 720-722 нм связано не с составом материала подложки (или примесей в ней), а с фактом легирования алмаза кремнием.

Узкие полосы вблизи 720 и 722 нм ранее неоднократно наблюдались в спектрах ФЛ алмазов различного происхождения [230,230,232–236], полученных в основном методом НРНТ, причём в работах [233–236] они приписаны Ni-содержащему центру окраски. Основанием для этого являлось технологическое присутствие никеля в шихте для получения НРНТ-алмазов, способность никеля формировать многочисленные оптические центры в алмазе, а также выделение в спектрах ФЛ фононных спутников с энергией 31 мэВ, что, согласно [150], соответствует энергии квазилокальных колебаний центра, включающего в себя одиночный атом никеля.

Исследования [237–239] не подтвердили вхождение никеля в состав данного центра. Так, в работе [237] была выполнена ионная имплантация ионов никеля в диапазоне флюенсов 10^{11} - 10^{15} см⁻² с имплантацией ионов азота и без неё и проведены последующие отжиги в диапазоне температур 800-1400 °С, однако центры с БФЛ вблизи 720-722 нм в спектрах ФЛ обнаружены не были. В работе [238] подробно исследованы центры, содержащие примеси никеля и азота, однако ни один из них не имел БФЛ вблизи 720 нм. В недавно изданном справочнике по спектральным линиям в алмазе [239] вопрос о строении центра остаётся открытым, при этом сами центры с БФЛ на 720 и 722 нм отсутствуют в перечне центров, обусловленных примесью никеля. В работе [147] при измерениях корреляционной

функции второго порядка экспериментально продемонстрировано, что центры с БФЛ на 720 нм могут являться источниками одиночных фотонов.

Тот факт, что полоса 720—722 нм появляется только в присутствии ФЛ SiV-центра, свидетельствует о вероятном присутствии атомов Si в дефекте, ответственном за эту полосу. Предположение о наличии некоторой неконтролируемой примеси в керамике AlN, приводящей к образованию центра 720-722 нм, опровергается тем, что при осаждении алмазных плёнок на подложки вольфрама и кремния при легировании из силана также наблюдается пара линий 720-722 и 737 нм. Напомним, что интенсивность линии 722 нм относительно линии 737 нм возрастает с увеличением температуры подложки от 750 до 950 °C. Аналогично, усиление линии 720-722 нм в спектрах монокристаллов HPNT-алмазов, выращенных при высоких давлениях в системе Mg-Si-C, наблюдалось при повышении температуры синтеза от 1600 до 1900 °C [230]. Это можно объяснить, если принять во внимание ускорение диффузии примесного атома Si (возможно, в комплексе с вакансией) с ростом температуры синтеза, что способствует образованию комплексного дефекта с двумя или более атомами кремния. Так как поверхностная диффузия облегчена по сравнению с объёмной (предполагаем, что при росте алмазной плёнки дефект с линией 722 нм формируется сразу на её поверхности, аналогично дефекту SiV), то характерные температуры синтеза, обеспечивающие необходимую диффузию и появление линии 720—722 нм, существенно ниже для CVD-алмаза (<1000 °C) по сравнению с HPNT-алмазом (>1600 °C).

3.1.8. Влияние добавок аргона и азота на фотолюминесценцию

Синтез микрокристаллических алмазных плёнок производился на подложках нитрида алюминия при концентрации силана $\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,6 \%$ и температуре подложки 950 °C. В качестве эталона была синтезирована плёнка без добавления азота или аргона, т.е. в чистой смеси «метан-водород-силан». Для каждого из газов было синтезировано 4 образца с концентрацией дополнительной примеси 25 %, 50 %, 75 % и 100 % по отношению к метану (N_2/CH_4 и Ar/CH_4) соответственно. Для

всех образцов были сняты спектры КР и ФЛ. Установлено, что при данных условиях синтеза добавки аргона и азота слабо влияют на соотношение sp_2/sp_3 фаз углерода, однако существенно влияют на интенсивность ФЛ SiV-центров (рис. 39).

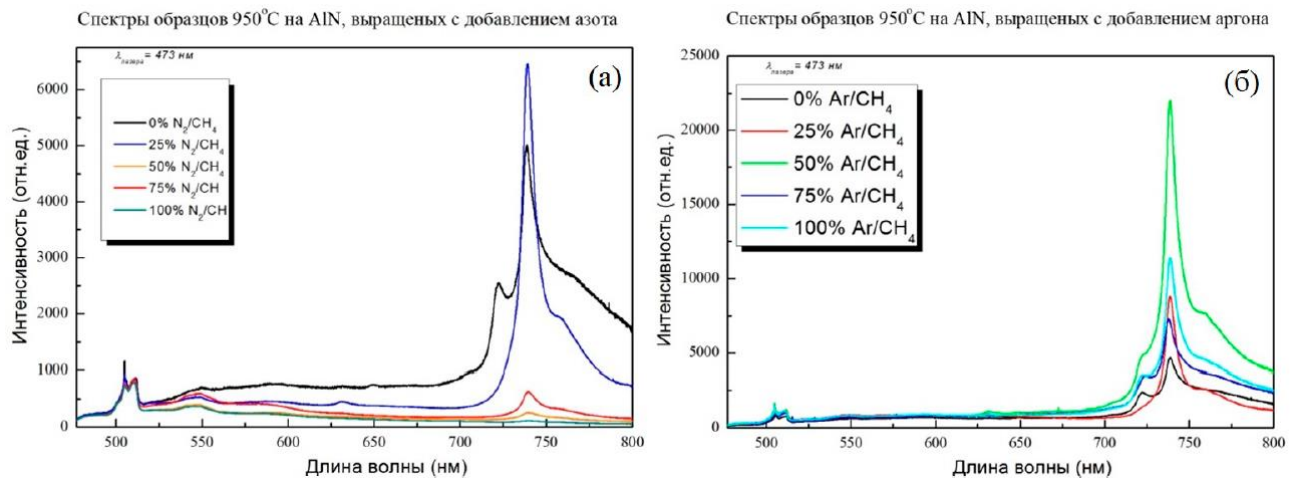


Рис. 39. Спектры ФЛ легированных кремнием алмазных плёнок, синтезированных с добавлением в реакционную смесь азота (а) и аргона (б)

Малые добавки азота ($N_2/CH_4 = 25\%$) приводят к незначительному усилению свечения SiV-центров, однако при соотношении $N_2/CH_4 = 50\%$ и более интенсивность линии SiV падает практически до нуля (рис. 40). Также обнаружено, что даже малые добавки азота приводят к исчезновению пика люминесценции на длине волны 720 нм, который был детально рассмотрен в разделе 3.1.7.

Установлено, что добавки аргона, в целом, приводят к увеличению интенсивности образования SiV-центров. Обнаружена оптимальная концентрация аргона $Ar/CH_4 = 50\%$, при которой ФЛ на длине волны 738 нм увеличивается в 4 раза. При этом, добавки аргона не оказывают значительного влияния на пик люминесценции 720 нм.

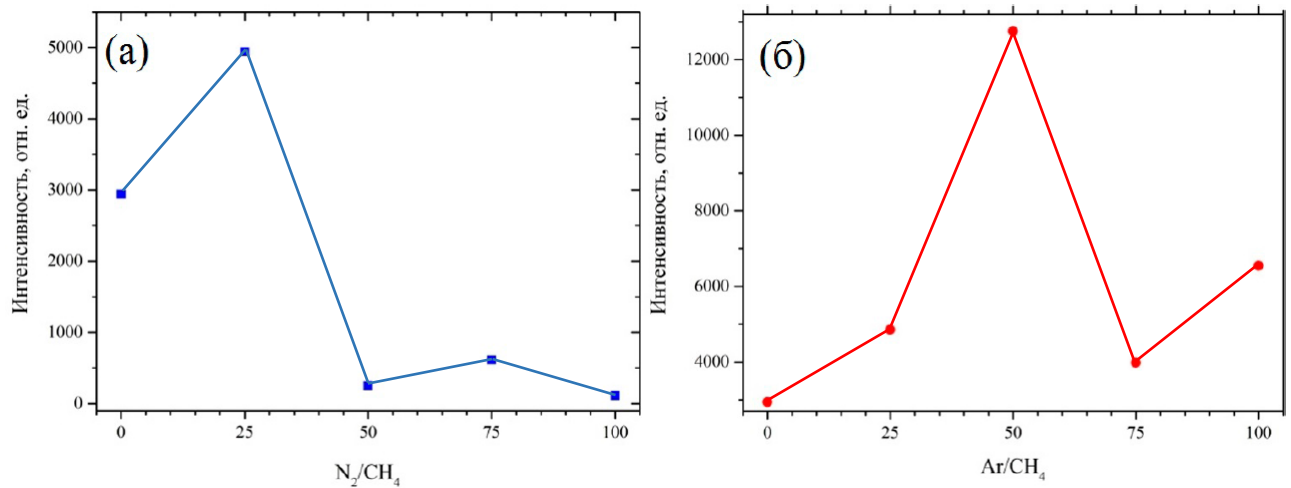


Рис. 40. Влияние добавок азота (а) и аргона (б) на интенсивность ФЛ SiV.

3.2. Синтез и свойства монокристаллических алмазных плёнок

На втором этапе работы продемонстрировано контролируемое образование ансамблей моноизотопных SiV-центров (^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si) с рекордно узкими ($\approx 4,8$ ГГц) компонентами бесфононной линии фотолюминесценции.

Центры окраски в алмазе, излучающие в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне обеспечивают материальную базу для квантовых информационных технологий и приложений фотоники [134,240–242]. Отрицательно заряженный центр окраски кремний-вакансия (SiV^-) в алмазе вызывает всё больший интерес для применений в нанопотонике [3,134,136,240–243] благодаря своим превосходным спектральным свойствам, в том числе интенсивной бесфононной линии (БФЛ) на длине волны 737 нм в спектре фотолюминесценции, которая содержит около 70% фотолюминесценции из этого центра окраски и слабой фононной боковой полосы [3,7,158]. SiV-центры могут быть использованы в целях генерации одиночных когерентных оптических фотонов для дальнейшей реализации эффективных узлов квантовых сетей [11–13].

В квантовой информатике существует задача создания ансамбля таких излучателей, однако для этого необходимо, чтобы созданные центры излучали предельно узкие линии и были идентичными, т.е. имели несмещённые одинаково узкие бесфононные линии. Идентичность нарушают локальные напряжения среды эмиттеров [11]. Другим фактором, смещающим линию излучения SiV, является изотопный состав самого примесного кремния [244,245] и ближайших к нему

атомов углерода [246] в решётке алмаза. Кремний имеет три стабильных изотопа ^{28}Si с естественным обилием 92,22%, ^{29}Si (4,89%) и ^{30}Si (3,09%). Углерод имеет два стабильных изотопа — ^{12}C (98,93 %) и ^{13}C (1,07 %). Каждый изотоп кремния меняет положение БФЛ SiV^- в спектре фотолюминесценции, причём для изотопов, отличающихся массой $\Delta m = 1$, сдвиг линии составляет примерно 80 ГГц [245]. Выбранные изотопы Si могут быть включены в алмаз ионной имплантацией [13], но имплантация вызывает повреждение поверхности. Для уменьшения остаточных напряжений, вызванных повреждением поверхности, и, таким образом, сужения компонент БФЛ, необходим отжиг. Однако, неясно, можно ли добиться идеального восстановления решётки алмаза путём термической обработки.

Метод CVD с газообразным источником примеси обеспечивает контролируемое и равномерное легирование как по глубине, так и по поверхности. Существует ряд работ в которых сообщается о спектрах фотолюминесценции SiV -центров в алмазе, легированном кремнийсодержащими газами в процессе CVD, такими как силан SiH_4 [13,17,17,165,188,225,247], тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ [16] и тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [18]. Во всех случаях образованные SiV -центры содержали все три изотопа Si в природном соотношении.

Были выращены низконапряжённые эпитаксиальные алмазные плёнки в СВЧ плазме из газовой смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$ с добавлением SiH_4 , изотопически обогащённого по каждому из трёх изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , и изучены спектральные свойства полученных SiV -центров при комнатной и низкой температурах (рис. 41).

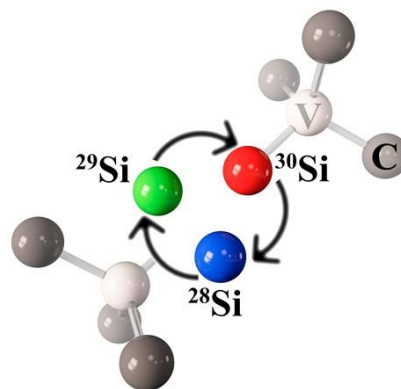


Рис. 41. Модель SiV центра с различной атомной массой кремния.

Эпитаксиальные алмазные плёнки, выращивались методом CVD на установке ARDIS-100 (см. раздел 2.1) при давлении 130 Торр в 6% смеси CH_4/H_2 с небольшими добавлениями силана SiH_4 . В экспериментах по легированию ^{28}Si и ^{30}Si осаждение производилось на полированных HPHT алмазных подложках ориентации (100) типа IIa (содержание азота ~ 600 частей на миллиард). Для осаждения эпитаксиального слоя легированного ^{29}Si использовали подложку из монокристаллического CVD-алмаза с низким содержанием азота (<40 частей на миллиард, рис. 42). Размеры подложек составляли $2,5 \times 2,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Поверхности подложек были механически отполированы до шероховатости $<5 \text{ нм}$, также подложки были предварительно обработаны в СВЧ плазме в смеси $\text{O}_2/\text{H}_2 = 2\%$ (70 Торр, 2300 Вт, 2 часа) для травления поверхностных дефектов, вызванных полировкой.

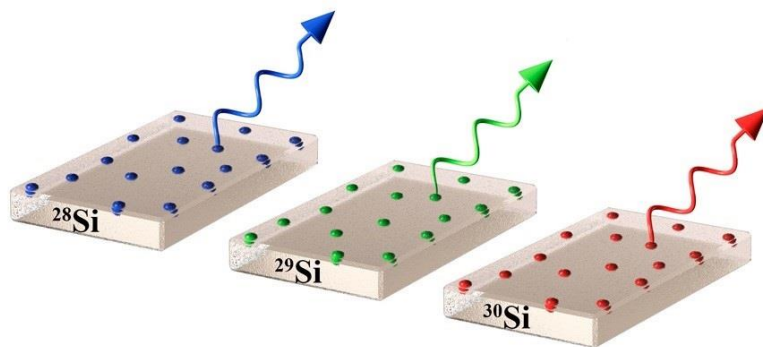


Рис. 42. Модель монокристаллических алмазных плёнок с созданными изотопически чистыми SiV центрами.

В предыдущем разделе была установлена оптимальная концентрация кремния в СВЧ плазме в процессе синтеза для создания наиболее интенсивно люминесцирующих SiV-центров. В данных экспериментах поддерживалась близкая к оптимальному значению постоянная концентрация $\text{Si}/\text{C} = 0,5 \%$. Чистота силана по данным производителя (Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г. Г. Девярых) составляла 99.997 % для ^{28}Si , 99.909 % для ^{29}Si и 99.944 % для ^{30}Si . Температура подложки, измеряемая во время роста двухлучевым пирометром Williamson 81-35-C (см. раздел 2.3), поддерживалась на уровне $1100 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Время осаждения составляло 40 ± 10 мин для достижения толщины легированных

алмазные слоёв $5,0 \pm 0,1$ мкм, которая контролировалась в процессе синтеза с помощью низкокогерентной интерферометрии [82,248]. Для релаксации напряжений в выращенных образцах, сужения и увеличения интенсивности БФЛ, некоторые из них отжигали в вакууме при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч в печи с графитовыми стенками.

Спектры оптического поглощения и ФЛ измерялись при температуре 5 К с использованием ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием высокого разрешения Bruker IFS 125 HR, оборудованного кремниевым детектором (рабочий спектральный диапазон $9000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$) и гелиевым криостатом Cryomech PT403 замкнутого цикла (температурный диапазон 3,5–330 К). Прибор имеет длину плеча интерферометра $L = 5$ м, что в соответствии с формулой спектрального разрешения для ИК-спектрометров соответствует максимальному разрешению до $\Delta\nu = \frac{1}{2L} = 0,001\text{ см}^{-1}$. Спектрометр был также оборудован лабораторным модулем для измерений ФЛ при низких температурах, который позволяет работать с различными интенсивностями при одинаковом разрешении до $0,001\text{ см}^{-1}$. Для возбуждения фотолюминесценции лазерный луч на длине волны 635 нм и мощностью 50 мВт фокусировался на образце в пятне диаметром около 0.5 мм. Спектры ФЛ регистрировались с использованием режекторного фильтра Semrock NF03-633 (фильтрует как возбуждающее лазерное излучение, так и излучение гелий-неонового лазера в интерферометре) и фотоумножителя Hamamatsu E717-63. Поскольку сигнал был чрезвычайно слабым как при поглощении, так и при ФЛ, разрешение было уменьшено с увеличением отношения сигнал/шум и сокращением время сбора сигнала. Спектральное разрешение для всех измерений составляло не менее 0,012 мэВ ($0,1\text{ см}^{-1}$), но даже при таком разрешении время сбора каждого спектра поглощения составляло 24 часа, а спектра ФЛ – 2 дня.

3.2.1. Влияние высокотемпературного отжига

Тонкая структура отрицательного заряженного SiV-центра состоит из четырёх линий как было показано на рис. 12. Соответствующие переходы,

наблюдаемые при достаточно низких температурах [11,157,244], обозначены А, В, С и D в порядке убывания энергии перехода на рис. 12. Природный состав изотопов Si (с массами 28, 29 и 30) приводит к структуре из двенадцати линий в спектре фотолюминесценции ансамблей SiV^- [157,244,245], поскольку каждый изотоп производит собственные смещённые относительно других 4 линии.

После отжига образцов в вакууме при 1400 °С в течение 1 часа наблюдалось значительное сужение компонент БФЛ из-за релаксации напряжений в алмазе и формирования дополнительных центров SiV^- (рис. 43).

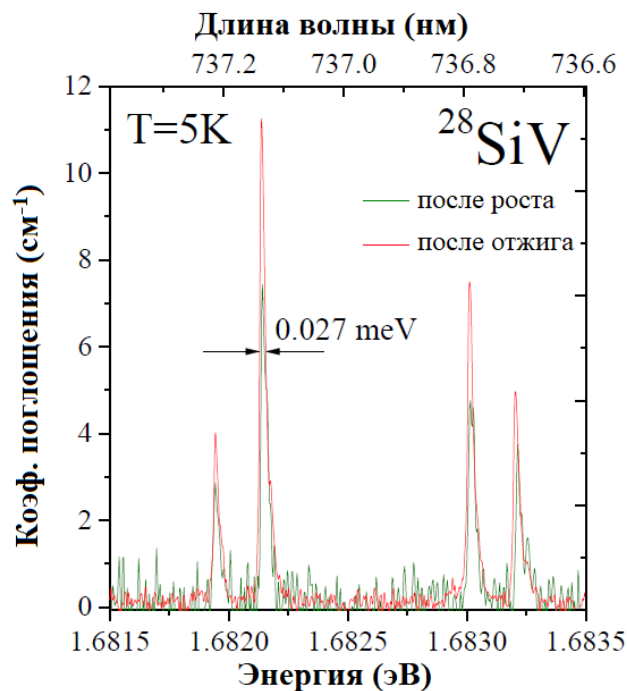


Рис. 43. Компоненты БФЛ в спектрах ФЛ при 5 К ансамбля $^{28}\text{SiV}^-$ центров до (зелёным) и после (красным) отжига при 1400 °С.

Для легированного изотопом ^{28}Si алмазного слоя была зарегистрирована полная ширина на половине амплитуды (FWHM) наиболее интенсивной линии С $0,28 \text{ см}^{-1}$ (0,035 мэВ, 8,4 ГГц) и $0,22 \text{ см}^{-1}$ (0,027 мэВ, 6,6 ГГц) до и после отжига соответственно.

Для получения SiV^- -центров в алмазе часто используется ионная имплантация ионов Si с последующим высокотемпературным отжигом в вакууме [13,164,249]. Нагревание до 800 °С необходимо для обеспечения подвижности вакансий, температуры 1000–1100 °С используются для релаксации напряжений.

Эванс и др. [13] обнаружили, что повышение температуры отжига с 800 до 1100 °С приводит к почти 100-кратному сужению компоненты С ансамбля SiV-центров с 3-4 нм (отжиг при 800 °С) до 0,03 нм (15 ГГц, отжиг при 1100 °С). В данной работе CVD рост алмазных плёнок выполнялся при температуре $T = 1100$ °С, поэтому было принято решение перейти к ещё более сильному отжигу при температуре до 1400 °С для достижения дальнейшего сужения компонент БФЛ.

Далее все спектроскопические измерения при низких температурах приведены для отожжённых образцов.

3.2.2. Изотопический сдвиг компонент бесфононной линии SiV

На рис. 44, рис. 45 показаны тонкие структуры с очень узкими компонентами БФЛ SiV⁻ измеренные в спектрах поглощения для каждого изотопа Si, при температуре $T = 5$ К.

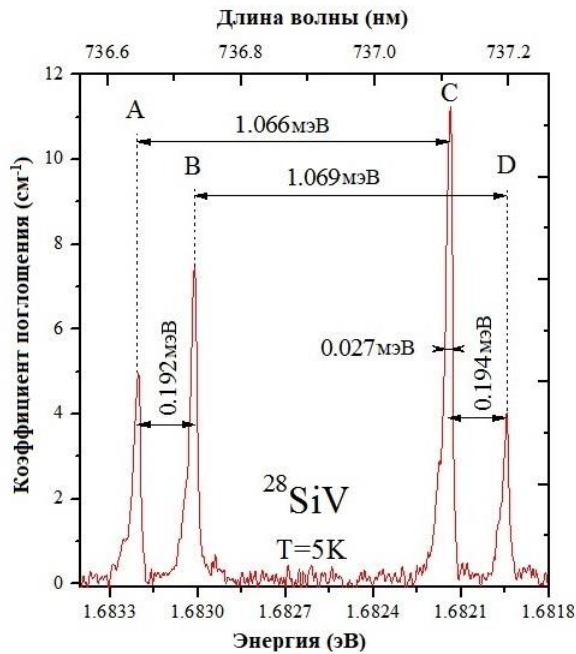


Рис. 44. Расщепление БФЛ ансамбля ^{28}SiV -центров на спектре поглощения, снятом при 5 К с легированного слоя толщиной 5 мкм.

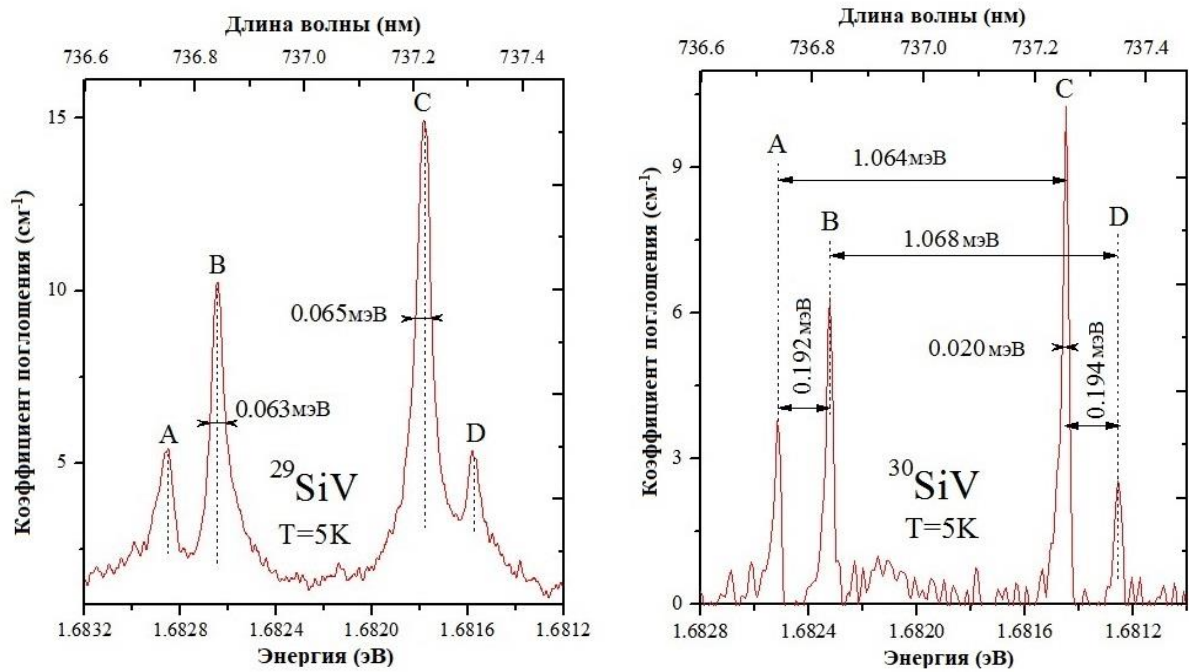


Рис. 45. Расщепление БФЛ ансамбля ^{29}SiV (слева) и ансамбля ^{30}SiV (справа) на спектрах поглощения, снятых при 5 К с легированного слоя толщиной 5 мкм.

Полуширина (FWHM) С-компоненты БФЛ для изотопов ^{30}Si и ^{28}Si составляет 0,020 мэВ ($4,8 \pm 0,5$ ГГц) и 0,027 мэВ ($6,5 \pm 0,6$ ГГц) соответственно, что является наименьшим когда-либо зарегистрированным значением для ансамблей SiV. Другими авторами наблюдались и более узкие компоненты БФЛ для одиночных SiV-центров: в CVD алмазных плёнках 136 МГц, [11]), а также при ионной имплантации ^{28}Si (270 МГц [249], 320 ± 180 МГц [13]), что всего в несколько раз шире фундаментального ограничения 94 МГц, накладываемого принципом неопределённости с учётом времени жизни возбуждённого квантового состояния SiV $^-$ [11]. Для ансамблей SiV $^-$ до сих пор сообщалось о гораздо более широкой С-компоненте БФЛ: от 8 ГГц (FWHM) [245] до 15 ГГц [250] в низконапряжённых гомоэпитаксиальных CVD-алмазных плёнках и до ≈ 580 ГГц для НРНТ наноалмазов [251]. Наблюдаемое уширение до 0,065 мэВ (15 ГГц, рис. 45) С-компоненты для изотопа ^{29}Si связано с повышенным напряжением в эпитаксиальном слое, выращенном на алмазной CVD подложке за счёт её большей дефектности по сравнению с НРНТ подложками, используемыми для осаждения легированных ^{28}Si и ^{30}Si алмазных слоёв.

Стоит отметить, что присутствие небольшого количества (1.07%) изотопа углерода ^{13}C в алмазе с естественным изотопным составом не может привести к расширению БФЛ, но приводит к относительно большому её смещению. Замена всех атомов ^{12}C на ^{13}C вызывает спектральный сдвиг БФЛ SiV^- в коротковолновую область на $\Delta E_{12/13} = 1,78 \text{ мэВ}$ ($14,36 \text{ см}^{-1}$) [246]. Таким образом можно предположить, что энергетические уровни SiV -центра чувствительны только к шести ближайшим атомам С. Вероятность, что в ближайшем окружении находится один атом ^{13}C и пять атомов ^{12}C , равна $p = 6 \cdot 0,0107 \approx 0,06$ (вероятность встретить сразу два атома ^{13}C незначительна). Сдвиг БФЛ для такой конфигурации составляет $\frac{1}{16} \Delta E_{12/13} \approx 0,3 \text{ мэВ}$ ($2,4 \text{ см}^{-1}$), то есть намного больше, чем измеренная ширина компонент БФЛ в данной работе. Поэтому для получения массива излучателей идентичных фотонов предпочтительнее использовать моноизотопный алмаз [11,177].

На рис. 46 изображены спектры поглощения легированных каждым изотопом кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si алмазных слоёв с расщеплением БФЛ SiV -центра при 5 К.

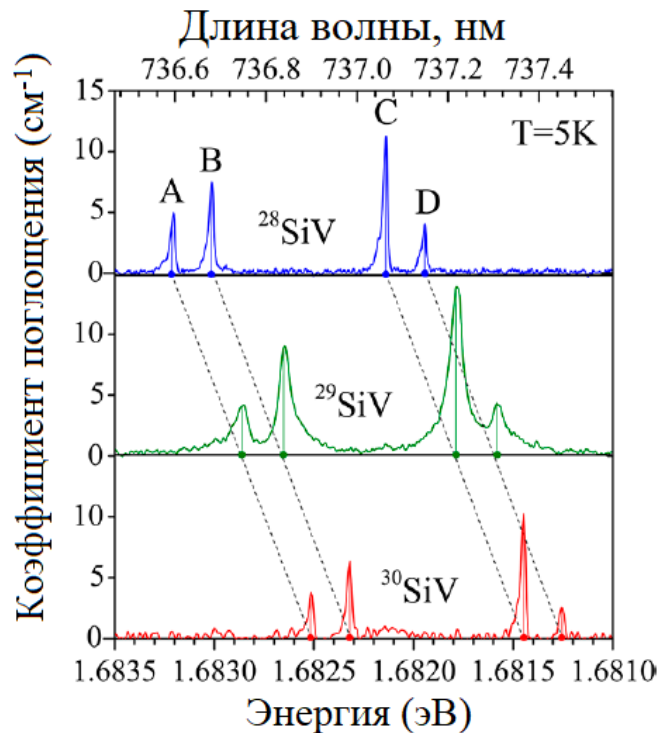


Рис. 46. Расщепление БФЛ ансамбля SiV -центров для всех изотопов на спектрах поглощения. Пунктирными линиями показаны тенденции смещения линий A-D.

Позиции компонент БФЛ SiV демонстрируют систематический сдвиг $\Delta\nu$ в длинноволновую область с увеличением массы изотопа Si от $m = 28$ до $m = 30$. С-компонента смещается на 0,35 мэВ ($84,6 \pm 0,5$ ГГц) при замене массы кремния ^{28}Si на ^{29}Si , и на 0,69 мэВ ($167 \pm 0,5$ ГГц) при замене на ^{30}Si , что отлично согласуется со средним значением $\Delta\nu = 166 \pm 2$ ГГц измеренным ранее группой Дитрик и др. [245] на основе спектров ФЛ одиночных SiV-центров. Однако в данной работе была достигнута в 4 раза большая точность положения пика. Полученные данные об изотопическом сдвиге в спектрах поглощения и ФЛ SiV-содержащими ^{28}Si и ^{30}Si близки также к значению $0,70 \pm 0,01$ мэВ, опубликованному ранее для ансамблей SiV в HPNT кристаллах с естественным изотопным составом кремния [244], с шириной пика БФЛ в несколько десятков ГГц. Изотопический сдвиг С-компоненты БФЛ, показывает почти линейную зависимость от массы атома Si (рис. 47). Другие компоненты (линии А, В и D) смещаются идентично.

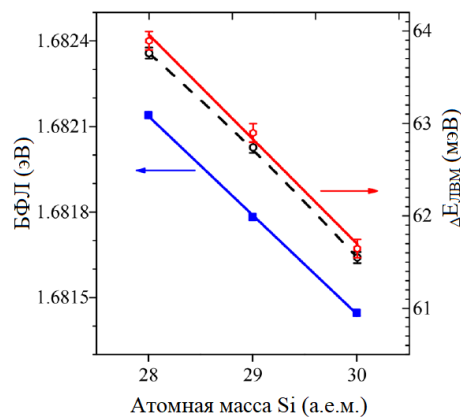


Рис. 47. Зависимость энергий БФЛ (□) и ЛКМ (○) от атомной массы Si. Верхняя зависимость – экспериментальные данные в настоящей работе, средняя – данные группы Дитрик и др. [245]. На точках отображены ошибки измерения, линии проведены для наглядности.

3.2.3. Изотопический сдвиг компонент фононного крыла

Для контроля изотопических изменений в положении фононного крыла проводилась серия измерений ФЛ при $T = 5$ К, возбуждении на длине волны $\lambda = 473$ нм при плотности мощности $\sim 0,2$ Вт/см². Спектры снимались из области 20×100 мкм² с использованием ПЗС-матрицы Spec-10 (Princeton Instruments) со

спектральным разрешением 0,07 нм. Фононное крыло в спектрах ФЛ SiV также имеет систематический изотопический сдвиг (рис. 48).

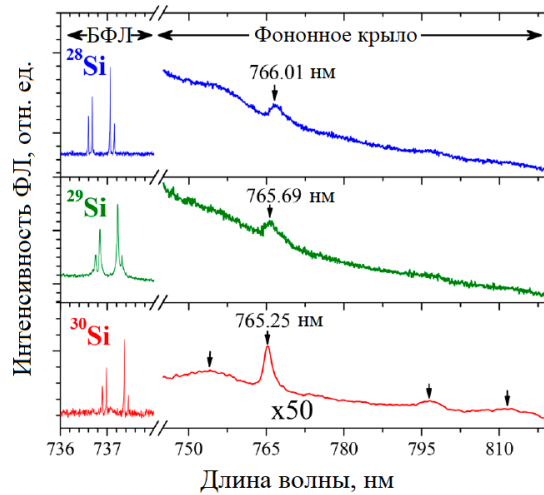


Рис. 48 ФЛ ансамбля SiV по каждому изотопу. Справа показаны увеличенные ($\times 50$) фононные полосы. Стрелками отмечены компоненты фононной полосы.

Полоса ЛКМ расположена в области 766 нм. $T = 5$ К. $\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм.

Наиболее интенсивная линия в области 766 нм (~ 64 мэВ), связанная с одиночным атомом Si [245,246,252], известная как локальная колебательная мода (англ. local vibration mode, LVM), сдвигается в коротковолновую область с 766,01 нм для ^{28}Si до 765,25 нм для ^{30}Si , в то время как БФЛ в спектрах ФЛ имеет противоположное смещение в длинноволновую область. Другие три компоненты фононного крыла (показаны маленькими стрелками на рис. 48) не испытывают изотопического сдвига, поэтому не являются локальными колебательными модами, что следует из работ [224,245,252]. В частности, пики 127 мэВ (797 нм) и 152 мэВ (811 нм) относятся к акустическим (LA) и оптическим (TO) фононным модам решётки алмаза, соответственно [224].

Энергия ЛКМ определяется как расстояние от линии ЛКМ до С-компоненты БФЛ и линейно убывает с атомной массой Si от $E_{28} = 63,9 \pm 0,1$ мэВ для ^{28}Si до $E_{29} = 62,9 \pm 0,1$ мэВ для ^{29}Si и $E_{30} = 61,6 \pm 0,1$ мэВ для ^{30}Si как показано на рис. 47. Полученные значения энергии ЛКМ для ансамблей SiV очень близки (в пределах 0,1 - 0,7 мэВ) к данным представленным в работе Дитрик и др. [245] для одиночных SiV-центров.

Получены следующие соотношения энергий фононного пика $E_{\text{ЛКМ}}$:

$$\frac{E_{28}}{E_{29}} = 1,016 \pm 0,002 \approx 1,0177 = \sqrt{\frac{m_{29}}{m_{28}}}, \quad \frac{E_{28}}{E_{30}} = 1,036 \pm 0,002 \approx 1,0357 = \sqrt{\frac{m_{30}}{m_{28}}} \quad \text{и}$$

$$\frac{E_{29}}{E_{30}} = 1,020 \pm 0,002 \approx 1,0171 = \sqrt{\frac{m_{30}}{m_{29}}}, \quad \text{где } m_i - \text{ атомная масса Si. Данные}$$

соотношения согласуются с простой моделью гармонического осциллятора с

фононной частотой $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, где k – коэффициент упругости, а

m – осциллирующая масса атома кремния. Таким образом, в соответствии с

аргументами Дитрик и др. [245] на основе спектрального анализа одиночных SiV-

центров, локальная колебательная мода ≈ 64 мэВ включает один атом кремния, не

связанный с атомами углерода. В небольшом интервале масс, энергии БФЛ и ЛКМ

линейно уменьшаются с атомной массой Si (рис. 47).

3.2.4. Легирование слоёв различной толщины

Абсолютное содержание SiV-центров в трёх образцах определялось как интегральное поглощение пика $A_{1.68}$ (общая площадь под БФЛ SiV в мэВ·см⁻¹),

измеренная при 77 К, с использованием калибровочных констант для 77 К,

опубликованных в работе [165]: $A_{1.68} = [(3.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-15} \text{ мэВ} \cdot \text{см}^2] \times [\text{SiV}^-]$

Содержание SiV составило $1,2 \pm 0,3$, $4,8 \pm 0,6$ и $1,4 \pm 0,3$ млрд⁻¹ (частей на миллиард, англ. ppb) для образцов с примесью ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si соответственно, что

даёт поверхностную плотность распределения SiV-центров $(1-4) \times 10^2$ мкм⁻² для

плёнки толщиной 5 мкм. Принимая во внимание размер зондированной области,

спектры поглощения на рис. 46 интегрируют сигнал примерно из 10⁷ отдельных

SiV-центров.

Эффективность включения кремния в поверхность (100) растущего в СВЧ плазме алмаза при легировании из силана, определяемая как отношение

концентрации кремния в алмазе к концентрации кремния в плазме $f = \frac{[\text{Si} / C]_{\text{алм}}}{[\text{Si} / C]_{\text{газ}}} =$

$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, была найдена ранее в работе [247]. В представленном

эксперименте концентрация кремния в плазме составляла $[\text{Si} / C]_{\text{газ}} = 5 \times 10^{-3}$,

тогда концентрация основного изотопа кремния в алмазе должна была составлять $[^{28}\text{Si} / C]_{\text{алм}} \approx 5,5 \text{ млрд.}^{-1}$. В соответствии с данной оценкой, лишь малая доля (0,02%) из всего включённого в алмаз кремния превратилась в SiV-центры.

Для демонстрации возможности получения заданной интенсивности ФЛ SiV-центров и их поверхностной плотности просто за счёт изменения толщины легированного слоя (времени осаждения) была изготовлена серия эпитаксиальных алмазных плёнок толщиной от 1,5 до 5,0 мкм на НРНТ (111) алмазных подложках с использованием обогащённого изотопом ^{30}Si силана при идентичных описанным выше параметрах осаждения. Ориентация подложек (111) была выбрана, так как благодаря диаграмме излучения SiV эффективность сбора сигнала от SiV-центров оказывается выше именно для поверхности алмаза (111) (см. раздел 1.5.1). Спектры ФЛ легированных алмазных слоёв (111) снимались при комнатной температуре спектрометром LabRam HR840 (см. раздел 2.4). На спектрах выделяется значительно превышающая пик комбинационного рассеяния (КР) алмаза интенсивная БФЛ SiV на длине волны 738 нм (рис. 49).

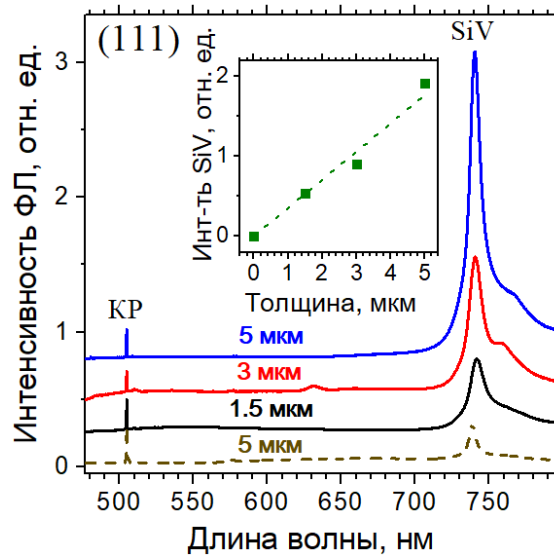


Рис. 49. Спектры ФЛ легированных изотопом ^{30}Si алмазных плёнок, выращенных на (111) ориентированных подложках (сплошные линии) и на (100) ориентированной подложке (пунктирная линия), в зависимости от толщины легированного слоя. На вставке: зависимость интегральной интенсивности БФЛ SiV от толщины слоя для поверхности (111). $\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$.

Интенсивность ФЛ SiV увеличивается прямо пропорционально толщине плёнки, таким образом легирование кремнием происходит практически равномерно по глубине (см. вставку на рис. 49). Интенсивность ФЛ плёнки толщиной 5 мкм выращенной на поверхности (111) примерно в 8 раз сильнее, чем плёнки той же толщины выращенной на поверхности (100) (см. спектр, показанный пунктирной линией на рис. 49). Полуширина БФЛ SiV для легированных эпитаксиальных слоёв на поверхности (111) сильно увеличилась ($\Delta\lambda = 11,2$ нм для плёнки толщиной 1,5 мкм, 10,5 нм для плёнки 3 мкм и 8,5 нм для плёнки 5 мкм) по сравнению с $\Delta\lambda \approx 4,8$ нм слоя 5 мкм на поверхности (100). Данное обстоятельство указывает на высокие напряжения в алмазных плёнках на (111) ориентированных подложках, которые, однако, релаксируют с толщиной плёнки. Из-за уширения БФЛ при комнатной температуре не может быть обнаружен изотопический сдвиг линии, который в 15-35 раз меньше (0,15 или 0,30 нм) ширины БФЛ.

На основании данных для (111) образцов (в которых напряжение могло создаваться на границе раздела плёнка/подложка), стоит учесть проблему возможного повышенного напряжения и уширения БФЛ в очень тонких (субмикрометровых) эпитаксиальных слоях. Чтобы проверить, возникает ли такое высокое напряжение в плёнках с ориентацией (100), был подготовлен образец толщиной $0,9 \pm 0,1$ мкм легированный ^{28}Si на (100) HPNT-алмазной подложке при аналогичных параметрах роста. В отличие от эпитаксиальных слоёв на подложках (111) компоненты БФЛ зарегистрированные в спектре поглощения при 5 К по-прежнему остались узкими ($\text{FWHM} = 0,025 \pm 0,003$ мэВ) (рис. 50).

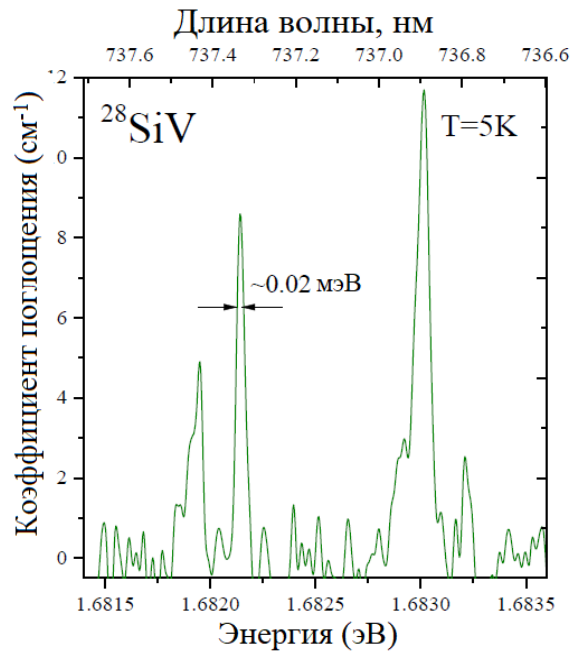


Рис. 50. Расщепление БФЛ ансамбля ^{28}SiV -центров на спектре поглощения, снятом при 5 К с легированного алмазного слоя толщиной 0,9 мкм на (100) НРНТ подложке.

Это указывает на состоятельность подхода к формированию ансамблей одиночных моноизотопных SiV-центров в ультратонких слоях на (100)-ориентированных подложках. При уменьшении толщины плёнки h зависимость интенсивности ФЛ SiV от h должна оставаться линейной до тех пор, пока толщина не станет меньше некой «информационной глубины» H , при которой вклад в ФЛ от более глубоких слоёв становится менее 50%. В нашей конфокальной оптической схеме мы имели $H \approx 6$ мкм, которое оценивалось по геометрии сбора обратно рассеянного излучения и по спектральным измерениям комбинационного рассеяния CVD алмазных плёнок различной толщины, обогащённых изотопом ^{13}C [253]. Таким образом, легированные плёнки толщиной до 5 мкм удовлетворяли этому критерию.

Для работы с однофотонными SiV-эмиттерами с использованием конфокальной оптической схемы для сбора ФЛ требуется их пространственное разделение (с расстоянием до $\sim 1.5 - 2$ мкм между отдельными центрами). В таком случае поверхностная плотность SiV-центров в легированном слое должна составлять порядка $0.2-0.4 \text{ SiV}^-$ на мкм^2 [11,249]. Безусловно, поверхностная

плотность SiV-центров в представленных образцах (до 4×10^2 мкм⁻²) выходит за рамки данного требования, однако линейная зависимость на вставке к рис. 49 указывает на возможность точного контроля общей интенсивности ФЛ путём выращивания ультратонких плёнок для образования двумерного ансамбля достаточно сильно пространственно-разнесённых эмиттеров. При концентрации SiV-центров с данными параметрами легирования (1,2 млрд.⁻¹), толщина плёнки, соответствующая плотности распределения SiV 0.4 мкм⁻², должна быть порядка 2 нм. В целом, достижение такой толщины возможно с использованием техники дельта-легирования [254] или путём корректировки параметров роста (концентрации CH₄ и температуры подложки) в СВЧ плазме для создания почти баланса скоростей роста и водородного травления алмазной плёнки для получения чрезвычайно низких темпов роста [82,157]. Более рациональным способом было бы, однако, снизить уровень легирования кремнием на один или два порядка за счёт использования сильно разбавленного силана [247] для обеспечения подходящей концентрации SiV-центров в слоях толщиной 10 - 100 нм.

3.2.5. Параметры однофотонных источников

Типичное пространственное распределение ФЛ SiV-центров при непрерывном лазерном возбуждении (на длине волны 532 нм) на участке легированной изотопом ²⁸Si алмазной плёнки $6,2 \times 6,2$ мкм² при комнатной температуре показано на рис. 51 а.

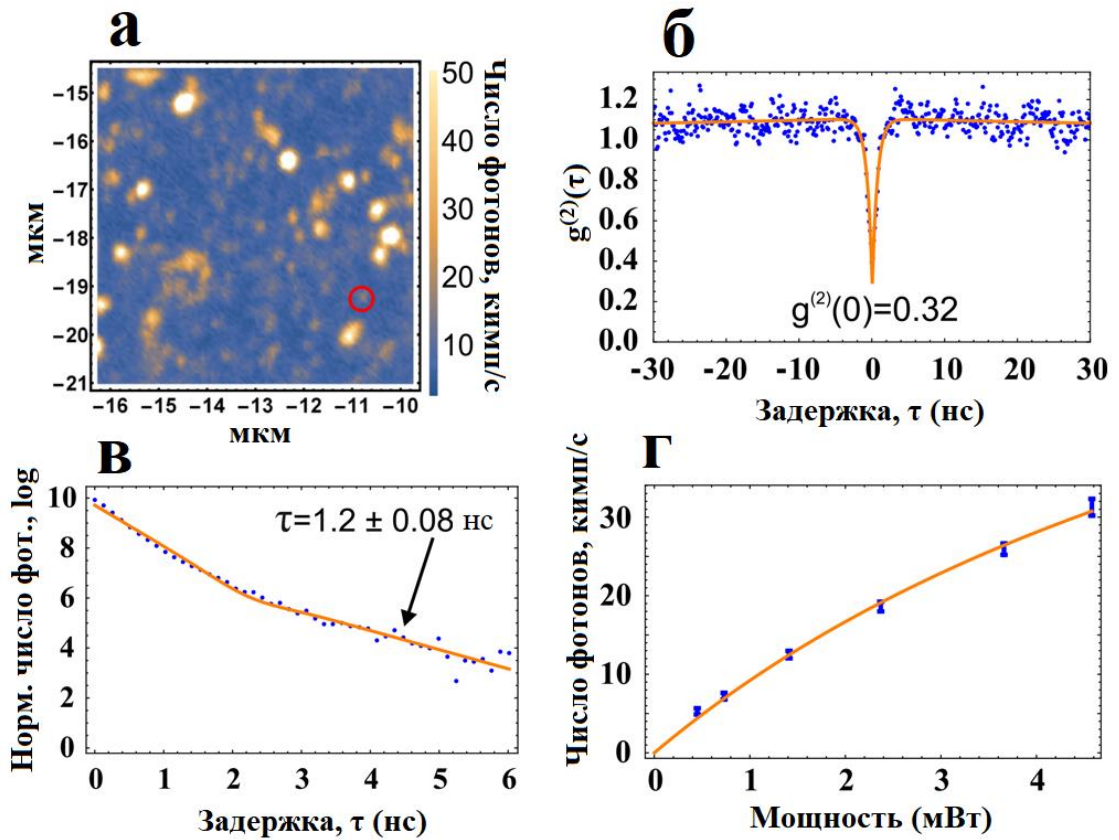


Рис. 51. (а) Пространственное распределение ФЛ SiV-центров на участке легированной изотопом ^{28}Si алмазной плёнки $6,2 \times 6,2 \text{ мкм}^2$ при комнатной температуре (интегрированный сигнал в спектральной полосе $740 \pm 13 \text{ нм}$); (б) автокорреляционная функция второго порядка $g^{(2)}(\tau)$ для одиночного SiV-центра, показанного красным кружком на карте ФЛ;

(в) кинетика излучения ФЛ: синие точки – экспериментальные данные, сплошная линия для времён $t > 2 \text{ нс}$ соответствует экспоненте с временем затухания $\tau = 1,2 \pm 0,08 \text{ нс}$;

(г) зависимость сигнала ФЛ одиночного SiV-центра от мощности накачки на длине волны 532 нм. Линия соответствует уравнению насыщения $I = I_s \frac{P}{P + P_s}$.

Наиболее ярким пятнам на изображении соответствуют кластеры SiV-центров, а некоторые из менее интенсивных участков соответствуют одиночным центрам. Автокорреляционная функция второго порядка $g^{(2)}(\tau)$, рассчитанная для одного из таких центров (отмеченного красным кружком на рис. 51 а),

демонстрирует падение до значения 0,32 в нулевой задержке, что подтверждает приём сигнала от однофотонного излучателя (рис. 51 б).

Кинетика излучения ФЛ для одиночного SiV-центра в данном образце исследовалась с использованием пикосекундного диодного лазера (длина волны 532 нм). Зависимость затухания интенсивности ФЛ от времени после выключения возбуждающего излучения показана на рис. 51 в. Время жизни возбуждённого состояния SiV-центра (порядка 1 нс) значительно дольше длительности лазерного импульса. Поэтому фактический сигнал затухания, записанный после окончания лазерного импульса, состоит из двух экспонент с разными показателями: быстрым и медленным. Быстрая экспоненциальная составляющая соответствует фоновой ФЛ, что было подтверждено путём фокусировки на области алмазной плёнки, не содержащей оптически активных центров окраски (тёмные области на рис. 51 а) и измерения времени затухания фоновой ФЛ. Кривая затухания для времён $t > 2$ нс хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией $I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. Таким образом долгоживущий экспоненциальный хвост на рис. 51 (в) можно сопоставить с фотолюминесценцией одиночного SiV-центра с соответствующим параметром затухания $\tau = 1,2 \pm 0,08$ нс. Данное значение хорошо согласуется с литературными данными по кинетике затухания ФЛ SiV в различных алмазных материалах и при различных методах легирования Si, включая легирование наночастиц алмазов из силана ($\tau = 1,0$ нс) [255], ионную имплантацию (1,2 нс) в алмазные плёнки типа IIa [256], легирования отдельных алмазных наночастиц (1,1 нс) [7] и гомоэпитаксиальных алмазных плёнок (1,3 нс) [224] кремнием в процессе CVD.

Для оценки максимально возможной скорости излучения фотонов одиночным центром, было измерено число излучённых фотонов за единицу времени в зависимости от мощности накачки (рис. 51 г). Поскольку максимум поглощения SiV-центра находится в ближней ИК-области (738 нм), сравнительно трудно экспериментально достичь его полного насыщения зелёным возбуждением [177]. Тем не менее зависимость была установлена, используя стандартную модель насыщения [7]: $I_s \frac{P}{P + P_s}$, где I - измеренная скорость излучения, P - мощность

накачки, а P_s и I_s – подгоночные параметры – мощность насыщения и максимальная скорость излучения, соответственно. Фоновая ФЛ была вычтена. После проделанных манипуляций было обнаружено, что SiV-центр в алмазной плёнке имеет предельную скорость излучения $I_s = 89 \pm 11$ кимп/с (килоимпульсов в секунду, англ. kilocounts per second, kcps) и мощность насыщения $P_s = 8,6$ мВт. Это вполне сопоставимо с параметрами одиночного SiV-центра, полученного ионной имплантацией, с последующим отжигом при зелёном возбуждении при комнатной температуре [257]. Разница в измеренной скорости излучения обусловлена эффективностью сбора фотонов в конфокальной установке.

Выводы к главе 3

Методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме в смесях метан/водород/силан на подложках нитрида алюминия, вольфрама и кремния выращены легированные кремнием микрокристаллические алмазные плёнки. Синтезированные плёнки были охарактеризованы растровой электронной микроскопией (РЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) и ФЛ. Показано, что применяемое легирование из газовой фазы является простым, контролируемым и эффективным способом включения Si в алмаз. Легированные плёнки показали яркую ФЛ центров окраски кремний-вакансия (SiV⁻) на длине волны 738 нм. Показано, что интенсивность ФЛ SiV-центров в микрокристаллических алмазных плёнках растёт с увеличением концентрации силана немонотонно: максимум ФЛ достигается при малых добавках SiH₄ (SiH₄/CH₄ = 0,6%). Установлено, что снижение интенсивности ФЛ при избыточном легировании кремнием не связано с образованием аморфного углерода в алмазе. Обнаружено, что интегральная интенсивность ФЛ SiV-центров монотонно растёт с увеличением температуры подложки во время синтеза в диапазоне 750 °С–950 °С. Получены карты пространственного распределения ФЛ SiV-центров и сопоставлены с рельефом плёнки. Обнаружено, что при обогащении газовой среды силаном в алмазных плёнках формируются не только SiV-центры с БФЛ на 738 нм, но и сопутствующие им центры с ФЛ в полосе 720-722 нм.

Установлена корреляция возникновения полосы 720-722 нм с условиями синтеза. Данная полоса проявляется лишь в присутствии кремния в алмазе независимо от материала подложки. Исследованы спектральные характеристики полосы 720-722 нм в широком диапазоне температур (5-293 К). Установлено, что интенсивность ФЛ обнаруженной полосы с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью полосы SiV и может стать сравнима с ней. Результаты проведённых экспериментов указывают на то, что за полосы ФЛ с максимумами в области 720-722 нм могут быть ответственны комплексные дефекты, связанные с атомами кремния. Обнаружено, что малые добавки азота ($N_2/CH_4 = 25 \%$) приводят к незначительному усилению свечения SiV-центров, однако при соотношении $N_2/CH_4 = 50 \%$ и более интенсивность линии SiV падает практически до нуля. Также обнаружено, что даже малые добавки азота приводят к исчезновению полосы люминесценции на длине волны 720-722 нм. Установлено, что добавки аргона, приводят к увеличению интенсивности образования SiV-центров. Обнаружена концентрация аргона $Ar/CH_4 = 50 \%$, при которой ФЛ на длине волны 738 нм увеличивается в 4 раза. Добавки аргона не оказывают значительного влияния на полосу люминесценции 720-722 нм.

Методом химического осаждения из газовой фазы в смесях метан/водород/силан были выращены эпитаксиальные слои алмазных плёнок, содержащие ансамбли SiV-центров. Для получения спектрально идентичных SiV-центров, было произведено легирование монокристаллических алмазных плёнок выборочно изотопами ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si из изотопно-обогащённого силана. Выполнено пространственное картирование ФЛ SiV, идентифицированы и охарактеризованы локализованные однофотонные SiV-центры. Была зарегистрирована рекордно узкая (4,8 ГГц) компонента БФЛ в спектрах оптического поглощения и ФЛ для каждого изотопа. Полуширина главной компоненты БФЛ для изотопов ^{30}Si и ^{28}Si составляет 4,8 и 6,5 ГГц соответственно. С высокой точностью определён изотопический сдвиг БФЛ SiV в сторону меньших энергий с увеличением массы изотопа Si: главная компонента смещается на 84,6 ГГц при замене кремния ^{28}Si на ^{29}Si , и на 167 ГГц при замене на ^{30}Si .

Глава 4. Синтез алмаза, легированного германием.

Центры окраски германий-вакансия (GeV)

На третьем этапе работы был произведён синтез поли- и монокристаллических алмазных плёнок, легированных германием с помощью химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме, путём добавления в метан-водородную смесь GeH_4 с целью создания в алмазе центров окраски германий-вакансия (англ. Germanium-Vacancy, GeV) с интенсивной узкополосной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом диапазоне на длине волны 602.5 нм. Данное свойство GeV-центров вызывает большой интерес для применения их в качестве однофотонных источников в квантовой оптике и термометрии, а также для расширения спектрального диапазона ФЛ алмаза. Поэтому разработка методов контролируемого легирования алмаза германием имеет большое значение.

4.1. Описание эксперимента

Поликристаллические алмазные плёнки осаждались на полированные поликристаллические подложки нитрида алюминия AlN размером $10 \times 10 \times 1$ мм³, засеянные наноалмазными частицами (тип MD50 от Tomei Diamond, средний размер 50 нм). Эпитаксиальный рост проводился на ориентированной (111) высококачественной НРНТ-подложке размером $4 \times 4 \times 0,6$ мм³. Рост алмаза проводился в газовой смеси CH_4/H_2 с содержанием метана в диапазоне 3-10% по отношению к общему входному потоку газов. Общий входной газовый поток 200-750 станд. см³/мин, давление в реакторе 50-90 Торр, мощность СВЧ 3.3-5 кВт и температура подложки 750-900 °С, измеренная двухлучевым пирометром Micron M770. Толщина плёнки контролировалась методом лазерной интерферометрии (см. 2.2) и составляла 2 мкм. Время роста от 40 до 150 минут. Поскольку скорость роста сильно варьировалась с добавлением германия, время роста в каждом эксперименте было выбрано для получения плёнок одинаковой толщины для всех образцов. Легирование атомами Ge производилось добавлением газа GeH_4 с концентрациями 0,2-36% по отношению к содержанию CH_4 .

Морфология поверхности плёнок и размер зёрен исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 (см. раздел 2.5). Спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминесценции проводились при комнатной температуре с помощью спектрометра LabRam HR840 (см. раздел 2.4) в конфокальной конфигурации. Низкотемпературные измерения фотолюминесценции проводились при $T = 5$ К с использованием полупроводникового лазерного излучения $\lambda = 405$ нм для возбуждения фотолюминесценции. Пятно эмиссии ФЛ диаметром 2 мм проецировалось в щель (шириной 20 мкм) монохроматора с решёткой с дисперсией 3,2 нм/мм [40,41]. Спектры регистрировали с помощью матрицы CCD Spec-10 (Princeton Instruments) со спектральным разрешением 0,07 нм, пространственное разрешение (размер пикселя ПЗС) составляло 20 мкм.

Предварительные испытания показали, что температура подложки в диапазоне 750-900 °С (типичный температурный диапазон для синтеза полиалмаза) не оказывает существенного влияния на интенсивность ФЛ GeV-центров (отклонение максимальной интенсивности не более чем в 2 раза). Тем не менее во всех дальнейших экспериментах поддерживалась постоянная температура подложки 850 °С.

4.2. Морфология поверхности

Плёнки, полученные на подложках AlN, во всем диапазоне концентраций GeH₄ имеют поликристаллическую структуру. На рис. 52 показаны изображения РЭМ данных образцов при одинаковых увеличениях.

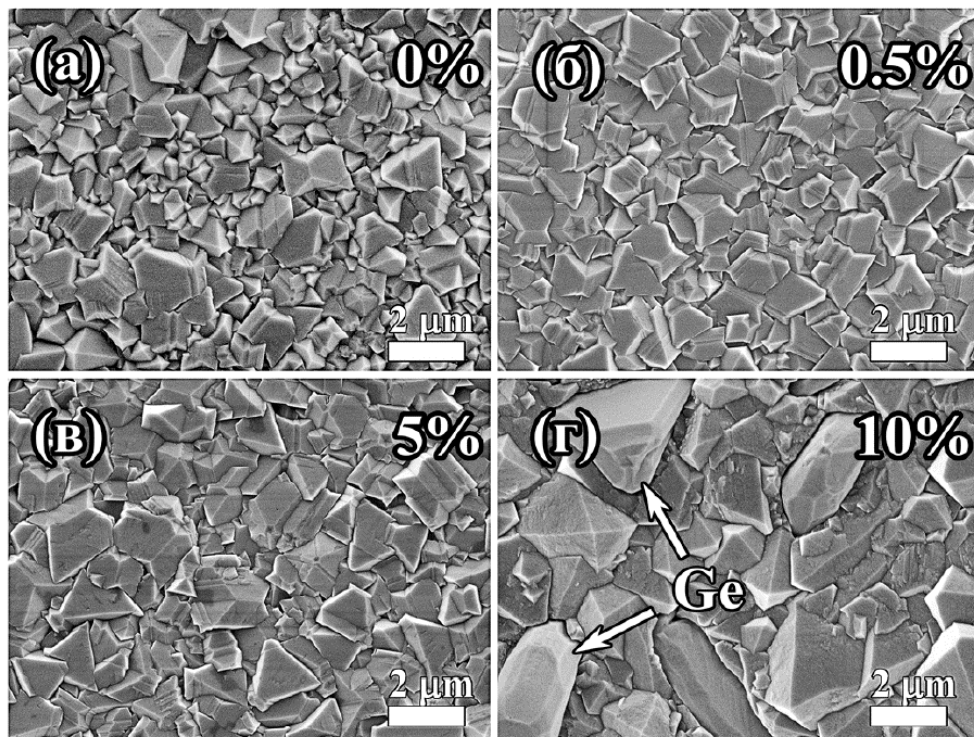


Рис. 52. Изображения РЭМ легированных германием поликристаллических алмазных плёнок, выращенных с различными концентрациями GeH_4/CH_4 : 0% (а), 0,5% (б), 5% (в) и 10% (г). Стрелками обозначены кристаллиты Ge (г).

Все плёнки равной толщины 2 мкм и получены при различных соотношениях газов GeH_4/CH_4 . Хорошо структурированные кристаллиты получены во всех режимах роста, средний размер зёрен растёт вместе с концентрацией GeH_4 от $\sim 1,2$ мкм для нелегированных плёнок (без добавления GeH_4) до $\sim 2,6$ мкм при 10% GeH_4/CH_4 . Интересно, что структура кристаллитов алмаза хорошо сохраняется при на порядок больших значениях концентрации Ge, чем в аналогичных экспериментах с Si [18,225]. На образцах, полученных при наиболее высокой концентрации GeH_4 (10%) обнаружили зерна-кристаллиты необычной вытянутой формы с гладкими гранями, заметно большими, чем у ориентированных (100) алмазных пирамидок (см. рис. 52 г). После проведённого анализа спектроскопии комбинационного рассеяния (см. раздел 4.4), выяснилось, что это кристаллический германий. В плазме, ещё более обогащённой GeH_4 (до 36% по отношению к углероду), количество зёрен Ge значительно увеличилось, и они занимали до половины всей поверхности плёнки.

4.3. Скорость роста

На рис. 53 показана скорость роста легированных Ge поликристаллических алмазных плёнок, в зависимости от концентрации GeH_4/CH_4 при общем расходе смеси газов $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-GeH}_4 = 750$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$.

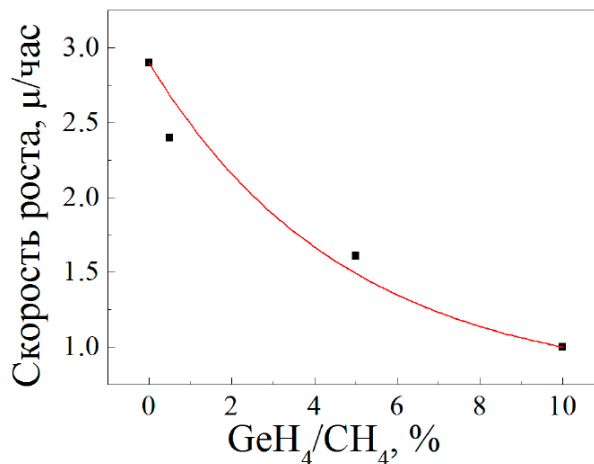


Рис. 53. Скорость роста поликристаллических алмазных плёнок в зависимости от концентрации GeH_4 в плазме. Линия приведена для наглядности.

Для смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$ (без легирования) скорость роста составляла 2,9 мкм/ч, но даже небольшое добавление GeH_4 ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 0,2\%$) приводит к заметному 17% снижению скорости роста. С дальнейшим увеличением концентрации GeH_4/CH_4 до 10% темп роста снижается до 1 мкм/час. Для синтеза плёнок с приемлемой скоростью роста при более высоком содержании GeH_4 – 25% и 36% оказалось необходимым повысить общую концентрацию CH_4 до 10% и снизить скорость общего потока газа до 200 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$. Учитывая изменения, внесённые в условия осаждения и композитную структуру полученных плёнок, соответствующие скорости роста были исключены из графика на рис. 53.

Наблюдаемое значительное снижение темпов роста отличается от результатов, полученных при легировании кремнием поликристаллических алмазных плёнок с использованием SiH_4 [225], где увеличение отношения Si/C , хотя и в более узком диапазоне от 0,0 до 0,9%, не влияло ни на размер зерна, ни на скорость роста (см. раздел 3.1.2). Стоит отметить, что при использовании тетраметилсилана, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_4)$ Янгом и др. [18] также обнаружилось уменьшение

скорости роста с увеличением концентрации Si/C от 0,0 до 1,0 %, но ими наблюдалось противоположное влияние легирования: переход микрокристаллической структуры в нанокристаллическую. Поэтому можно заключить, что общий эффект легирования на синтезируемый материал, даже для одного и того же типа примеси, может качественно и количественно зависеть от типа источника примеси и параметров CVD процесса. Поскольку температура подложки для всех образцов поддерживалась постоянной, снижение темпов роста, как показано на рис. 53, может быть связано с изменением химического состава плазмы и растущей поверхности из-за высокого содержания GeH_4 в газовой смеси (на порядок выше по сравнению с концентрациями, которые использовались для легирования алмаза Si из силана SiH_4 [188,225]). Образование кристаллического германия в плёнке подтверждает сильную модификацию химического состава поверхности при высоких концентрациях GeH_4 .

4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

На спектрах КР всех образцов поликристаллических алмазных плёнок выделяется интенсивный узкий пик на частоте 1332 см^{-1} (алмаз) и слабая широкая полоса с центром вблизи 1500 см^{-1} (sp^2 – фаза углерода), как показано на рис. 54 (а).

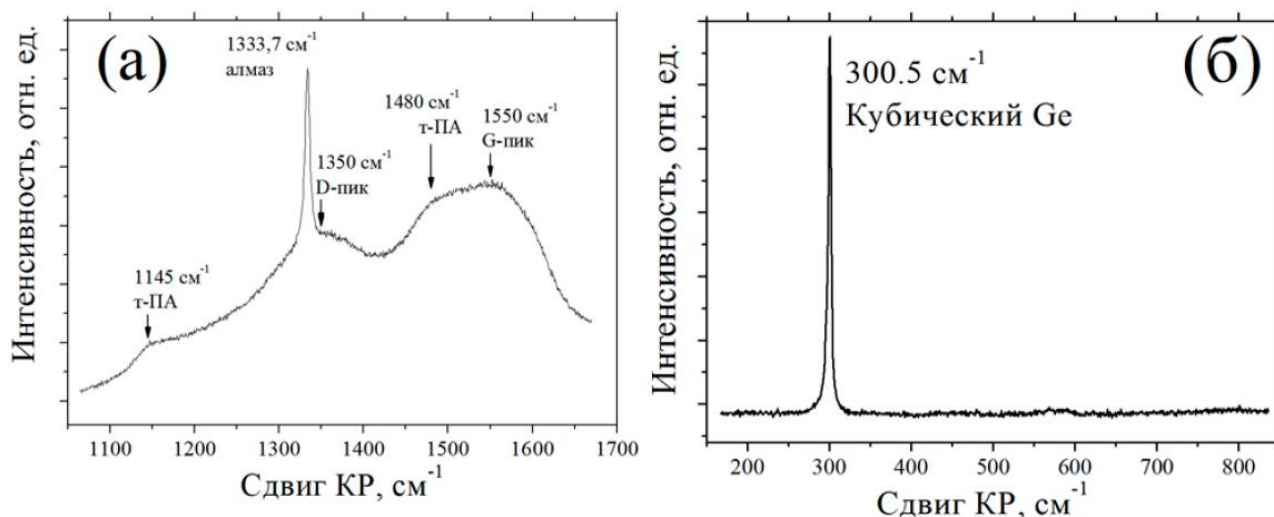


Рис. 54. Спектр КР поликристаллической алмазной плёнки, выращенной при концентрации GeH_4/CH_4 10% (слева) и отдельного зерна кубического Ge на одном из образцов (справа).

На спектрах, снятых с выращенных при высоких соотношениях GeH_4/CH_4 (10% и более) образцов, был обнаружен мощный сигнал на частоте $300,5 \text{ см}^{-1}$ (полушириной $3,7 \text{ см}^{-1}$), который характерен для кристаллической фазы германия кубического политипа (рис. 54 б) [18,258]. Кристаллиты Ge появляются только после возрастания концентрации GeH_4/CH_4 до 10% (как видно на изображении РЭМ на рис. 52 г) и сравниваются с алмазной фазой по распространённости в составе плёнки уже при концентрации $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 20\%$. При этом заметного сигнала КР на частоте 530 см^{-1} от фазы карбида германия GeC [259] ни в одном из образцов обнаружено не было. Пока неясно, зарождаются ли эти частицы Ge на поверхности алмазной плёнки в процессе роста или непосредственно на подложке AlN в самом начале процесса осаждения. Размер кристаллитов германия больше, чем размер зёрен алмаза, из чего можно сделать вывод, что скорость роста фазы Ge сопоставима или даже выше, чем у алмаза.

4.5. Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции поликристаллических алмазных плёнок, легированных Ge, при различных концентрациях GeH_4/CH_4 показаны на рис. 55.

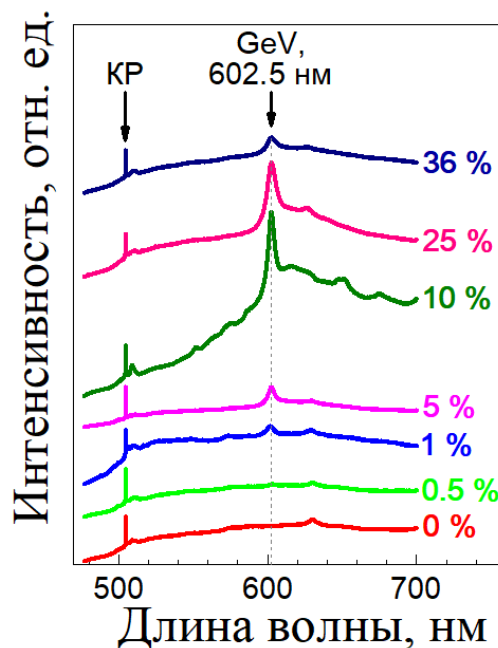


Рис. 55. Спектры ФЛ поликристаллических алмазных плёнок, легированных Ge в зависимости от концентрации легирующей примеси в газовой смеси.

Для каждого образца исследовалась вся площадь алмазной плёнки с помощью 30 измерений с низким разрешением. Отклонение интенсивности пика GeV в спектрах фотolumинесценции после их нормирования составило порядка 20%. Итоговые спектры в высоком разрешении накапливались в 5 различных точках плёнки, с усреднением по пяти измерениям в каждой точке. На образце «1%» наблюдается сдвиг линии GeV в коротковолновую область на 0,8 нм из-за напряжений в плёнке.

При достижении концентрации $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 0,5\%$ в спектре ФЛ помимо алмазного пика КР (503 нм) появляется малый пик на длине волны 602,5 нм, который является БФЛ центра окраски германий-вакансия (GeV) [8,173,174]. Интенсивность этой линии растёт вместе с концентрацией GeH_4 вплоть до значения $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 \approx 10\%$ и уменьшается при более интенсивном легировании. Полиномиальная аппроксимация указывает на максимум интенсивности фотolumинесценции GeV при концентрациях $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 \approx 20\%$ (рис. 56).

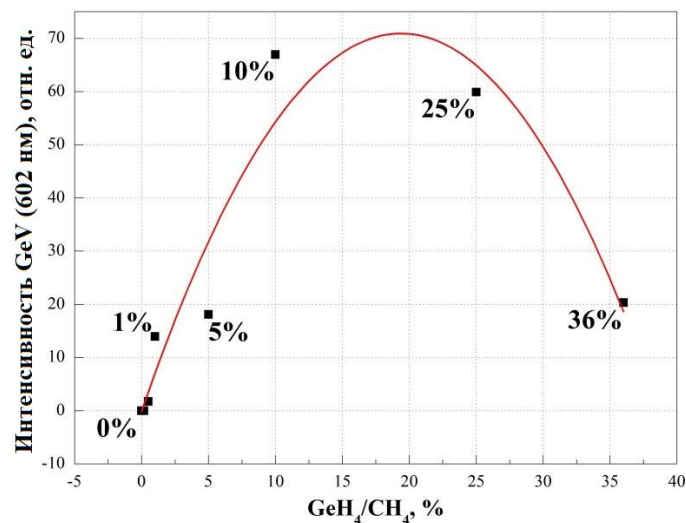


Рис. 56. Интегральная интенсивность пика GeV на длине волны 602,5 нм в зависимости от концентрации легирующей примеси в газовой смеси. Сплошная линия — полиномиальная аппроксимация для наглядности.

Стоит заметить, что аналогичные эксперименты по легированию алмазных плёнок кремнием с использованием силана (SiH_4) в качестве источника легирующей примеси также показали максимум в спектрах ФЛ, но при гораздо более низких концентрациях: всего 0,6% Si/C как для поли-, так и для

монокристаллических алмазных плёнок [225,260] (см. раздел 3.1.4). Ещё одна особенность, наблюдаемая в спектрах ФЛ, - слабая полоса на длине волны 630 нм. Данная линия иногда встречается в CVD алмазах [261] без какого-либо отношения к легированию Ge. В данной серии она проявляется как в легированных, так и в нелегированных образцах.

Грудинкин и др. [262] продемонстрировали усиление интенсивности ФЛ SiV (сужение БФЛ из-за травления дефектов и релаксации напряжений) в субмикронных легированных кремнием частицах CVD-алмаза в результате их нагрева в воздушной СВЧ плазме до 500-600 °С. Для уменьшения количества неалмазной sp^2 -фазы углерода и повышения интенсивности ФЛ GeV использовался аналогичный подход – умеренный отжиг алмазных плёнок на воздухе (в печи Стоматерм С-90 (см. раздел 2.7)) при 550 °С. На рис. 57 сравниваются спектры ФЛ одной и той же плёнки до и после термообработки.

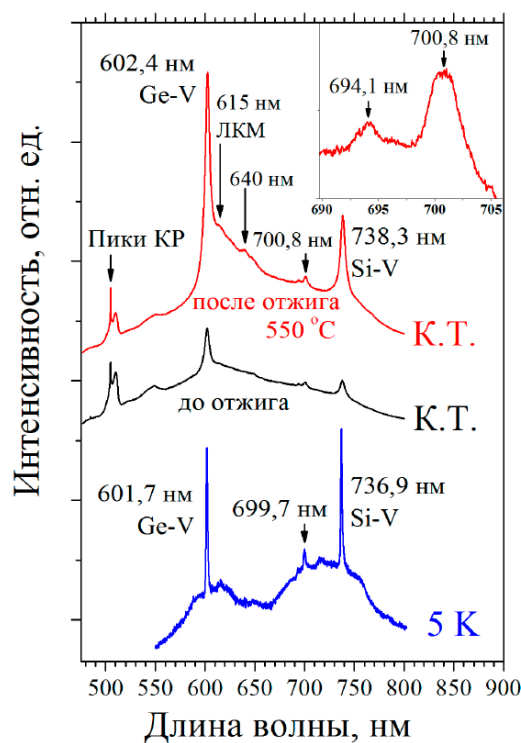


Рис. 57. Спектры ФЛ легированной германием алмазной плёнки ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$) при комнатной температуре (К.Т.) и при 5 К (нижняя линия). Линия в центре - спектр плёнки без обработки, а линия сверху – спектр для той же плёнки после отжига на воздухе при 550 °С. Низкотемпературный спектр измерялся после отжига. Вставка – дублет около 700 нм (К.Т.).

Отжиг понизил D- и G-полосы графитовой составляющей в спектрах комбинационного рассеяния и улучшил соотношение интенсивностей сигналов фотolumинесценции GeV/алмаз в пять раз. Более того, проведение отжига позволило зафиксировать в спектрах ФЛ боковую фононную полосу GeV-центров на длине волны ≈ 650 нм. Отметим, что отжиг поликристаллических алмазных плёнок в вакууме даже до очень высоких температур 1600°C вызвал лишь незначительное изменение оптического поглощения SiV, причём в некоторых случаях усиление поглощения составляло менее 50% [263] (см. раздел 3.2.1). Поэтому наблюдаемое усиление ФЛ GeV (рис. 55, рис. 56) следует считать результатом химического травления дефектов и включений аморфного углерода в алмазе, а не эффектом теплового воздействия.

В спектрах фотolumинесценции также наблюдается пик SiV на длине волны 738 нм, возникающий в результате легирования алмаза кремнием из накопленных в предыдущих экспериментах остаточных Si-содержащих загрязнений на держателе образца и стенках камеры CVD-реактора. В условиях роста, оптимизированных для образования GeV, интенсивность пика SiV обычно была ниже GeV. Другой особенностью является пик 640 нм ($\text{FWHM} = 5$ нм), соответствующий колебательной полосе GeV [264]. Был обнаружен небольшой пик на 700,5 нм между бесфононными линиями GeV и SiV (рис. 57, вставка). На спектрах подложек с удалённой алмазной плёнкой такого пика не оказалось, но он наблюдался также в выращенных на кремниевых подложках алмазных плёнках, легированных Ge. Из этого следует вывод об отсутствии связи пика 699,7 нм с материалом подложки. Предположительно, данная линия связана с дефектом, включающим как атомы Ge, так и Si (см. ниже).

Спектр фотolumинесценции, снятый при низкой температуре (5 K), демонстрирует два интенсивных пика из центров SiV (736,9 нм) и GeV (601,7 нм) с близкими интенсивностями и полуширинами (FWHM) 1,6 и 1,7 нм, соответственно (рис. 57). Слабый пик на 615 нм, также наблюдаемый в спектре, представляет собой локальную колебательную моду (ЛКМ) атомов Ge [173].

Как при комнатной температуре, так и в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции плёнок был обнаружен дублет вблизи 700 нм (рис. 57). Основной, более интенсивный пик этого дублета смещён в длинноволновую область (700,8 нм при К.Т. и 699,7 нм при 5 К), и всегда сопровождается менее интенсивным и более широким спутником на чуть меньшей длине волны (694,1 нм при К.Т. и 693,6 нм при 5 К). Сведений о данной спектральной особенности алмаза в мировой литературе обнаружено не было. Однако мы сообщаем, что данный дублет, как правило, обнаруживается в спектрах, содержащих одновременно пики SiV и GeV с сопоставимыми интенсивностями. Более того, соотношение интенсивностей двух компонентов дублета остаётся постоянным, даже если интенсивности ФЛ SiV и GeV меняются, что может указывать на то, что этот дублет является характерным пиком для более сложного дефекта в алмазе, например комплексного центра «Ge-Si» (содержащего атомы Si, и Ge), возможно, также связанного с вакансией. Дальнейшее более тщательное изучение спектров ФЛ алмазных плёнок, синтезированных с одновременным легированием атомами Si и Ge, может пролить свет на происхождение данного дефекта.

4.6. Со-осаждение кристаллитов германия и алмаза

Алмаз является материалом с рекордными теплопроводностью, твёрдостью, стойкостью к химическим и радиационным воздействиям, а также с низкой цитотоксичностью. Алмаз является широкозонным полупроводником, однако сильное легирование алмаза фосфором или бором на порядки снижает сопротивление алмаза до значений менее 1 Ом·см [265]. Также проводящим является ультрананокристаллическая форма алмаза [266]. Пористый проводящий алмаз интересен для задач силовой электроники и биомедицины в качестве высокоэффективных ионистров [267].

Одним из путей изготовления пористого алмаза является получение композита из алмаза в сочетании с каким-либо веществом, неустойчивым к травлению кислотами. Так, в работе [267] был получен пористый поликристаллический алмаз с использованием в качестве исходного материала

композита «Алмаз-SiC». Тем не менее, из-за особенностей встраивания кремния в алмазную решётку данная технология не позволяет изготовить монокристаллический пористый алмаз.

В данной работе был использован аналогичный подход по изготовлению композита «Алмаз-Германий». Особенностью разработанного метода является формирование фазы именно кристаллического германия кубической сингонии, а не фазы GeC. При высоких концентрациях германа внутри структуры алмаза образуются зёрна кристаллического германия (см. спектры комбинационного рассеяния на рис. 54). Это может означать, как достижение предела растворимости атомов Ge в алмазе, так и возникновение благоприятных условий для роста кристаллической фазы германия. Была количественно оценена объёмная доля фазы Ge в алмазе путём картирования спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции по отдельным участкам плёнки. На рис. 58 (а) изображена выбранная область 70×70 мкм² плёнки в оптическом микроскопе, осаждённой при высоком (10%) соотношении GeH_4/CH_4 .

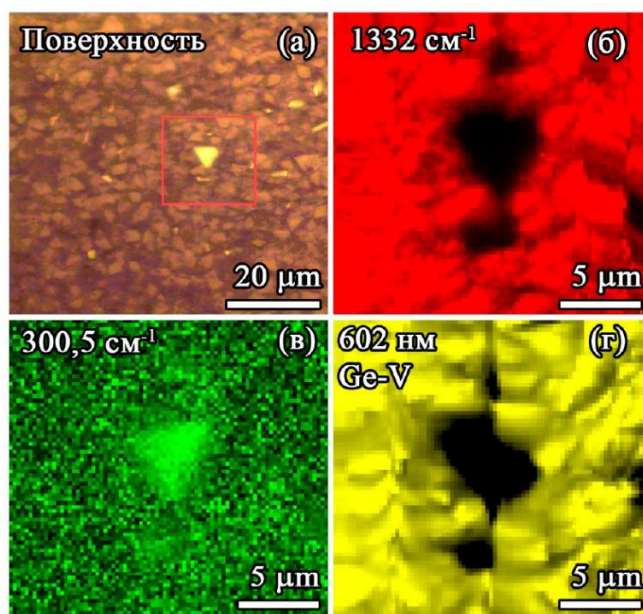


Рис. 58. Распределение зёрен Ge в алмазной плёнке $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$.

(а) Изображение в оптическом микроскопе. Ge – яркие контрастные области; (б-г) отображение интегральных интенсивностей КР алмаза на $1332,5 \text{ см}^{-1}$ (б), Ge на $300,5 \text{ см}^{-1}$ (в), и интенсивности ФЛ GeV на 602 нм (г) внутри красной рамки, показанной на рис. (а).

На изображении наблюдаются несколько ярких пятен с чёткими линейными границами. Контраст возникает, поскольку показатель преломления Ge (на длине волны 473 нм $n = 4,17$ [50]) значительно выше, чем показатель преломления алмаза ($n = 2,4$). Поэтому отражение с одной поверхности Ge выше, чем у алмаза (38% против 17% соответственно). Область 20×20 мкм в центральной части изображения с ярким контрастным треугольным зерном была отдельно картирована с помощью комбинационной и фотолюминесцентной спектроскопии. Картирование интегральных (площади под пиком) интенсивностей пика КР алмаза на частоте $1332,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 58 б), пика КР германия на частоте $300,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 58 в) и линии ФЛ GeV на длине волны 602 нм (рис. 58 г) проводилось путём накопления сигнала в течение 1 с в каждой точке с шагом 250 нм. Из зерна-треугольника размером 5 мкм, как и из других трёх небольших зон (которые выглядят как тёмные зоны на рис. 58 в), комбинационного сигнала алмаза не наблюдалось. Одновременно высокая интенсивность сигнала КР Ge от треугольника подтверждает, что это зерно состоит из кристаллического германия. Распределение интенсивности ФЛ от центров GeV (рис. 58 г) с темной областью в зоне треугольного германиевого зерна практически полностью совпадает с картой КР для алмаза (рис. 58 б). Грубая оценка содержания кристаллической фазы Ge, основанная на фотолюминесцентном и комбинационном картировании, даёт значение около 2%, тогда как на изображении оптического микроскопа большего размера (вне зоны картирования, рис. 58 а) оно составляет менее 1%. Используя ту же комбинацию сигналов при картировании, не удалось идентифицировать зерна Ge в плёнке, полученной с меньшим содержанием GeH_4/CH_4 (5%), что доказывает, что кристаллиты Ge появляются как отдельная фаза при концентрациях GeH_4/CH_4 между 5 и 10%. Нельзя исключать образование зёрен Ge субмикронного размера даже при 5% GeH_4/CH_4 , так как они могли оказаться необнаруженными из-за низкого разрешения приборов. Конкуренция кристаллов германия и алмаза в процессе роста алмазных плёнок заслуживает более детального изучения в будущем, в данной работе сосредоточено внимание на спектрах ФЛ однофазных алмазных плёнок, выращенных при умеренных скоростях подачи германа.

Атомы германия в 6 раз тяжелее атомов углерода, что позволяет различить материалы на изображениях растрового электронного микроскопа, функционирующего в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов (англ. backscattered electrons, BSE, рис. 59).

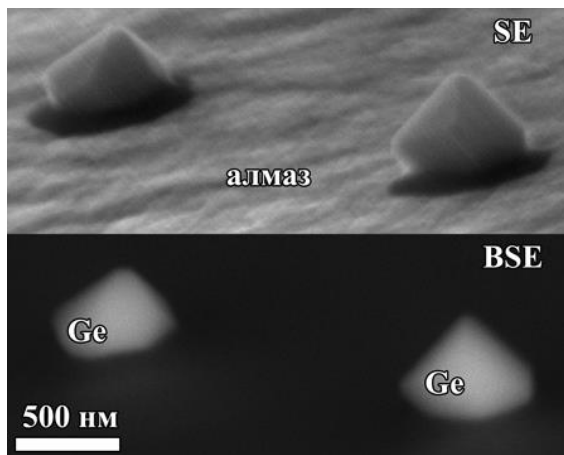


Рис. 59. Изображение РЭМ кристаллитов германия в режиме регистрации обратно-рассеянных электронов.

Поликристаллические алмазные плёнки были очищены от германиевой фазы в смеси плавиковой и азотной кислот, а образовавшиеся на месте кристаллитов германия пустоты были изучены в РЭМ. Установлено, что германий образует сложную трёхмерную канальную структуру по всей толщине композитной алмазной плёнки (рис. 60).

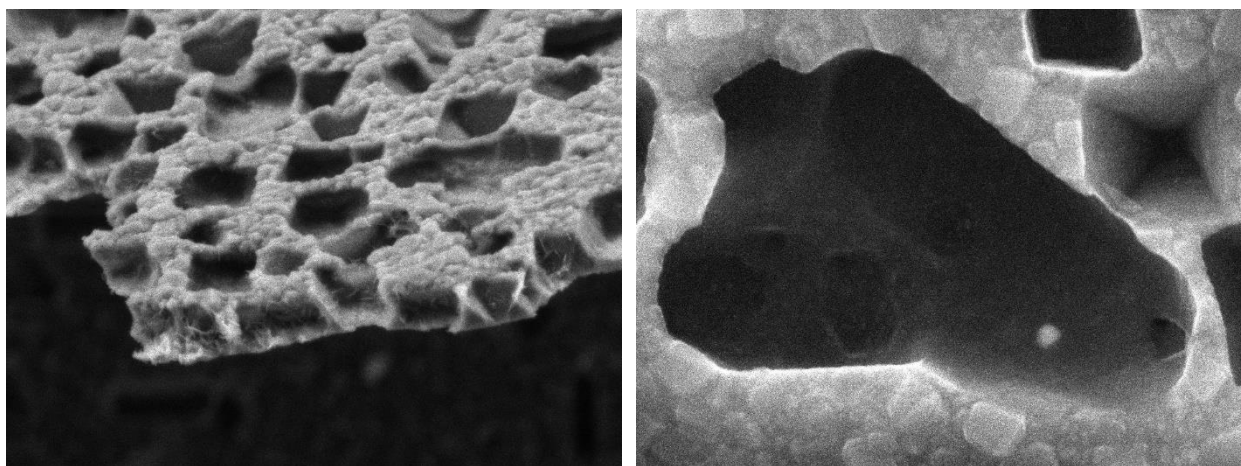


Рис. 60. Изображения РЭМ алмазной плёнки после вытравливания кристаллитов германия.

4.7. Легирование эпитаксиальной алмазной плёнки

Используя оптимальные условия роста, установленные для поликристаллических алмазных плёнок ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$, $T = 850^\circ\text{C}$, время осаждения 1 час), была получена ориентированная (111) эпитаксиальная монокристаллическая алмазная плёнка, легированная германием, толщиной ≈ 6 мкм. При картировании поверхности образца наблюдался лишь слабый сигнал БФЛ GeV, однако на некоторых участках наблюдалась интенсивная линия ФЛ GeV-центров (рис. 61).

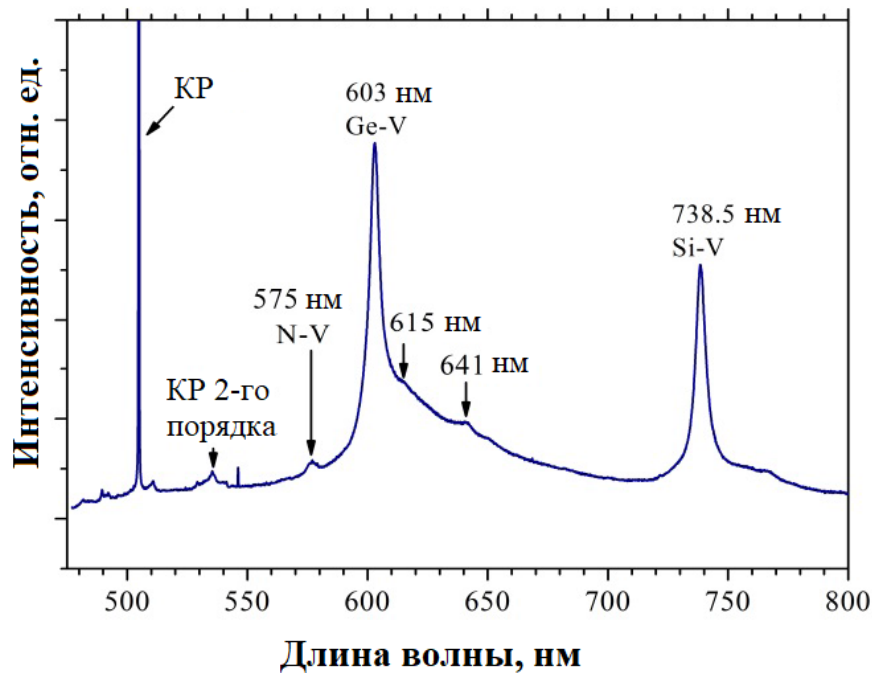


Рис. 61. Спектр фотолюминесценции при комнатной температуре легированной Ge монокристаллической алмазной плёнки, выращенной при $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$.

В спектре ФЛ при комнатной температуре (рис. 61) наблюдаются: хорошо выраженная, но слабо разрешённая БФЛ GeV на длине волны ≈ 603 нм с полушириной 4,6 нм, а также пики КР 1-го и 2-го порядков, БФЛ центров NV^0 на длине волны 575 нм и пик SiV на длине волны 738 нм. На длине волны 641 нм вновь обнаружен характерный пик, ранее наблюдавшийся в микрокристаллической алмазной плёнке (рис. 57) с более точно определенным максимумом из-за уменьшения полуширины линии при низких температурах до значения 2 нм. При низкой температуре измерения в спектрах ФЛ (5 К) происходит сужение БФЛ GeV-

центров (602,1 нм) до значения полуширины $\approx 0,48$ нм (рис. 62), а сама БФЛ разделяется на две составляющие с максимумами на длинах волн 601,9 и 602,3 нм (см. вставку на рис. 62).

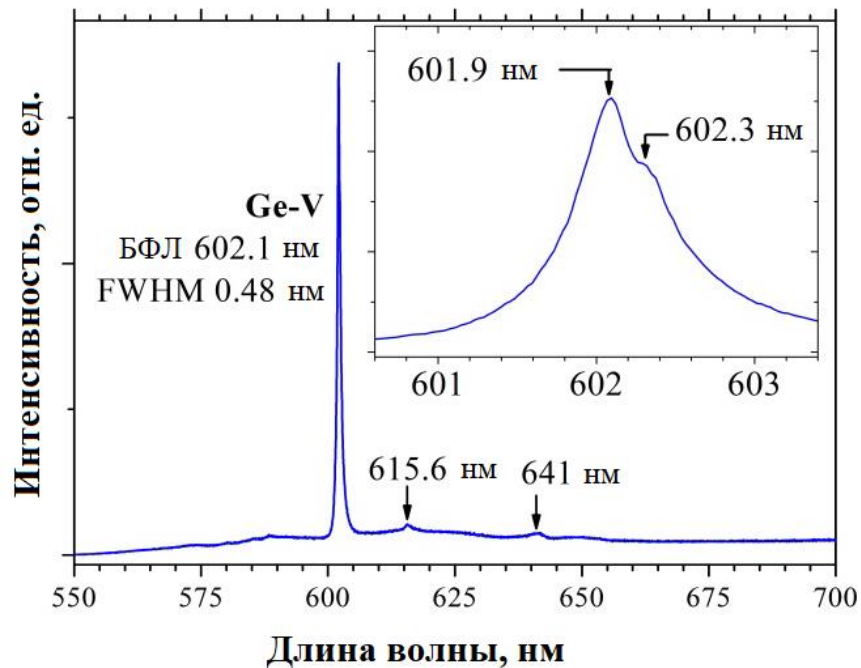


Рис. 62. Спектр фотолюминесценции при 5 К легированной Ge монокристаллической алмазной плёнки, выращенной при $\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 10\%$.

Ожидаемая полностью разрешённая тонкая четырехкомпонентная структура БФЛ [19,268] не наблюдалась, предположительно, из-за внутренних напряжений в эпитаксиальных плёнках. Вероятно, для осуществления синтеза высококачественных эпитаксиальных плёнок необходимо провести независимый поиск оптимальных CVD-режимов, вне зависимости от предыдущих результатов для микрокристаллических плёнок.

Выводы к главе 4

Осуществлено легирование германием поликристаллических алмазных плёнок и гомоэпитаксиальных монокристаллических алмазных слоёв посредством добавления GeH_4 в реакционную газовую смесь CH_4/H_2 непосредственно в процессе синтеза алмаза из газовой фазы в СВЧ-плазме. Легированные плёнки обладают яркой ФЛ от центров окраски GeV с БФЛ на длине волны 602 нм. Ширина БФЛ составляет 4–5 нм при комнатной температуре и 1,2 нм при $T=5$ К. Показано, что добавление GeH_4 в процессе CVD синтеза приводит к уменьшению скорости роста микрокристаллической алмазной плёнки и увеличению среднего размера алмазных зёрен. В изученном диапазоне концентраций германия ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 = 0 - 36\%$) найдены условия легирования ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 \approx 10\%$), которые максимизируют интенсивность ФЛ GeV . При низких температурах (5 К) БФЛ ансамбля GeV в спектрах ФЛ эпитаксиальных плёнок сужается до значений полуширины $\Delta\lambda = 0,48$ нм. В области 695–700 нм на спектрах ФЛ зарегистрирован новый дублет, который, предположительно, объясняется одновременным наличием атомов Ge и Si в алмазной решётке. При концентрации германия в газе более 10 мол.% в полученном материале был обнаружен кристаллический германий кубического политипа. Установлено, что германий образует сложную трёхмерную канальную структуру по всей толщине композитной алмазной плёнки.

Полученные результаты являются основополагающими при изготовлении легированных германием оптически активных алмазных наночастиц (см., например, [269]), поли- и монокристаллических алмазных плёнок и мембран, а также открывают путь к изготовлению первого монокристаллического пористого алмаза макроскопических размеров для задач силовой электроники и биомедицины.

Глава 5. Синтез композитных материалов алмаз-EuF₃, алмаз-NaGdF₄:Eu

На четвёртом этапе работы разработан метод получения композитов с механически прочной и химически инертной матрицей, сочетающих высокую теплопроводность и прозрачность алмаза с интенсивной ФЛ и РЛ на длине волны 612 нм наночастиц фторидов редкоземельных элементов EuF₃ и NaGdF₄:Eu. Наночастицы фторидов наносились на предварительно выращенную алмазную плёнку и покрывались защитным слоем алмазных наночастиц. Повторный плазмохимический синтез позволял добиться полной интеграции наночастиц фторидов без их разрушения в плазме.

5.1. Синтез и оптические свойства композита алмаз-EuF₃

5.1.1. Синтез и исследование порошков

Трифторид европия (EuF₃) был выбран в качестве основного объекта для данных исследований из-за его низкой токсичности и влагостойкости по сравнению с другими халькогенидами, йодидами, бромидом и хлоридами редких земель. Кроме того, фторид европия обладает более высокой изоморфной² ёмкостью и меньшей энергией фононов, чем оксиды редких земель. EuF₃ существует в двух поли типах: высокотемпературная гексагональная модификация тизонитового типа и низкотемпературная орторомбической модификация β-YF₃ [270].

Были синтезированы гексагональные нанопорошки фторида европия тизонитового типа EuF₃ путём их осаждения из водных растворов 0.2 М нитрата европия (чистота 99.99 мас. %, производства компании LANHIT) и плавиковой кислоты (чистота 99.9 мас. %, раствор 5 %, компания Химмед), используемой без дополнительной очистки [271,272]. Раствор нитрата европия добавляли по каплям к плавиковой кислоте при энергичном перемешивании при комнатной температуре. Образовавшуюся суспензию отделяли от жидкой фазы

² Изоморфизм – изменение химического состава твёрдого тела при сохранении его кристаллической структуры

декантированием после отстаивания, затем осадок дважды промывали дистиллированной водой и сушили при 45 °С.

Рентгеноструктурный анализ порошков EuF_3 проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 (излучение CuK_α). Параметры решётки и размеры областей когерентного рассеяния рассчитывались с использованием программного обеспечения TOPAS. Типичная картина рентгеновской дифракции синтезированного однофазного нанопорошка EuF_3 с гексагональной структурой тизонита (группа пространственной симметрии P-3c1 , параметры решетки $a = 6,9191(1) \text{ \AA}$, $c = 7.0967(1) \text{ \AA}$, область когерентного рассеяния составляет около 37 нм, рис. 63) полностью согласуется с литературными данными (JCPDS-карта 32-0373), других кристаллических фаз не обнаружено.

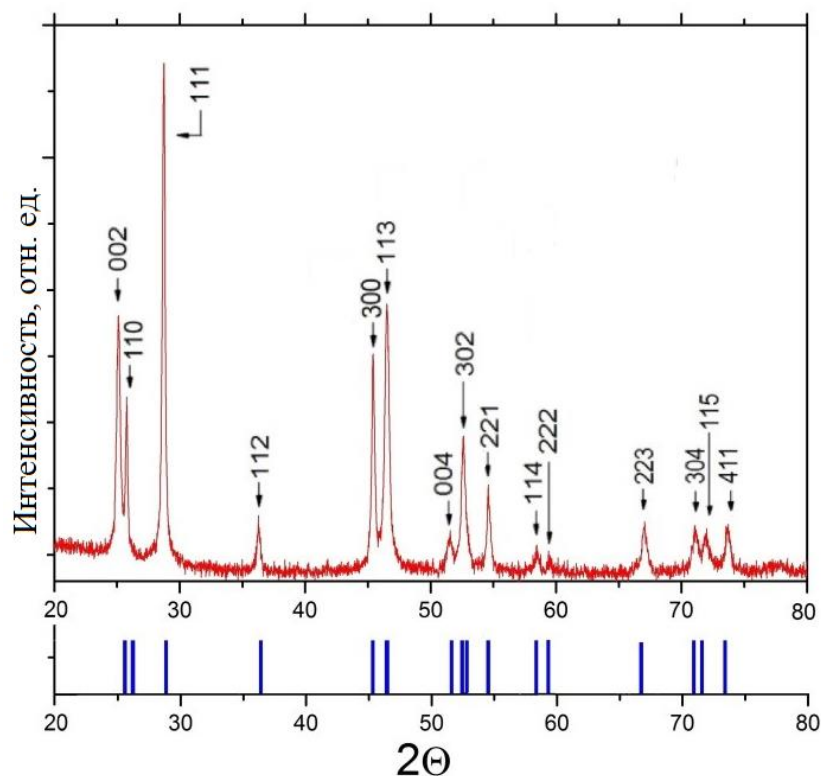


Рис. 63. Рентгенограмма нанопорошков EuF_3 тизонитового типа (облучение CuK_α). Синие линии под графиком: литературные данные углов рассеяния.

Следует отметить, что подготовка неравновесной высокотемпературной фазы при комнатной температуре является довольно распространённым явлением в нанотехнологии [273].

Распределение частиц по размерам в суспензиях измеряли методом динамического рассеяния света (DLS) с использованием спектрометра Photocor Complex DLS с He-Ne лазером. Размер отдельных наночастиц измеряли в диапазоне 100-400 нм, также было обнаружено небольшое количество более крупных (600-2000 нм) агломератов (рис. 64).

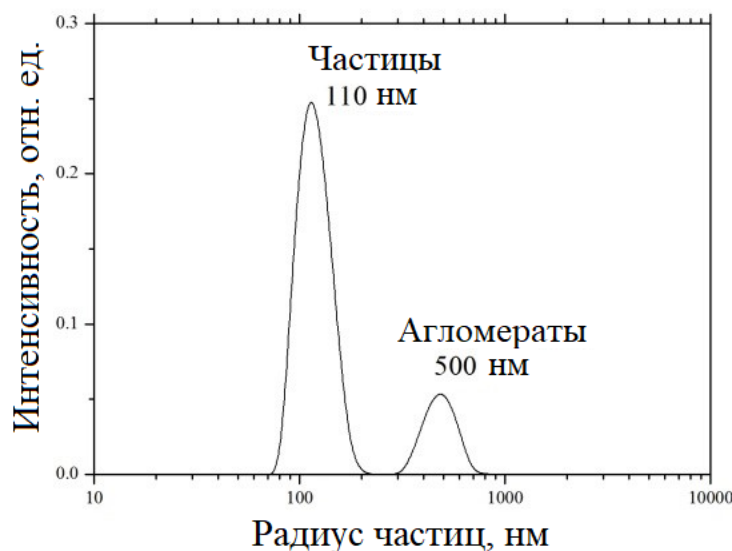


Рис. 64. Распределение наночастиц EuF_3 по размерам в водной 0,1 мас. % суспензии, измеренное методом динамического рассеяния света.

5.1.2. Синтез композита алмаз- EuF_3

Схема синтеза композитов алмаз- EuF_3 показана на рис. 65.

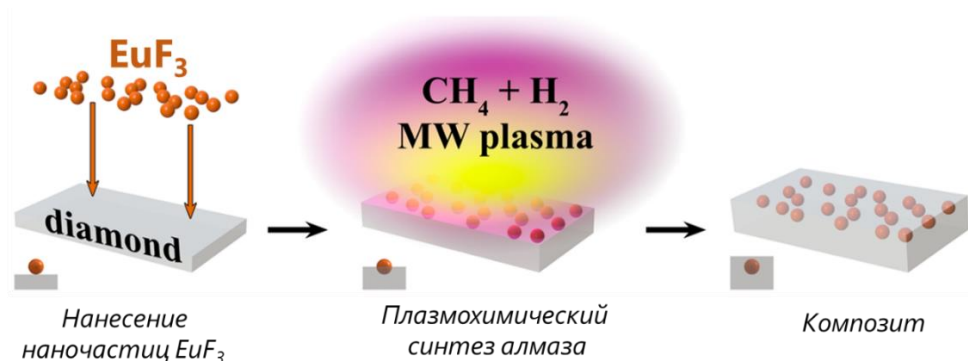


Рис. 65. Схема получения композитного материала, содержащего наночастицы фторида европия.

На первом этапе полированные $20 \times 20 \times 0,5$ мм³ (100) монокристаллические кремниевые пластины, используемые в качестве подложек, засеивались

детонационными наноалмазами со средним размером частиц 5 нм из суспензии на водной основе. Затем химическим осаждением из метан-водородной СВЧ плазмы выращивалась первичная микрокристаллическая алмазная плёнка толщиной 1,2 мкм. Общий поток газов 500 станд. см³/мин, CH₄/H₂ = 5%, давление 70 Торр, мощность СВЧ 3,6 кВт, время осаждения 40 минут. Температура подложки, измеряемая двухлучевым пирометром Micron M770 (см. раздел 2.3), поддерживалась на уровне 800 °С. Скорость осаждения измерялась лазерным интерферометром (см. раздел 2.2) и составляла 1,8 мкм/час. На втором этапе сформировавшаяся алмазная плёнка засеивалась наночастицами EuF₃ из водной суспензии (0,1 мас. % EuF₃) с использованием центрифуги (плотность по данным РЭМ составила 1 частица EuF₃ на 10 мкм²). На третьем этапе образец разрезали на четыре равные части 10x10x0,5 мм³. Каждая часть отдельно подвергалась второму CVD росту в течение 10, 20, 30 и 40 минут соответственно для встраивания частиц EuF₃ в микрокристаллическую алмазную плёнку. Даже после кратчайшего (10 минут) роста алмаза не наблюдалось отдельных наночастиц EuF₃.

5.1.3. Характеристика поверхности

Структура частиц EuF₃ и алмазных плёнок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 (см. раздел 2.5). Для обнаружения атомов Eu использовался модуль энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследование синтезированных порошков EuF₃ показало дискообразные агломераты (толщиной около 100 нм и диаметром 300 нм), состоящие из первичных наночастиц размером порядка 40 нм (рис. 66 а).

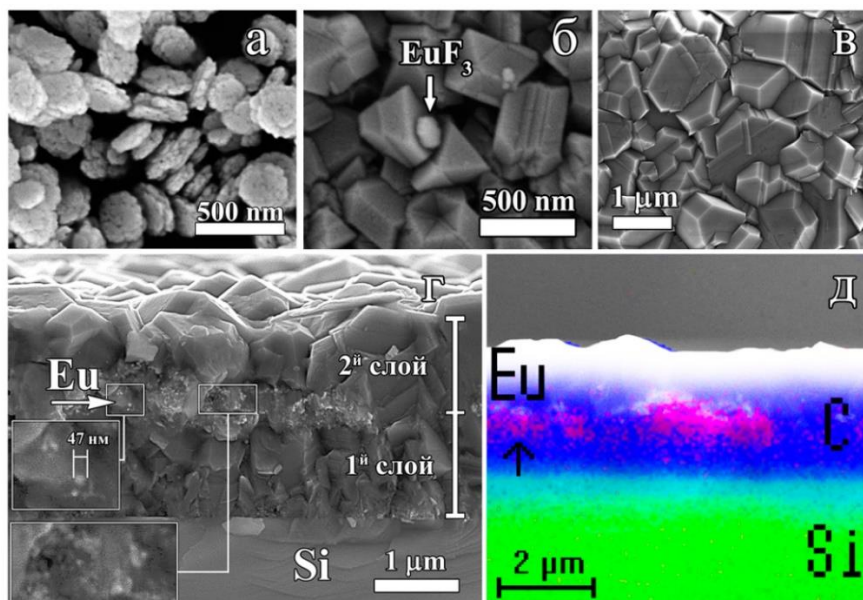


Рис. 66. Изображения РЭМ: (а) синтезированного нанопорошка EuF_3 , (б) засеянных на предварительно нанесённую алмазную плёнку частиц EuF_3 , (в) поверхности второй алмазной плёнки после 40-минутного CVD роста поверх частиц EuF_3 , (г) поперечного сечения алмазной плёнки с внедрёнными частицами EuF_3 , (д) элементный анализ (EDX) в том же поперечном сечении: нижний слой - кремний, верхний - углерод, точки (отмечены стрелкой) - Eu.

Одна из первичных частиц EuF_3 , высеянная на предварительно нанесённую алмазную плёнку с размером зерна около 400 нм, показана на рис. 66 (б). После повторного осаждения алмаза в течение 40 минут, наночастицы EuF_3 оказались полностью заросшими, а размер алмазных зёрен увеличился примерно до 1 мкм (рис. 66 в). Следует отметить, что использованный метод получения редкоземельных фторидов для синтеза первичного 37 нм нанофторида европия позволяет, при необходимости, уменьшить первоначальный размер частиц редких земель до десятков нанометров (как сообщалось для $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ [272–274]).

Положение частиц EuF_3 внутри алмазной плёнки может быть идентифицировано на изображении РЭМ поверхности скола образца (рис. 66 г): нижний (первый) алмазный слой имеет столбчатую структуру с непрерывно увеличивающимся размером зерна, в центре виден мелкозернистый слой с внедрёнными наночастицами EuF_3 , далее находится верхний (второй) алмазный

слой. EDX того же сечения демонстрирует интенсивный сигнал Eu в центральной области плёнки (рис. 66 д), подтверждая включение EuF_3 в объём алмаза.

5.1.4. Фотолюминесценция и комбинационное рассеяние

Спектры КР и ФЛ регистрировались спектрометром LABRAM HR-800 (см. раздел 2.4). Типичный спектр ФЛ (в диапазоне 550-725 нм) порошка EuF_3 (рис. 67а) содержит пять линий, связанных с переходами $^5\text{D}_0-^7\text{F}_n$ ($n = 0-4$) с доминирующим магнито-дипольным переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

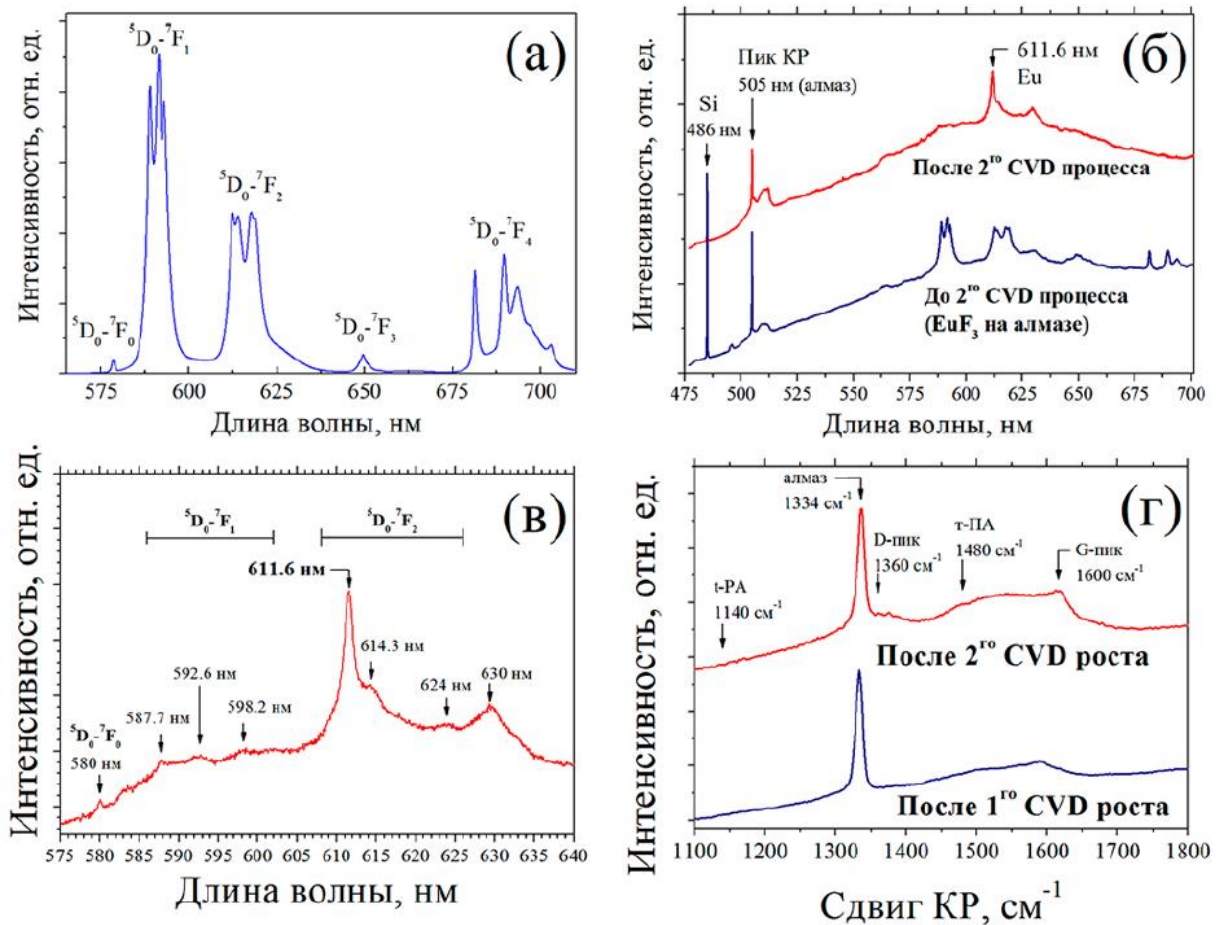


Рис. 67. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм при комнатной температуре) для: (а) синтезированного порошка EuF_3 ; (б) предварительно осаждённой алмазной плёнки, засеянной частицами EuF_3 (нижний спектр) и для алмазной плёнки со встроенными наночастицами EuF_3 после 40-минутного CVD роста (верхний спектр); (в) спектр ФЛ высокого разрешения композитной плёнки. (г) Спектры КР для предварительно осаждённой алмазной плёнки (снизу) и плёнки, содержащей наночастицы EuF_3 после повторного роста (сверху).

Сверхчувствительный к локальному окружению переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ имеет интенсивность ниже магнито-дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, что говорит о высокой симметрии кристаллического поля, в которое помещён ион Eu^{3+} [275]. Спектр ФЛ внедрённых наночастиц EuF_3 отличается от спектра первичного порошка, нанесённого на алмазную подложку (рис. 67 б). Расширение линии ФЛ между 575 нм и 675 нм было вызвано появлением дефекта азот-вакансия NV^0 и аморфной примесью углерода. Узкие линии на длинах волн 486 нм и 505 нм являются комбинационными пиками кремниевой подложки и алмаза соответственно. Появление линии на длине волны 630 нм относится к дефекту неизвестной природы, характерному для CVD алмаза [276] и не связанному с EuF_3 , поскольку она также присутствует в предварительно осаждённой алмазной плёнке. Единственной общей характеристикой в этих спектрах является узкий пик 611,6 нм, который соответствует переходу $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. На предварительно нанесённой алмазной плёнке линии на этой длине волны не наблюдалось (рис. 67 б, нижний спектр). Линия ФЛ 611.6 нм в композите очень узкая, с полушириной (FWHM) всего 1,6 нм (рис. 67 в). Это намного меньше, чем в других материалах на основе Eu [277,278]. Переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ также соответствуют два длинноволновых пика $\lambda = 614,3$ нм и 624,0 нм, но их интенсивность гораздо меньше. Кроме того, видны слабые линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Таким образом, доминирование перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ во внедрённых частицах EuF_3 предполагает, что симметрия локальной среды вокруг Eu оказалась ниже, чем в изолированных наночастицах. Аналогичный эффект наблюдался Мадьяром и др. [20] для катодолюминесценции связанных с Eu дефектов в наноалмазах: интенсивная и широкая линия 612 нм (FWHM порядка 20 нм) наряду с ослабленными линиями, соответствующими другим переходам.

В представленных экспериментах изменения в локальном окружении ионов Eu , по-видимому, происходили на границах наночастиц EuF_3 при их взаимодействии с атомами углерода. Однако, поскольку на этих границах было расположено меньшинство всех атомов Eu , данный фактор не может отвечать за наблюдаемую модификацию спектра фотолюминесценции. Осаждение алмаза происходило в богатой водородом плазме в присутствии активного атомарного

водорода. При высокой температуре реакция EuF_3 с водородом могла привести к образованию промежуточно-упорядоченных фаз с низкой симметрией, таких как гексагональная $\text{EuF}_{2.40}$ (JCPDS-карта 26-0626), тетрагональная $\text{EuF}_{2.25}$ (JCPDS-карта 26-0625) или орторомбическая EuF_3 (JCPDS-карта 33-0542, посредством полиморфного превращения). Таким образом, снижалась исходно высокая симметрия окружения атомов Eu (такие преобразования фторидов редкоземельных металлов хорошо известны [279–281]). Другой причиной появления асимметрии во внутренней координационной³ сфере атомов Eu может быть двухосное тепловое сжимающее напряжение в алмазной плёнке (по оценке, около 0,25 ГПа), возникающее из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения (КТР) алмаза ($0,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре) и кремниевой подложки, что приводит к напряжению во внедрённых частицах EuF_3 . Кроме того, тепловое напряжение в EuF_3 может возникать из-за несоответствия КТР алмаза и фторида европия. КТР фторида европия неизвестен, но его можно приблизительно оценить, взяв значение фторида лантана ($8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 100–300 °C).

Особенности спектров КР в алмазных плёнках (рис. 67 г) включают узкий ($\text{FWHM} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) алмазный пик на частоте 1334 cm^{-1} , широкие D- и G-полосы связанные с sp^2 -фазой аморфного углерода ($\alpha\text{-C}$) на частотах 1350 cm^{-1} и 1580 cm^{-1} соответственно, а линии 1140 cm^{-1} и 1450 cm^{-1} принадлежат транс-полиацетилену (t-РА) [221,225]. Компоненты $\alpha\text{-C}$ и t-РА локализованы на границах зёрен, включая границы раздела EuF_3 /алмаз. Граница фторид/алмаз может быть более упорядоченной для наночастиц EuF_3 , встроенных в монокристаллический алмаз, по сравнению с поликристаллическими образцами, описанными в настоящей работе.

Интересной особенностью наночастиц фторида европия является обнаруженный эффект снижения интенсивности ФЛ со временем их экспозиции в плазме «метан-водород». Так, крупные агломераты, которые остаются открытыми к воздействию в плазме в течение всего периода синтеза, практически полностью перестают люминесцировать после 30 минут CVD-процесса (рис. 68).

³ Координационная сфера – атомы или ионы вместе с массивом молекул, анионов или лигандов вокруг. Вторая координационная сфера включает молекулы, которые присоединяются нековалентно с лигандами.

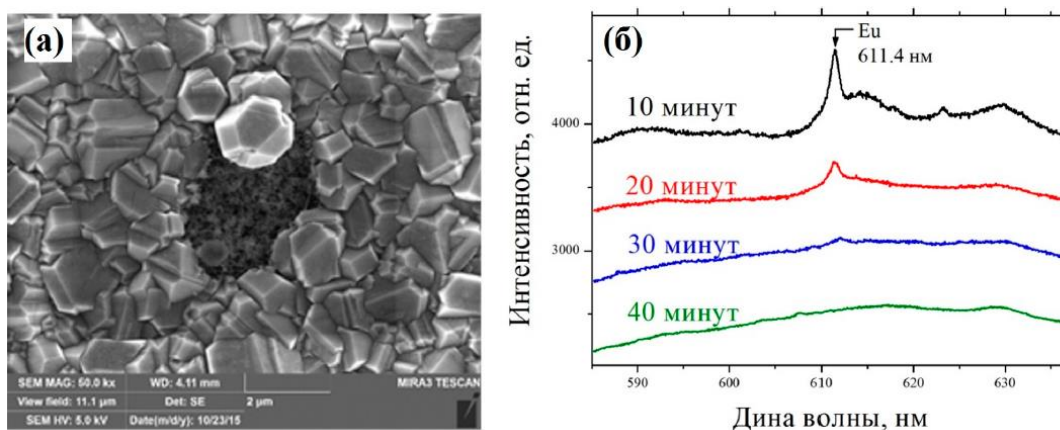


Рис. 68. (а) Изображение РЭМ агломерата фторида европия, (б) спектры ФЛ агломератов после 10–40 минут CVD-роста.

Сравнительный элементный анализ агломератов в синтезированных образцах не зафиксировал существенного уменьшения количества атомов европия; КР спектроскопия также не выявила накопления sr^2 фазы. Однако, данный эффект позволяет утверждать, что для образцов длительного CVD-синтеза (30–40 минут) источниками обнаруженной точечной люминесценции на длине волны 612 нм являются исключительно частицы EuF_3 , интегрированные в алмаз на первых этапах роста и, как следствие, ограждённых от разрушающего воздействия плазмы.

Для изучения особенностей оптических и люминесцентных свойств композита были изучены температурные зависимости ФЛ (рис. 69).

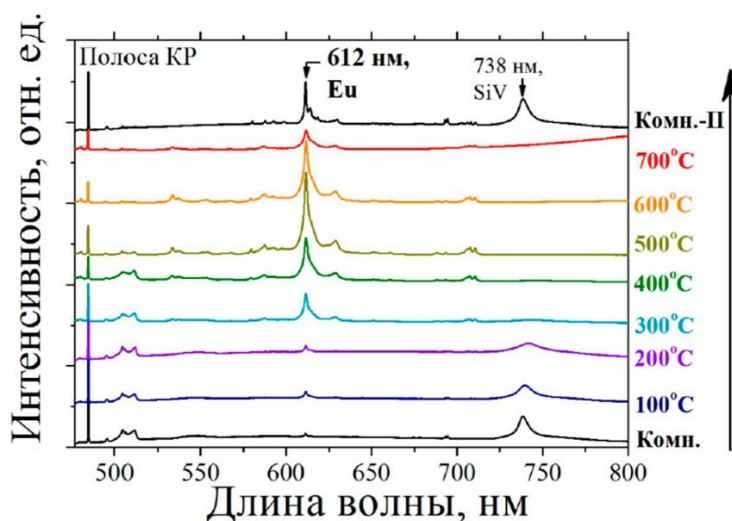


Рис. 69. Температурная зависимость фотолюминесценции композитного материала «Алмаз – EuF_3 »

Образец был помещён в герметичную нагреваемую камеру. Для предотвращения сгорания алмаза, нагрев производился в аргоне при атмосферном давлении. Было установлено, что интенсивность ФЛ растёт с температурой образца на 1–2 порядка, достигая максимума при температуре 500 °С. В то же время, интенсивность ФЛ SiV-центров падает до сравнимых с шумами значений уже при температуре 400 °С. Выходит, что полученный композит может быть применён в качестве высокотемпературного источника люминесценции. Более того, интенсивность ФЛ наночастиц EuF_3 сохранилась на высоком уровне (интенсивней ФЛ от SiV центров) даже после охлаждения образца до комнатной температуры. Таким образом, отжиг в атмосфере аргона способствовал созданию материала с интенсивной фотолюминесценцией.

5.1.5. Кинетика фотолюминесценции

Кинетику фотолюминесценции анализировали с помощью лабораторной системы с отсчётом фотонов по времени и прямым измерением фототока [282]. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным диодным лазером ($\lambda = 405 \text{ нм}$), генерирующим периодические, длиной 2,5 мс, прямоугольные импульсы с энергией импульса 100 мкДж при частоте повторения 20 Гц. Размытие прямоугольного импульса вблизи его краёв составляло не более 5 нс. Луч возбуждающего лазера фокусировался в пятно размером 0,3 мм на поверхности образца. ФЛ-излучение анализировалось с помощью решетчатого спектрографа с модулем фотоумножителя Хамамацу (H10330B). Верхние кривые на рис. 70 показывают тушение связанных с Eu пиков фотолюминесценции после отключения лазерного возбуждения.

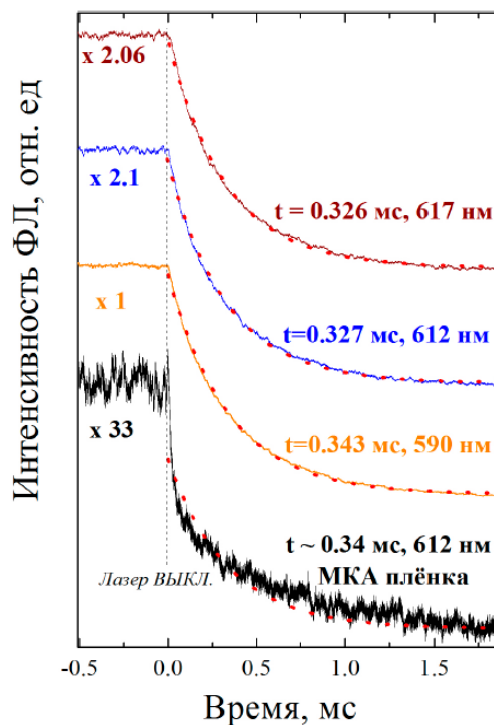


Рис. 70. Черным (x 33) - время затухания ФЛ пика 612 нм в композите алмаз-EuF₃. Синим (x 2.1) - время затухания ФЛ пика 612 нм исходных частиц. Красным (x 2.06) - время затухания ФЛ пика 617 нм исходных частиц. Рыжим (x 1) - время затухания ФЛ пика 590 нм исходных частиц. Точки соответствуют экспоненциальным кривым с соответствующим временем затухания.

Все кривые демонстрируют характерное для эмиссии связанной с Eu время затухания ФЛ [20]. Красные пунктирные линии на рис. 70 иллюстрируют соответствие экспериментальных данных экспоненциальным кривым, соответствующим характерному времени затухания 0,33-0,34 мс. Нижняя кривая на рис. 70 показывает затухание ФЛ в композите алмаз-EuF₃. Определенные в данной работе величины времени затухания люминесценции 0,326-0,34 мкс схожи с результатами [20] для частиц EuF₃, интегрированных в алмазные плёнки (0,325 мкс). Можно заметить, что нижняя кривая имеет форму аналогичную другим, за исключением $\sim 0,1$ мс сразу после импульса возбуждения. Повышенная скорость затухания ФЛ, наблюдаемая во временном интервале 0-0,1 мс после возбуждающего импульса, по-видимому, связана с вкладом фонового излучения, которое характеризуется значительно меньшим временем затухания. Остальная

часть кривой соответствует времени затухания 0,34 мс, что указывает на вклад связанной с европием эмиссии.

5.2. Синтез и оптические свойства композита алмаз-NaGdF₄:Eu

Использование β-NaGdF₄:Eu вместо фторида европия в алмазной матрице привело к увеличению отношения сигнал/шум в люминесценции. Разработанный композитный материал открывает возможность создания фото- и рентгеновских люминесцентных экранов нового поколения.

5.2.1. Синтез композита алмаз-NaGdF₄:Eu

В качестве исходных веществ использовали ацетаты гадолиния (4-водный) и европия (3-водный) марки «99.99» производства ООО «ЛАНХИТ», олеиновую кислоту марки ч. производства ВЕКТОН, 1-октадецен марки ч. производства ВЕКТОН, гидроксид натрия марки х.ч. производства Химмед, фторид аммония марки ч. производства ХИММЕД, метанол марки ос.ч. производства Химмед, хлороформ марки х.ч. производства Химмед, 96 % технический этанол.

Наночастицы NaGdF₄:Eu ($\frac{[Eu]}{[Eu]+[Na]+[Gd]} = 5 \text{ мол. \%}$) были синтезированы сольвотермальным способом в высококипящих жидкостях. В трехгорлую колбу объемом 250 мл с обратным холодильником помещали ацетаты гадолиния и европия, олеиновую кислоту и октадецен-1. Реакционную смесь нагревали до 130 °С в атмосфере аргона при перемешивании до полного растворения исходных реагентов, далее удаляли воду и уксусную кислоту в вакууме. Затем охлаждали реакционную смесь до комнатной температуры и добавляли к ней растворы NaOH и NH₄F в метаноле. Реакционную смесь нагревали до температуры 50–60 °С и выдерживали в течение одного часа, затем нагревали до 290 °С, выдерживали в течение 1.5 часов и охлаждали до комнатной температуры. Осадок наночастиц получали центрифугированием (Eppendorf 5804, 6500 об/мин, 5 минут). Полученные наночастицы трижды последовательно диспергировали в хлороформе, затем в спирте. Рентгенофазовый анализ был проведён на

дифрактометре Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Расчет параметров решётки проводили в программе Powder 2.0. На рис. 71 (а) представлена типичная рентгенограмма полученных порошков.

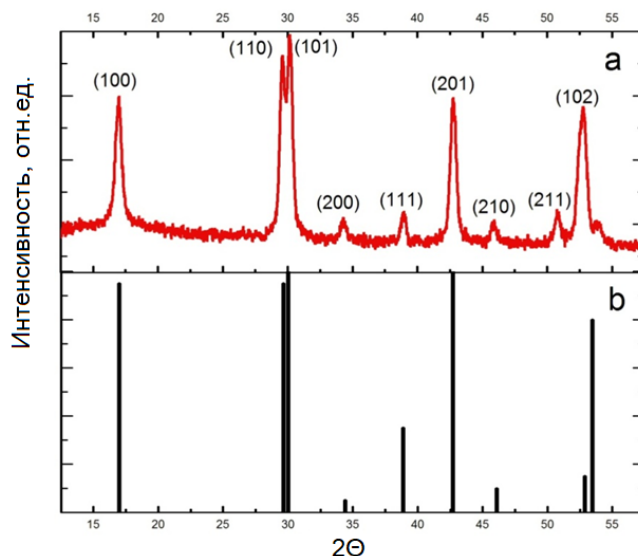


Рис. 71. Рентгенограммы: а – синтезированного порошка $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, над пиками указаны индексы Миллера; б - карта JCPDS № 27-0699 для $\beta\text{-NaGdF}_4$.

Данные рентгеновской дифракции сходятся с данными карты JCPDS № 27-0699 для $\beta\text{-NaGdF}_4$ (рис. 71 б). Дополнительных пиков не обнаружено, что свидетельствует о получении однофазного твёрдого раствора $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$. Низкая интенсивность рентгеновских пиков (выраженная на высоком уровне 30% фоновых шумов) и их большая ширина свидетельствуют о небольшом размере частиц. Были рассчитаны параметры решетки: $a = 6.040(2)$, $c = 3.596(2)$ Å, которые близки данным карточки JCPDS 27-0699 для низкотемпературной модификации $\beta\text{-NaGdF}_4$ ($a = 6.020$, $c = 3.601$ Å). Отклонение параметров решетки связано с образованием твёрдого раствора $\text{NaGd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{F}_4$. Кристаллический радиус гадолиния (1.193 Å) меньше, чем у европия (1.206 Å) [283], в связи с чем увеличение параметра решетки при легировании европием вполне естественно.

Морфология и размер частиц были оценены методами сканирующей (РЭМ, Hitachi SU 8000 и Merlin Zeiss, оснащённый спектрометром Aztec X-Max, (рис. 72 а,б) и просвечивающей (ПЭМ, Hitachi HT7700 Exalens, (рис. 72 в) электронной микроскопии.

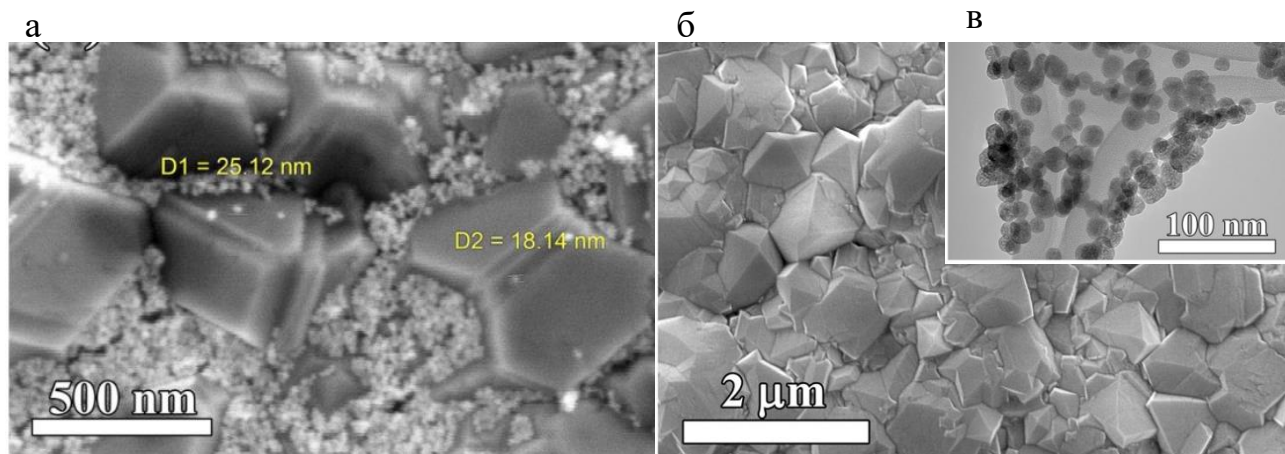


Рис. 72. Изображения РЭМ: (а) порошка $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, нанесённого на предварительно выращенную поликристаллическую алмазную плёнку и (б) верхней поверхности композита после повторного CVD синтеза алмаза.

(в) Изображение ПЭМ исходных частиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$.

Согласно ПЭМ частицы имеют цилиндрическую форму со средним размером 23 нм. Схема встраивания полученных частиц в алмазную матрицу представлена на рис. 73.

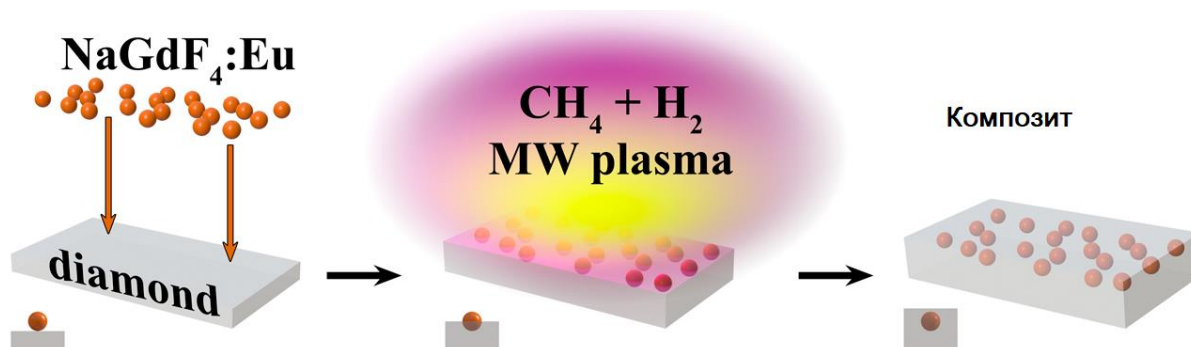


Рис. 73. Схема синтеза композита «алмаз- $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ ».

На первом этапе полученные частицы $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ были диспергированы посредством ультразвука в диметилсульфоксиде (DMSO) в течение 30 мин для получения суспензий с концентрацией 65 и 32 мг/мл. В качестве подложек для осаждения алмазных плёнок использовали полированные пластины монокристаллического кремния (100) размером $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$. До нанесения $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ подложки подвергали ультразвуковой обработке в суспензии

наноалмазного порошка (размер частиц 20 нм) в DMSO с концентрацией 0.2 мг/мл, в результате чего на поверхности подложки образовывался слой алмазных зародышей с плотностью более 10^{10} частиц/см². Затем производился синтез алмазных плёнок в СВЧ плазме в плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт), в газовой смеси CH₄/H₂ при общем расходе газа 500 станд. см³/мин, давлении в камере 55 Торр, и СВЧ мощности 3.4 кВт. Концентрация метана составляла 6 % от суммарного газового потока, температура подложек измерялась двухлучевым пирометром Micron M770 и поддерживалась на уровне 850 °С. Толщина всех синтезированных алмазных плёнок составляла 2 мкм.

На полученные алмазные плёнки наносили ранее приготовленные суспензии NaGdF₄:Eu с концентрацией 32 мг/мл в количестве 1, 2 и 3 капли по 0.10 мл (далее образцы обозначены как x1, x2 и x3 соответственно) с последовательной сушкой каждой капли при температуре 120 °С в течение 15 минут в печи. Также была изготовлена 1 плёнка с 1 каплей суспензии с концентрацией 65 мг/мл, образец обозначен номером 4. В результате на поверхности алмазных плёнок образовывался слой с различной концентрацией частиц NaGdF₄:Eu.

Фотография РЭМ (рис. 72 а) в стандартном режиме «вторичных электронов» показывает сплошную, хорошо ограниченную алмазную плёнку со средним размером зёрен 0,6 мкм. Алмазная плёнка покрыта однородным слоем наночастиц со скоплениями в углублениях рельефа вдоль границ зёрен. Встречаются одиночные частицы NaGdF₄:Eu размером 18-25 нм.

На втором этапе на каждый образец поверх слоя частиц NaGdF₄:Eu наносили суспензию наноалмазного порошка (размер частиц 50 нм, Tomei Diamond, Япония). Затем производили повторный плазмохимический синтез алмазных плёнок из СВЧ плазмы CH₄/H₂ в течение 2.5 часов. Температура подложек во время синтеза составляла 750 °С при давлении 45 Торр и мощности 2.75 кВт. Остальные параметры синтеза алмазных покрытий оставались без изменения. Скорость роста поликристаллического алмаза измерялась лазерной интерферометрией (см. раздел 2.2) и составила ~1.8 мкм/ч. В результате были получены композиты, состоящие из поликристаллического алмаза с внедрёнными наночастицами NaGdF₄:Eu.

Структура композитной плёнки после 2-го CVD роста показана на рис. 72 б. Средний размер алмазных зёрен увеличился до 1,2 мкм. Не наблюдается никаких дефектов от присутствия наночастиц NaGdF₄:Eu.

5.2.2. Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции снимались на спектрометре LABRAM HR-800 (см. раздел 2.4) как для дисперсий частиц NaGdF₄:Eu, нанесённых на подложки (рис. 74 б), так и для полученных композитных алмазных плёнок (рис. 74 а).

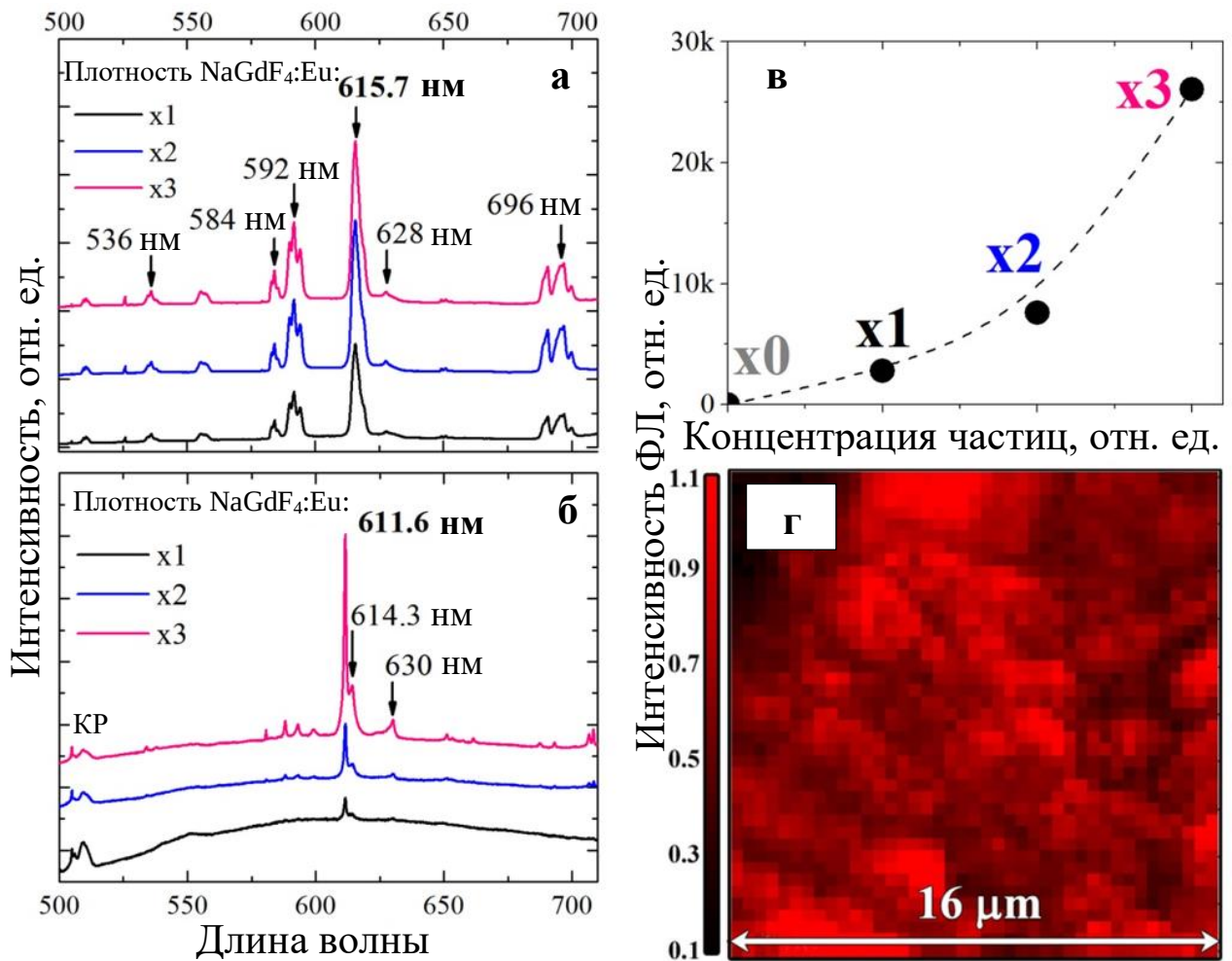


Рис. 74. Спектры ФЛ: (а) наночастиц NaGdF₄:Eu, нанесённых в различных концентрациях на алмазную подложку перед заращиванием; (б) наночастиц NaGdF₄:Eu, внедрённых в алмаз; (в) зависимость интегральной интенсивности ФЛ композита 611,7 нм от концентрации наночастиц NaGdF₄:Eu; (г) картирование интегральной ФЛ композита на длине волны 611,7 нм на участке 16x16 мкм (образец «x2», шаг 250 нм). T = 300 К, λ_{возб} = 473 нм.

Анализ спектров ФЛ наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ (рис. 74 а) выявил большинство известных для Eu полос люминесценции [284]. Спектр с наибольшей интенсивностью соответствует подложке с большей концентрацией частиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$. Наиболее интенсивные линии соответствуют электрическому дипольному переходу $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (615,7 нм), этот переход чувствителен к локальной среде иона европия, что приводит к изменению интенсивности ФЛ и расщеплению линий. Линия 591,7 нм соответствует магнито-дипольному переходу $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$. Спектры ФЛ композитных плёнок значительно отличаются от спектров наночастиц: наиболее интенсивной полосой люминесценции является сверхчувствительный к локальному окружению переход $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, что свидетельствует о снижении симметрии локального окружения ионов европия (рис. 74 б). Для наиболее интенсивно люминесцирующего образца наблюдается узкая ($\text{FWHM} = 2$ нм) линия на длине волны 611,6 нм и менее интенсивная линия 614,3 нм. В спектрах ФЛ композитов отсутствуют полосы люминесценции, соответствующие переходам $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$. Кроме того, в композите изменились положения отдельных линий в переходе $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$: наиболее интенсивная линия этого перехода сместилась с 615,7 до 611,6 нм, что также указывает на изменение структуры $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ во время выращивания алмазной плёнки.

Интенсивность ФЛ линии 611,6 нм после повторного осаждения алмазной плёнки возрастает с увеличением концентрации частиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, добавляемых на поверхность подложки, как показано на рис. 74 в. Таким образом, возможен контроль интенсивности ФЛ по общей плотности наночастиц. Отклонение зависимости от линейной может быть связано с неоднородностью расположения наночастиц на подложке (сигнал ФЛ измеряется локально в пределах области микронного масштаба). Чтобы частицы могли зарости алмазом, они и не должны образовывать полное покрытие поверхности, так как это ослабит эпитаксию алмаза. В качестве способа увеличения эмиссии наночастиц можно предложить нанесение ещё одного слоя композита.

Для образца с наиболее высокой интенсивностью ФЛ было выполнено пространственное картирование интегральной интенсивности ФЛ полосы 611,7 нм

на участке поверхности размером 16x16 мм с шагом 250 нм (рис. 74 г). Области с наибольшей ФЛ, отмеченные красными пикселями, соответствуют распределению наночастиц NaGdF₄:Eu по поверхности подложки. Картирование показало относительно равномерное латеральное распределение наночастиц по поверхности.

5.2.3. Рентгенолюминесценция

Спектры рентгенолюминесценции исходных порошков и композитов были получены с использованием излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом при напряжении 40 кВ и токе 35 мА. Регистрация сигнала осуществлялась миниспектрометром FSD-10.

В спектре рентгенолюминесценции исходного порошка (рис. 75 а) присутствуют полосы люминесценции, соответствующие переходам $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ (535, 556 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (583, 591 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616, 626 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (694 нм).

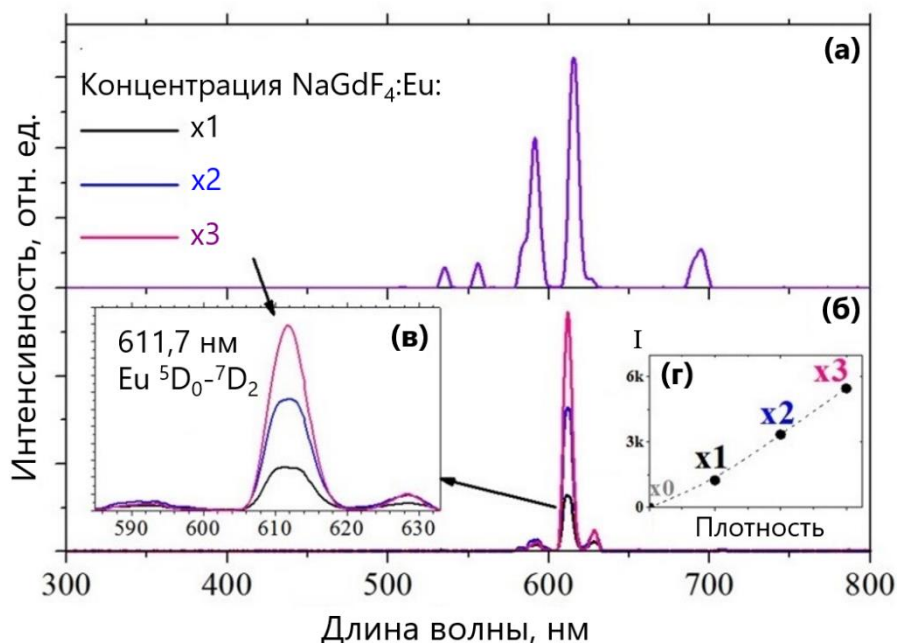


Рис. 75. Спектры рентгенолюминесценции при комнатной температуре:

(а) исходных частиц NaGdF₄:Eu; (б) композитных плёнок с различной концентрацией наночастиц; (в) алмазных композитов в узком диапазоне длин волн. (г) Интегральная интенсивность рентгенолюминесценции композитов в зависимости от концентрации встроенных наночастиц.

Присутствие переходов с 5D_1 обусловлено сравнительно низкой скоростью безызлучательной релаксации с 5D_1 на 5D_0 , что может быть связано с низкой энергией фононов в матрице NaGdF_4 .

Алмазная плёнка, не содержащая частиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, не показала значимого сигнала рентгенолюминесценции. На рис. 75 (б) представлены спектры рентгенолюминесценции композитных плёнок с различной концентрацией наночастиц. Спектры воспроизводимы, интенсивность люминесценции почти линейно зависит только от количества внедрённых наночастиц (рис. 75 г). Причём соотношение сигнал/шум в композитных плёнках выше, чем в предшествующих работах [20,182]. Таким образом, возможен синтез композитного материала с заданной интенсивностью рентгенолюминесценции: от низких интенсивностей для мощных лазеров на свободных электронах (чтобы сохранять энергию падающего рентгеновского луча) до высоких интенсивностей для чувствительных детекторов рентгеновского излучения.

Выводы к главе 5

Разработан новый и чрезвычайно гибкий метод получения композитов с механически прочной и химически инертной матрицей, одновременно обладающих превосходной теплопроводностью и прозрачностью алмаза, и люминесцентными характеристиками редкоземельных частиц. Изготовлены и охарактеризованы композитные материалы с наночастицами EuF_3 и $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, встроенными в микрокристаллические алмазные плёнки, обладающие яркой фото- и рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм.

Пространственное картирование интенсивности ФЛ показало высокую поверхностную плотность эмиттеров, что делает композиты «алмаз-РЗЭ» пригодными для УФ-и рентгеновского отображений высокого разрешения. Предполагается, что алмазная матрица с её высокой прозрачностью для рентгеновских лучей, чрезвычайно высокой теплопроводностью и радиационной стойкостью обеспечит устойчивость люминесцентных плёнок даже к мощным синхротронным источникам рентгеновского излучения.

Реализованный подход к изготовлению композитов «алмаз-РЗЭ» позволяет создавать материалы с настраиваемыми люминесцентными свойствами, такими как: длина волны излучения (за счет замены наночастиц), чувствительность и интенсивность рентгенолюминесценции (с помощью регулировки концентрации встраиваемых наночастиц, толщины, размеров композита или замены материала подложки).

Заключение

Методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме были синтезированы поли- и монокристаллические легированные кремнием и германием алмазные плёнки содержащие оптически активные центры, а также композиты на основе алмаза с включениями европия. Основные результаты:

1. Определены режимы синтеза (концентрация SiH_4/CH_4 , температура) легированных кремнием поликристаллических алмазных плёнок в СВЧ плазме, способствующие образованию оптически активных дефектов «кремний-вакансия» в алмазе с интенсивной узкополосной ФЛ на длине волны 738 нм.
2. В слабонапряжённых эпитаксиальных алмазных слоях, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси CH_4/H_2 с добавлением изотопно-обогащённого силана, получены ансамбли SiV-центров с рекордно узкими интегральными компонентами БФЛ в спектрах поглощения и определён изотопический сдвиг компонент БФЛ SiV.
3. В микрокристаллических алмазных плёнках, осаждённых в СВЧ плазме из газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ на подложки из нитрида алюминия, вольфрама и кремния обнаружены центры с ФЛ в полосе 720-722 нм, интенсивность свечения которых с повышением температуры осаждения растёт опережающим темпом по сравнению с интенсивностью ФЛ SiV и может стать сравнимой с ней.
4. Реализовано контролируемое легирование германием поли- и монокристаллических алмазных плёнок. Получены центры окраски GeV с яркой ФЛ на длине волны 602 нм. Найдены условия легирования ($\text{GeH}_4/\text{CH}_4 \approx 10\%$) в

диапазоне концентраций 0-36%, которые максимизируют излучение GeV-центров. Осуществлён одновременный рост кристаллитов германия и алмаза.

5. Разработан метод получения новых рентгенолюминесцентных алмазных композитов, заключающийся во внедрении наночастиц фторидов редкоземельных элементов в поликристаллические алмазные плёнки непосредственно в процессе плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы. Изготовлены и охарактеризованы композитные материалы с наночастицами EuF_3 и $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$, внедрёнными в микрокристаллические алмазные плёнки, обладающие яркой фото- и рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм. Установлена концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от количества нанесённых частиц. Впервые показана возможность применения люминесцентного композита алмаз-РЗЭ в качестве люминесцентных рентгеновских экранов.

В заключение автор выражает особую благодарность Седову Вадиму Станиславовичу за помощь и научное руководство на протяжении всего обучения в аспирантуре; руководителю ЦЕНИ ИОФ РАН академику Конову В. И., заведующему Лабораторией алмазных материалов ИОФ РАН Ральченко В. Г., Акимову А. В., Ашкинази Е. Е., Батыгову С. Х., Болдыреву К. Н., Большакову А. П., Большедворскому С. В., Бушуеву Е. В., Воронову В. В., Журавлёву К. П., Иванову В. К., Кривобоку В. С., Кудрявцеву О. С., Кузнецову С. В., Маяковой М. Н., Николаеву С. Н., Переверзеву В. Г., Поклонской О. Н., Поповичу А. Ф., Пройдаковой В. Ю., Романишкину И. Д., Рубинас О. Р., Савину С. С., Совыку Д. Н., Трофимову Н. С., Фёдорову П. П., Хмельницкому Р. А., Хомичу А. А., Хомичу А. В., Япыринцеву А. Д. за помощь в работе и обсуждение результатов; Мартьяновой А. А. за поддержку на всех этапах работы.

Список сокращений и условных обозначений

- CVD (англ. Chemical Vapor Deposition) – химическое осаждение из газовой фазы
- EDX (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy) – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (элементный анализ)
- FWHM (англ. Full Width at Half Maximum) – полная ширина на уровне половинной амплитуды (разница между максимальным и минимальным значениями аргумента функции, взятыми на уровне равном половине её максимального значения)
- GeV (англ. Germanium-Vacancy) – центр окраски «германий-вакансия» в алмазе
- HPHT (англ. High Pressure High Temperature) – метод высоких давлений и высоких температур
- NV (англ. Nitrogen-Vacancy) – центр окраски «азот-вакансия» в алмазе
- SiV (англ. Silicon-Vacancy) – центр окраски «кремний-вакансия» в алмазе
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- БФЛ – бесфононная линия
- ГЦК – гранецентрированная кубическая
- ИК – инфракрасный
- К.Т. – комнатная температура
- КР (англ. Raman spectroscopy) – спектроскопия комбинационного рассеяния света
- КТР – коэффициент теплового расширения
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- РЛ – рентгенолюминесценция
- РЭМ (англ. SEM – scanning electron microscope) – растровый электронный микроскоп
- СВЧ – сверхвысокочастотное излучение
- УФ – ультрафиолетовый
- ФИП – фокусированный ионный пучок
- ФЛ – фотолюминесценция

Список литературы

1. Vlasov I.I. et al. Nanodiamond photoemitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects //Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – №. 7. – P. 808-812.
2. Praver S., Aharonovich I. (ed.). Quantum information processing with diamond: Principles and applications. – Elsevier, 2014.
3. Aharonovich I., Neu E. Diamond nanophotonics //Advanced Optical Materials. – 2014. – V. 2. – №. 10. – P. 911-928.
4. Pezzagna S. et al. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks //New Journal of Physics. – 2011. – V. 13. – №. 3. – P. 035024.
5. Neu E. et al. Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films //Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – №. 24. – P. 243107.
6. Хомич А. А. и др. Определение предела растворимости азота в синтезированных из газовой фазы монокристаллах алмаза методами оптической спектроскопии //Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82. – №. 2. – С. 248-253.
7. Neu E. et al. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium //New Journal of Physics. – 2011. – V. 13. – №. 2. – P. 025012.
8. Iwasaki T. et al. Germanium-vacancy single color centers in diamond //Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 12882.
9. Palyanov Y. N. et al. Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond //Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 14789.
10. Ralchenko V. G. et al. Observation of the Ge-vacancy color center in microcrystalline diamond films //Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2015. – V. 42. – №. 6. – P. 165-168.
11. Rogers L. J. et al. Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state //Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 4739.
12. Sipahigil A. et al. Indistinguishable photons from separated silicon-vacancy centers in diamond //Physical review letters. – 2014. – V. 113. – №. 11. – P. 113602.
13. Evans R. E. et al. Narrow-linewidth homogeneous optical emitters in diamond nanostructures via silicon ion implantation //Physical Review Applied. – 2016. – V. 5. – №. 4. – P. 044010.
14. Hui Y. Y., Cheng C. L., Chang H. C. Nanodiamonds for optical bioimaging //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43. – №. 37. – P. 374021.
15. Collins A. T., Kamo M., Sato Y. A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition //Journal of Materials Research. – 1990. – V. 5. – №. 11. – P. 2507-2514.
16. Cui Y. et al. Si-doped diamond films prepared by chemical vapour deposition //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – V. 23. – №. 10. – P. 2962-2970.
17. Musale D. V., Sainkar S. R., Kshirsagar S. T. Raman, photoluminescence and morphological studies of Si-and N-doped diamond films grown on Si (100) substrate

- by hot-filament chemical vapor deposition technique //Diamond and related materials. – 2002. – V. 11. – №. 1. – P. 75-86.
18. Yang B. et al. Fabrication of silicon-vacancy color centers in diamond films: tetramethylsilane as a new dopant source //CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – №. 8. – P. 1158-1167.
 19. Ekimov E. A. et al. Anharmonicity effects in impurity-vacancy centers in diamond revealed by isotopic shifts and optical measurements //Physical Review B. – 2017. – V. 95. – №. 9. – P. 094113.
 20. Magyar A. et al. Synthesis of luminescent europium defects in diamond //Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 3523.
 21. Maze J. R. et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond //Nature. – 2008. – V. 455. – №. 7213. – P. 644.
 22. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Физматлит //Москва. – 1963.
 23. Всё о геологии [Электронный ресурс]. URL: http://geo.web.ru/druza/m-diamond_0.htm (дата обращения: 08.07.2016).
 24. Balmer R. S. et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – №. 36. – P. 364221.
 25. Aharonovich I., Greentree A. D., Prawer S. Diamond photonics //Nature Photonics. – 2011. – V. 5. – №. 7. – P. 397.
 26. Хмельницкий Р. А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера //Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. – №. 2. – С. 143-159.
 27. Сергейчев К. Ф. и др. Газофазный плазмохимический синтез поликристаллического алмазного покрытия рабочей поверхности твердосплавных режущих инструментов в плазме факельного СВЧ-разряда (обзор) //Успехи прикладной физики. – 2014. – Т. 2. – №. 5. – С. 453-475.
 28. Railkar T. A. et al. A critical review of chemical vapor-deposited (CVD) diamond for electronic applications //Critical reviews in solid state and materials sciences. – 2000. – V. 25. – №. 3. – P. 163-277.
 29. Ekimov E. A. et al. Superconductivity in diamond //nature. – 2004. – V. 428. – №. 6982. – P. 542.
 30. Гибридизация орбиталей - Wikiwand [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/?oldid=97965753> (дата обращения: 01.06.2018).
 31. Наночастицы, наносистемы и их применение [Электронный ресурс]. URL: <http://docplayer.ru/47061087-Nanochasticity-nanosistemy-i-ih-primenenie-chast-ii.html> (дата обращения: 01.06.2018).
 32. Almeida F. A. et al. Machining behaviour of silicon nitride tools coated with micro-, submicro-and nanometric HFCVD diamond crystallite sizes //Diamond and related materials. – 2006. – V. 15. – №. 11-12. – P. 2029-2034.
 33. Polini R., Barletta M., Cristofanilli G. Wear resistance of nano-and micro-crystalline diamond coatings onto WC–Co with Cr/CrN interlayers //Thin Solid Films. – 2010. – V. 519. – №. 5. – P. 1629-1635.
 34. Raghuveer M. S. et al. Improved CVD diamond coatings on WC–Co tool substrates //Wear. – 2002. – V. 253. – №. 11-12. – P. 1194-1206.

35. Deuerler F. et al. Wear mechanisms of diamond-coated tools //Surface and coatings technology. – 2001. – V. 142. – P. 674-680.
36. Koizumi S. et al. Physics and applications of CVD diamond. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – V. 374.
37. Riedrich-Möller J. et al. One-and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond //Nature nanotechnology. – 2012. – V. 7. – №. 1. – P. 69.
38. Visualizing Signals Moving in Cells | Science [Электронный ресурс]. URL: <http://science.sciencemag.org/content/300/5616/96> (дата обращения: 05.06.2018).
39. Medintz I. L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing //Nature materials. – 2005. – V. 4. – №. 6. – P. 435.
40. Hardman R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors //Environmental health perspectives. – 2005. – V. 114. – №. 2. – P. 165-172.
41. Yu S. J. et al. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – №. 50. – P. 17604-17605.
42. Liu K. K. et al. Biocompatible and detectable carboxylated nanodiamond on human cell //Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – №. 32. – P. 325102.
43. Schrand A. M. et al. Are diamond nanoparticles cytotoxic? //The journal of physical chemistry B. – 2007. – V. 111. – №. 1. – P. 2-7.
44. Schrand A. M. et al. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds //Diamond and Related Materials. – 2007. – V. 16. – №. 12. – P. 2118-2123.
45. Vial S. et al. Peptide-grafted nanodiamonds: preparation, cytotoxicity and uptake in cells //ChemBioChem. – 2008. – V. 9. – №. 13. – P. 2113-2119.
46. Liu K. K. et al. Long-term effect and distribution of endocytic diamond nanoparticles in cell division and differentiation //Biomaterials. – 2009. – V. 30. – P. 4249-4259.
47. Vijayanthimala V. et al. The biocompatibility of fluorescent nanodiamonds and their mechanism of cellular uptake //Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – №. 42. – P. 425103.
48. Krüger A. et al. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications //Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V. 16. – №. 24. – P. 2322-2328.
49. Lam R., Ho D. Nanodiamonds as vehicles for systemic and localized drug delivery //Expert opinion on drug delivery. – 2009. – V. 6. – №. 9. – P. 883-895.
50. Huang H. et al. Nanodiamond-mediated delivery of therapeutics via particle and thin film architectures //Nanodiamonds. – Springer, Boston, MA, 2010. – P. 151-174.
51. Vijayanthimala V., Chang H. C. Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications. – 2009.
52. Chang H. C. Development and use of fluorescent nanodiamonds as cellular markers //Nanodiamonds. – Springer, Boston, MA, 2010. – P. 127-150.
53. Barnard A. S. Diamond standard in diagnostics: nanodiamond biolabels make their mark //Analyst. – 2009. – V. 134. – №. 9. – P. 1751-1764.

54. Han K. Y. et al. Three-dimensional stimulated emission depletion microscopy of nitrogen-vacancy centers in diamond using continuous-wave light //Nano letters. – 2009. – V. 9. – №. 9. – P. 3323-3329.
55. Taylor A. C. et al. Surface functionalisation of nanodiamonds for human neural stem cell adhesion and proliferation //Scientific reports. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 7307.
56. Gordon Davies I. Properties and growth of diamond //INSPEC publication, Institution of Electrical Engineers. – 1994.
57. Vlasov I. I. et al. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds //Nature nanotechnology. – 2014. – V. 9. – №. 1. – P. 54.
58. Gruber A. et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers //Science. – 1997. – V. 276. – №. 5321. – P. 2012-2014.
59. Neumann P. et al. Multipartite entanglement among single spins in diamond //science. – 2008. – V. 320. – №. 5881. – P. 1326-1329.
60. Smith D. C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics //Nature. – 1984. – V. 310. – №. 5979. – P. 641.
61. Lewis R. S., Anders E., Draine B. T. Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites //Nature. – 1989. – V. 339. – №. 6220. – P. 117.
62. Daulton T. L. et al. Genesis of presolar diamonds: Comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – №. 23. – P. 4853-4872.
63. Shiryaev A. A. et al. Spectroscopic study of impurities and associated defects in nanodiamonds from Efremovka (CV3) and Orgueil (CI) meteorites //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – V. 75. – №. 11. – P. 3155-3165.
64. CVD алмаз и алмазная электроника :: ВШОПФ ННГУ [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vshopf.unn.ru/about/sciencework/cvd.php> (дата обращения: 22.01.2019).
65. Как выращивают крупнейшие в мире алмазы: сделано в России [Электронный ресурс] // Popmech.ru. URL: <https://www.popmech.ru/technologies/237923-kak-vyrashchivayut-krupneyshie-v-mire-almazы-sdelano-v-rossii/> (дата обращения: 31.01.2019).
66. Алмазное сырье | New Diamond Technology [Электронный ресурс]. URL: http://ndtcompany.com/ru/products/rough_diamonds_rus/ (дата обращения: 31.01.2019).
67. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение //Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 375-397.
68. Khachatryan A. K. et al. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation //Diamond and Related Materials. – 2008. – V. 17. – №. 6. – P. 931-936.
69. Brennen C. E. Cavitation and bubble dynamics. – Cambridge University Press, 2014.
70. Ando Y. et al. Enlargement of the diamond deposition area in combustion flame method by traversing substrate //Thin Solid Films. – 2004. – V. 457. – №. 1. – P. 217-223.
71. Eaton-Magaña S., D’Haenens-Johansson U. F. S. Recent advances in CVD synthetic diamond quality //Gems & Gemology. – 2012. – V. 48. – №. 2. – P. 124-127.
72. Smolin A. A. et al. Optical monitoring of nucleation and growth of diamond films //Applied physics letters. – 1993. – V. 62. – №. 26. – P. 3449-3451.

73. Shenderova O., Hens S., McGuire G. Seeding slurries based on detonation nanodiamond in DMSO //Diamond and Related Materials. – 2010. – V. 19. – №. 2-3. – P. 260-267.
74. Pehrsson P. E., Celii F. G., Butler J. E. Chemical mechanisms of diamond CVD //Diamond Films and Coatings. – 1993. – P. 68-146.
75. Das D., Singh R. N. A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films //International Materials Reviews. – 2007. – V. 52. – №. 1. – P. 29-64.
76. Liu H., Dandy D. S. Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages. – Elsevier, 1996.
77. Ralchenko V. et al. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties //Diamond and Related Materials. – 2007. – V. 16. – №. 12. – P. 2067-2073.
78. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы. Применение в электронике //Электроника: Наука, технология, бизнес. – 2007. – №. 4. – С. 58-67.
79. Widmann C. J. et al. Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond //Diamond and Related Materials. – 2016. – V. 64. – P. 1-7.
80. Hemley R. J. et al. Production of large, high purity single crystal CVD diamond : пат. 9023307 США. – 2015.
81. Goodwin D. G., Butler J. E. Theory of diamond chemical vapor deposition //Handbook of industrial diamonds and diamond films. – 1997. – P. 527-581.
82. Bushuev E. V. et al. Express in situ measurement of epitaxial CVD diamond film growth kinetics //Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 72. – P. 61-70.
83. Ashfold M. N. R. et al. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods //Chemical Society Reviews. – 1994. – V. 23. – №. 1. – P. 21-30.
84. May P. W. Diamond thin films: a 21st-century material //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2000. – V. 358. – №. 1766. – P. 473-495.
85. Грицына В. И. и др. Получение высококачественных алмазных покрытий методами активированного газофазного осаждения //Физическая инженерия поверхности. – 2013.
86. Condias conductive diamond products [Электронный ресурс]. URL: <https://condias.de/products/diachem/?lang=en> (дата обращения: 08.07.2016).
87. Bachmann P. K., Leers D., Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition //Diamond and related materials. – 1991. – V. 1. – №. 1. – P. 1-12.
88. Prijaya N. A., Angus J. C., Bachmann P. K. Thermochemical computation of the diamond deposition domain //Diamond and Related Materials. – 1994. – V. 3. – №. 1-2. – P. 129-136.
89. Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Alexenko A. E. Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD //Brazilian Journal of Physics. – 2000. – V. 30. – №. 3. – P. 471-481.
90. Tendero C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2006. – V. 61. – №. 1. – P. 2-30.

91. May P. W., Smith J. A., Mankelevich Y. A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures //Diamond and related materials. – 2006. – V. 15. – №. 2-3. – P. 345-352.
92. Chattopadhyay A., Sarangi S. K., Chattopadhyay A. K. Effect of negative dc substrate bias on morphology and adhesion of diamond coating synthesised on carbide turning tools by modified HFCVD method //Applied Surface Science. – 2008. – V. 255. – №. 5. – P. 1661-1671.
93. Rakha S. A. et al. Effects of N₂ addition on nanocrystalline diamond films by HFCVD in Ar/CH₄ gas mixture //Current Applied Physics. – 2010. – V. 10. – №. 1. – P. 171-175.
94. Fuentes-Fernandez E. M. A. et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications //Thin Solid Films. – 2016. – V. 603. – P. 62-68.
95. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes //Diamond and related materials. – 2011. – V. 20. – №. 9. – P. 1287-1301.
96. Gäbler J., Pleger S. Precision and micro CVD diamond-coated grinding tools //International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2010. – V. 50. – №. 4. – P. 420-424.
97. Regel L. L., Wilcox W. R. Diamond film deposition by chemical vapor transport //Acta Astronautica. – 2001. – V. 48. – №. 2-3. – P. 129-144.
98. Shin S. D., Hwang N. M., Kim D. Y. High rate of diamond deposition through graphite etching in a hot filament CVD reactor //Diamond and related materials. – 2002. – V. 11. – №. 7. – P. 1337-1343.
99. Matsui Y., Yabe H., Hirose Y. The growth mechanism of diamond crystals in acetylene flames //Japanese journal of applied physics. – 1990. – V. 29. – №. 8R. – P. 1552.
100. Matthes K. J., Schneider W. (ed.). Schweißtechnik: Schweißen von metallischen Konstruktionswerkstoffen. – Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2016.
101. Tzeng Y. et al. Multiple flame deposition of diamond films //Applied physics letters. – 1991. – V. 58. – №. 23. – P. 2645-2647.
102. Murayama M., Kojima S., Uchida K. Uniform deposition of diamond films using a flat flame stabilized in the stagnation-point flow //Journal of applied physics. – 1991. – V. 69. – №. 11. – P. 7924-7926.
103. Kim J. S., Cappelli M. A. Diamond film synthesis in low pressure premixed flames of different fuel types //Surface and Coatings Technology. – 1995. – V. 76. – P. 791-796.
104. Ando Y., Tobe S., Tahara H. Diamond deposition on Mo with thermal stress buffer layer coated mild steel substrate by combustion flame CVD //Vacuum. – 2008. – V. 83. – №. 1. – P. 102-106.
105. Donnet J. B. et al. Synthesis of large single crystal diamond using combustion-flame method //Carbon. – 2006. – V. 44. – №. 2. – P. 374-380.
106. Schmitt M., Paulmier D. Tribological behaviour of diamond coatings sliding against Al alloys //Tribology international. – 2004. – V. 37. – №. 4. – P. 317-325.

107. Suzuki K., Sawabe A., Inuzuka T. Growth of diamond thin films by DC plasma chemical vapor deposition and characteristics of the plasma //Japanese journal of applied physics. – 1990. – V. 29. – №. 1R. – P. 153.
108. Ohtake N., Yoshikawa M. Diamond film preparation by arc discharge plasma jet chemical vapor deposition in the methane atmosphere //Journal of the Electrochemical Society. – 1990. – V. 137. – №. 2. – P. 717-722.
109. Kurihara K. et al. High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 1988. – V. 52. – №. 6. – P. 437-438.
110. Berthou H. et al. Morphology and Raman spectra of diamond films grown with a plasma torch //Diamond and related materials. – 1999. – V. 8. – №. 2-5. – P. 636-639.
111. Bárdoš L. et al. Diamond deposition in a microwave electrode discharge at reduced pressures //Diamond and Related Materials. – 1997. – V. 6. – №. 2-4. – P. 224-229.
112. Silva F. et al. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition //Journal of physics: condensed matter. – 2009. – V. 21. – №. 36. – P. 364202.
113. Donnelly K. et al. Diamond deposition using a novel microwave applicator //Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 124. – №. 2-3. – P. 248-252.
114. Timmermans E. Atomic and molecular excitation processes in microwave induced plasmas: a spectroscopic study. – Eindhoven University of Technology, 1999.
115. Vollertsen F., Partes K., Schubnov A. Thin nanocrystalline diamond films deposited by LaPlas-CVD at atmospheric pressure //Production Engineering. – 2010. – V. 4. – №. 1. – P. 9-14.
116. Mistry P. et al. New rapid diamond synthesis technique; using multiplexed pulsed lasers in laboratory ambients //Materials Research Innovations. – 1997. – V. 1. – №. 3. – P. 149-156.
117. Metaxas A. C., Meredith R. J. Industrial microwave heating. – IET, 1983. – №. 4.
118. Rosenkranz B., Bettmer J. Microwave-induced plasma–optical emission spectrometry–fundamental aspects and applications in metal speciation analysis //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2000. – V. 19. – №. 2-3. – P. 138-156.
119. Morgan C. G. Laser-induced breakdown of gases //Reports on Progress in Physics. – 1975. – V. 38. – №. 5. – P. 621.
120. Seely J. F., Harris E. G. Heating of a plasma by multiphoton inverse bremsstrahlung //Physical Review A. – 1973. – V. 7. – №. 3. – P. 1064.
121. Denysenko I. B. et al. Inductively coupled Ar/CH₄/H₂ plasmas for low-temperature deposition of ordered carbon nanostructures //Journal of applied physics. – 2004. – V. 95. – №. 5. – P. 2713-2724.
122. Berghaus J. O., Meunier J. L., Gitzhofer F. Diamond coatings for tool shafts by induction plasma deposition //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1998. – V. 16. – №. 3. – P. 201-205.
123. Moisan M. et al. An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design //Plasma Sources Science and Technology. – 1994. – V. 3. – №. 4. – P. 584.

124. Jonkers J. et al. On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the “torche à injection axiale” // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1996. – V. 51. – №. 11. – P. 1385-1392.
125. Jost C. M. Untersuchung optisch-feldionisierter Wasserstoff-und Deuteriumplasmen mittels Thomson-gestreuten Laserlichts : diss. – Imu, 2001.
126. Metev S. et al. Laser-induced chemical micro-treatment and synthesis of materials // *Riken Review*. – 2003. – P. 47-52.
127. Kamo M. et al. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma // *Journal of Crystal Growth*. – 1983. – V. 62. – №. 3. – P. 642-644.
128. McConnell M. L. et al. High pressure diamond and diamond-like carbon deposition using a microwave CAP reactor // *Diamond and related materials*. – 2002. – V. 11. – №. 3-6. – P. 1036-1040.
129. Pleuler E. et al. The CAP-reactor, a novel microwave CVD system for diamond deposition // *Diamond and related materials*. – 2002. – V. 11. – №. 3-6. – P. 467-471.
130. Tan W., Grotjohn T. A. Modelling the electromagnetic field and plasma discharge in a microwave plasma diamond deposition reactor // *Diamond and related materials*. – 1995. – V. 4. – №. 9. – P. 1145-1154.
131. McLellan C. A. et al. Patterned formation of highly coherent nitrogen-vacancy centers using a focused electron irradiation technique // *Nano letters*. – 2016. – V. 16. – №. 4. – P. 2450-2454.
132. Mita Y., Nisida Y., Okada M. Formation of the nitrogen aggregates in annealed diamond by neutron irradiation // *AIP Advances*. – 2018. – V. 8. – №. 2. – P. 025106.
133. Kononenko V. V. et al. Correlation between surface etching and NV centre generation in laser-irradiated diamond // *Applied Physics A*. – 2018. – V. 124. – №. 3. – P. 226.
134. Aharonovich I., Englund D., Toth M. Solid-state single-photon emitters // *Nature Photonics*. – 2016. – V. 10. – №. 10. – P. 631.
135. Chen Y. C. et al. Laser writing of coherent colour centres in diamond // *Nature Photonics*. – 2017. – V. 11. – №. 2. – P. 77.
136. Zhang J. L. et al. Strongly cavity-enhanced spontaneous emission from silicon-vacancy centers in diamond // *Nano letters*. – 2018. – V. 18. – №. 2. – P. 1360-1365.
137. Atatüre M. et al. Material platforms for spin-based photonic quantum technologies // *Nature Reviews Materials*. – 2018. – V. 3. – №. 5. – P. 38.
138. Morita M. et al. Controlled synthesis of gold nanoparticles on fluorescent nanodiamond via electron-beam-induced reduction method for dual-modal optical and electron bioimaging // *ACS Applied Nano Materials*. – 2017. – V. 1. – №. 1. – P. 355-363.
139. Wąsowicz M. et al. Haemocompatibility of modified nanodiamonds // *Materials*. – 2017. – V. 10. – №. 4. – P. 352.
140. Arai K. et al. Fourier magnetic imaging with nanoscale resolution and compressed sensing speed-up using electronic spins in diamond // *Nature nanotechnology*. – 2015. – V. 10. – №. 10. – P. 859.
141. Shields B. J. et al. Efficient readout of a single spin state in diamond via spin-to-charge conversion // *Physical review letters*. – 2015. – V. 114. – №. 13. – P. 136402.

142. Barry J. F. et al. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2016. – V. 113. – №. 49. – P. 14133-14138.
143. Schirhagl R. et al. Nitrogen-vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and biology //Annual review of physical chemistry. – 2014. – V. 65. – P. 83-105.
144. Balasubramanian G. et al. Nitrogen-vacancy color center in diamond—emerging nanoscale applications in bioimaging and biosensing //Current opinion in chemical biology. – 2014. – V. 20. – P. 69-77.
145. Ekimov E. A. et al. Photoluminescence excitation study of split-vacancy centers in diamond //Physical Review B. – 2018. – V. 97. – №. 4. – P. 045206.
146. Hepp C. et al. Electronic structure of the silicon vacancy color center in diamond //Physical Review Letters. – 2014. – V. 112. – №. 3. – P. 036405.
147. Castelletto S., Edmonds A. 680-890nm spectral range of nickel-nitrogen and nickel-silicon complex single centres in diamond //Quantum Communications and Quantum Imaging X. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – V. 8518. – P. 85180R.
148. Thiering G., Londero E., Gali A. Single nickel-related defects in molecular-sized nanodiamonds for multicolor bioimaging: an ab initio study //Nanoscale. – 2014. – V. 6. – №. 20. – P. 12018-12025.
149. Aharonovich I., Praver S. Fabrication strategies for diamond based ultra bright single photon sources //Diamond and Related Materials. – 2010. – V. 19. – №. 7-9. – P. 729-733.
150. Zaitsev A. M. Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond //Physical Review B. – 2000. – V. 61. – №. 19. – P. 12909.
151. Sedov V. S. et al. Diamond-EuF₃ nanocomposites with bright orange photoluminescence //Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 72. – P. 47-52.
152. Iwasaki T. et al. Tin-vacancy quantum emitters in diamond //Physical review letters. – 2017. – V. 119. – №. 25. – P. 253601.
153. Czelej K. et al. Titanium-related color centers in diamond: a density functional theory prediction //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6. – №. 19. – P. 5261-5268.
154. Burns R. C. et al. Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds //Journal of Crystal Growth. – 1990. – V. 104. – №. 2. – P. 257-279.
155. Goss J. P. et al. The twelve-line 1.682 eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex //Physical review letters. – 1996. – V. 77. – №. 14. – P. 3041.
156. Rogers L. J. et al. Electronic structure of the negatively charged silicon-vacancy center in diamond //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 23. – P. 235101.
157. Arend C. et al. Photoluminescence excitation and spectral hole burning spectroscopy of silicon vacancy centers in diamond //Physical Review B. – 2016. – V. 94. – №. 4. – P. 045203.
158. Collins A. T. et al. The annealing of radiation damage in De Beers colourless CVD diamond //Diamond and Related Materials. – 1994. – V. 3. – №. 4-6. – P. 932-935.

159. Pan L. S., Kania D. R. (ed.). *Diamond: electronic properties and applications*. – Springer Science & Business Media, 2013.
160. Sukachev D. D. et al. Silicon-vacancy spin qubit in diamond: a quantum memory exceeding 10 ms with single-shot state readout // *Physical review letters*. – 2017. – V. 119. – №. 22. – P. 223602.
161. Sohn Y. I. et al. Engineering a diamond spin-qubit with a nano-electro-mechanical system // *preprint*. – 2017.
162. Sohn Y. I. et al. Controlling the coherence of a diamond spin qubit through its strain environment // *Nature communications*. – 2018. – V. 9. – №. 1. – P. 2012.
163. Тучин В. В. Оптика биологических тканей // *Методы рассеяния света в медицинской диагностике*. – 2013. – Т. 2.
164. Merson T. D. et al. Nanodiamonds with silicon vacancy defects for nontoxic photostable fluorescent labeling of neural precursor cells // *Optics letters*. – 2013. – V. 38. – №. 20. – P. 4170-4173.
165. Grudinkin S. A. et al. Luminescent isolated diamond particles with controllably embedded silicon-vacancy colour centres // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – V. 45. – №. 6. – P. 062001.
166. Higbie J. M. et al. Multiphoton-excited fluorescence of silicon-vacancy color centers in diamond // *Physical Review Applied*. – 2017. – V. 7. – №. 5. – P. 054010.
167. Szunerits S., Nebel C. E., Hamers R. J. Surface functionalization and biological applications of CVD diamond // *MRS Bulletin*. – 2014. – V. 39. – №. 6. – P. 517-524.
168. Yang N. *Novel Aspects of Diamond From Growth to Applications Preface*. – 2015.
169. Wang L. et al. Tribological properties and cutting performance of boron and silicon doped diamond films on Co-cemented tungsten carbide inserts // *Diamond and Related Materials*. – 2013. – V. 33. – P. 54-62.
170. Silva F. J. G. et al. Tribological behaviour of CVD diamond films on steel substrates // *Wear*. – 2003. – V. 255. – №. 7-12. – P. 846-853.
171. Uhlmann E., Sammler F. CVD coated diamond tools for the machining of lightweight materials // *Advanced Materials Research*. – Trans Tech Publications, 2014. – V. 907. – P. 63-73.
172. Goss J. P. et al. Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – №. 3. – P. 035214.
173. Ekimov E. A. et al. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures // *JETP letters*. – 2015. – V. 102. – №. 11. – P. 701-706.
174. Palyanov Y. N. et al. High-pressure synthesis and characterization of Ge-doped single crystal diamond // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16. – №. 6. – P. 3510-3518.
175. Nadolinny V. et al. EPR study of Si-and Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mg-based solvent-catalysts // *physica status solidi (a)*. – 2016. – V. 213. – №. 10. – P. 2623-2628.
176. Komarovskikh A. et al. A DFT calculation of EPR parameters of a germanium-vacancy defect in diamond // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – V. 76. – P. 86-89.

177. Häußler S. et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV– and GeV– color center in diamond // *New Journal of Physics*. – 2017. – V. 19. – №. 6. – P. 063036.
178. Bhaskar M. K. et al. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide // *Physical review letters*. – 2017. – V. 118. – №. 22. – P. 223603.
179. Fan J. W. et al. Germanium-vacancy color center in diamond as a temperature sensor // *ACS Photonics*. – 2018. – V. 5. – №. 3. – P. 765-770.
180. Golmohammadi H. et al. Nanocellulose in sensing and biosensing // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – №. 13. – P. 5426-5446.
181. Fedorov P. P. et al. Preparation and properties of methylcellulose/nanocellulose/CaF₂: Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualizers // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – V. 202. – P. 9-18.
182. Miao M. et al. Fast fabrication of transparent and multi-luminescent TEMPO-oxidized nanofibrillated cellulose nanopaper functionalized with lanthanide complexes // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – №. 11. – P. 2511-2517.
183. Riedrich-Möller J. et al. Deterministic coupling of a single silicon-vacancy color center to a photonic crystal cavity in diamond // *Nano letters*. – 2014. – V. 14. – №. 9. – P. 5281-5287.
184. Li L. et al. Efficient photon collection from a nitrogen vacancy center in a circular bullseye grating // *Nano letters*. – 2015. – V. 15. – №. 3. – P. 1493-1497.
185. Bokarev A. N., Plastun I. L. Possibility of drug delivery due to hydrogen bonds formation in nanodiamonds and doxorubicin: molecular modeling // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2018. – V. 9. – №. 3. – P. 370-377.
186. Kudo T. et al. Synchrotron radiation x-ray beam profile monitor using chemical vapor deposition diamond film // *Review of scientific instruments*. – 2006. – V. 77. – №. 12. – P. 123105.
187. Degenhardt M. et al. CVD diamond screens for photon beam imaging at PETRA III // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2013. – V. 425. – №. 19. – P. 192022.
188. Bolshakov A. et al. Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane // *physica status solidi (a)*. – 2015. – V. 212. – №. 11. – P. 2525-2532.
189. Neu E. et al. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // *New Journal of Physics*. – 2011. – V. 13. – №. 2. – P. 025012.
190. Aharonovich I. et al. Chromium single-photon emitters in diamond fabricated by ion implantation // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – №. 12. – P. 121201.
191. Sugar J., Spector N. Spectrum and energy levels of doubly ionized europium (Eu III) // *JOSA*. – 1974. – V. 64. – №. 11. – P. 1484-1497.
192. Nogami M., Yamazaki T., Abe Y. Fluorescence properties of Eu³⁺ and Eu²⁺ in Al₂O₃–SiO₂ glass // *Journal of luminescence*. – 1998. – V. 78. – №. 1. – P. 63-68.
193. Noculak A., Podhorodecki A. Size and shape effects in β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals // *Nanotechnology*. – 2017. – V. 28. – №. 17. – P. 175706.

194. Palo E. et al. Highly uniform up-converting nanoparticles: Why you should control your synthesis even more // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 185. – P. 125-131.
195. Yasyrkina D. S. et al. Effect of the pH on the formation of NaYF₄: Yb: Er nanopowders by co-crystallization in presence of polyethyleneimine // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. – V. 158. – P. 60-64.
196. Zhao J. et al. Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence // *Nature nanotechnology*. – 2013. – V. 8. – №. 10. – P. 729.
197. Prince K. C. et al. Coherent control with a short-wavelength free-electron laser // *Nature Photonics*. – 2016. – V. 10. – №. 3. – P. 176.
198. Павлова Л.Н. и др. Система NaF-NaGdF₃ // *Журн Неорган Химии*. – 1989. – Т. 34. – № 8. – С. 2168.
199. Koch A. et al. X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens // *JOSA A*. – 1998. – V. 15. – №. 7. – P. 1940-1951.
200. Lempicki A. et al. A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2002. – V. 488. – №. 3. – P. 579-590.
201. Büchele P. et al. X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors // *Nature Photonics*. – 2015. – V. 9. – №. 12. – P. 843.
202. Yanagida T. et al. Development of X-ray-induced afterglow characterization system // *Applied Physics Express*. – 2014. – V. 7. – №. 6. – P. 062401.
203. Van Loef E. V. D. et al. High-energy-resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaCl₃ // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. – №. 10. – P. 1467-1468.
204. Nagarkar V. V. et al. A new large area scintillator screen for X-ray imaging // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – V. 213. – P. 250-254.
205. Martin T., Koch A. Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2006. – V. 13. – №. 2. – P. 180-194.
206. Windischmann H., Epps G. F. Properties of diamond membranes for x-ray lithography // *Journal of applied physics*. – 1990. – V. 68. – №. 11. – P. 5665-5673.
207. Inyushkin A. V. et al. Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 14. – P. 144305.
208. Osadchy A. V. et al. Luminescent diamond window of the sandwich type for X-ray visualization // *Applied Physics A*. – 2018. – V. 124. – №. 12. – P. 807.
209. ARDIS 100 - Автоматизированный СВЧ-плазмохимический реактор для выращивания микро- и нанокристаллических алмазных пленок и пластин [Электронный ресурс]. URL: <http://cvd-diamond.ru/> (дата обращения: 08.07.2016).
210. CVD Системы [Электронный ресурс] // Оптосистемы. URL: <http://www.optosystems.ru/ru/cvd-systems/> (дата обращения: 12.09.2018).
211. Методическая разработка учебного занятия «Интерференция света. Дифракция света. Дисперсия света» [Электронный ресурс]. URL: <https://multiurok.ru/files/mietodichieskaia-razrabotka-uchiebnogho-zaniati-19.html> (дата обращения: 21.06.2018).

212. PRO - Williamson Series - Nokeval Oy [Электронный ресурс]. URL: https://www.nokeval.com/en/products/infrared/infrared_sensors/williamson_series/pro/ (дата обращения: 12.09.2018).
213. Двухволновые бесконтактные инфракрасные пирометры для лабораторного и промышленного применения - PDF [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/28333029-Dvuhvolnovye-beskontaktnye-infrakrasnye-pirometry-dlya-laboratornogo-i-promyshlennogo-primeneniya.html> (дата обращения: 20.09.2018).
214. LabRAM HR Evolution - HORIBA [Электронный ресурс]. URL: <http://www.horiba.com/ru/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/raman-microscopes/hr-evolution/labram-hr-evolution-17309/> (дата обращения: 12.09.2018).
215. TESCAN - Сканирующие электронные микроскопы - Mira 3 LM [Электронный ресурс]. URL: <http://tescan.ru/products/mira-sem/mira-3-lm/> (дата обращения: 12.09.2018).
216. Ультразвуковая ванна ПСБ-5735-05 [Электронный ресурс] // <http://www.psb-gals.ru/>. URL: [catalog/usc/psb-5735-05.html](http://www.psb-gals.ru/catalog/usc/psb-5735-05.html) (дата обращения: 12.09.2018).
217. Spincoating S.E. SPIN150i [Электронный ресурс] // www.spincoating.com. URL: <https://www.spincoating.com/en/spin-coater-models/spin-coater-spin150i-spin-processor-spincoating-machine/77/> (дата обращения: 12.09.2018).
218. Седов В. С. Синтез тонких микро-и нанокристаллических алмазных пленок в СВЧ-плазме // Москва. – 2013.
219. электропечь вакуумная для обжига металлокерамики стоматерм с-90 [Электронный ресурс]. URL: http://medprom.ru/medprom/mpp_0000233 (дата обращения: 12.09.2018).
220. Даниленко В. В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 4. – С. 581-584.
221. Vlasov I. I. et al. Vibrational properties of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films grown by microwave plasma CVD // Diamond and Related Materials. – 2007. – V. 16. – №. 12. – P. 2074-2077.
222. Yim W. M., Paff R. J. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon // Journal of Applied Physics. – 1974. – V. 45. – №. 3. – P. 1456-1457.
223. Ager J. W. Residual stress in diamond and amorphous carbon films // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1995. – V. 383.
224. Sternschulte H. et al. 1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – №. 19. – P. 14554.
225. Sedov V. et al. Si-doped nano-and microcrystalline diamond films with controlled bright photoluminescence of silicon-vacancy color centers // Diamond and Related Materials. – 2015. – V. 56. – P. 23-28.
226. Turukhin A. V. et al. Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – №. 23. – P. 16448.

227. Davydov V. A. et al. Production of nano- and microdiamonds with Si-V and NV luminescent centers at high pressures in systems based on mixtures of hydrocarbon and fluorocarbon compounds // JETP letters. – 2014. – V. 99. – №. 10. – P. 585-589.
228. Fabisiak K. et al. Broad band photoluminescence studies of diamond layers grown by hot-filament CVD // Optical Materials. – 2009. – V. 31. – №. 12. – P. 1873-1876.
229. Smith B. R., Gruber D., Plakhotnik T. The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds // Diamond and related materials. – 2010. – V. 19. – №. 4. – P. 314-318.
230. Palyanov Y. N. et al. High-pressure synthesis and characterization of diamond from an Mg–Si–C system // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – №. 38. – P. 7323-7331.
231. Nadolnny V. et al. Silicon-containing defects in HPHT diamond synthesized in Mg–Si–C system // physica status solidi (a). – 2015. – V. 212. – №. 11. – P. 2460-2462.
232. Sedov V. S. et al. Growth of Si-Doped Polycrystalline Diamond Films on AlN Substrates by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition // Journal of Coating Science and Technology. – 2015. – V. 2. – №. 2. – P. 38-45.
233. Osvet A. et al. Optical investigation of Ni impurities in diamond // Radiation effects and defects in solids. – 1998. – V. 146. – №. 1-4. – P. 339-348.
234. Yelissev A. et al. Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe–Ni–C system // Diamond and related materials. – 2003. – V. 12. – №. 12. – P. 2147-2168.
235. Yelissev A., Kanda H. Optical centers related to 3d transition metals in diamond // New diamond and frontier carbon technology. – 2007. – V. 17. – №. 3. – P. 127-178.
236. Yelissev A. et al. Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500 C // Diamond and related materials. – 2002. – V. 11. – №. 1. – P. 22-37.
237. Orwa J. O. et al. Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation // Journal of applied physics. – 2010. – V. 107. – №. 9. – P. 093512.
238. Steinmetz D. et al. Single photon emitters based on Ni/Si related defects in single crystalline diamond // Applied Physics B. – 2011. – V. 102. – №. 3. – P. 451-458.
239. Dischler B. Handbook of Spectral Lines in Diamond: Volume 1: Tables and Interpretations. – Springer Science & Business Media, 2012. – T. 1.
240. Evans R. E. et al. Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity // Science. – 2018. – V. 362. – №. 6415. – P. 662-665.
241. Rose B. C. et al. Observation of an environmentally insensitive solid-state spin defect in diamond // Science. – 2018. – V. 361. – №. 6397. – P. 60-63.
242. Schröder T. et al. Quantum nanophotonics in diamond // JOSA B. – 2016. – V. 33. – №. 4. – P. B65-B83.
243. Becker J. N., Becher C. Coherence properties and quantum control of silicon vacancy color centers in diamond // physica status solidi (a). – 2017. – V. 214. – №. 11. – P. 1700586.
244. Clark C. D. et al. Silicon defects in diamond // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – №. 23. – P. 16681.
245. Dietrich A. et al. Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond // New Journal of Physics. – 2014. – V. 16. – №. 11. – P. 113019.

246. Sedov V. et al. SiV Color Centers in Si-Doped Isotopically Enriched ^{12}C and ^{13}C CVD Diamonds // *physica status solidi (a)*. – 2017. – V. 214. – №. 11. – P. 1700198.
247. Ralchenko V. et al. Precise control of photoluminescence of silicon-vacancy color centers in homoepitaxial single-crystal diamond: evaluation of efficiency of Si doping from gas phase // *Applied Physics A*. – 2016. – V. 122. – №. 9. – P. 795.
248. Bushuev E. V. et al. Synthesis of single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition with in situ low-coherence interferometric control of growth rate // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 66. – P. 83-89.
249. Becker J. N. et al. Ultrafast all-optical coherent control of single silicon vacancy colour centres in diamond // *Nature communications*. – 2016. – V. 7. – P. 13512.
250. Neu E. et al. Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond // *New Journal of Physics*. – 2013. – V. 15. – №. 4. – P. 043005.
251. Jantzen U. et al. Nanodiamonds carrying silicon-vacancy quantum emitters with almost lifetime-limited linewidths // *New Journal of Physics*. – 2016. – V. 18. – №. 7. – P. 073036.
252. Gorokhovskiy A. A. et al. Photoluminescence vibrational structure of Si center in chemical-vapor deposited diamond // *Applied physics letters*. – 1995. – V. 66. – №. 1. – P. 43-45.
253. Kaminskii A. A. et al. CVD-diamond ^{13}C : A new SRS-active crystal // *Doklady Physics*. – Pleiades Publishing, 2015. – V. 60. – №. 12. – P. 529-532.
254. Butler J. E. et al. Nanometric diamond delta doping with boron // *physica status solidi (RRL)*–*Rapid Research Letters*. – 2017. – V. 11. – №. 1. – P. 1600329.
255. Sovyk D. N. et al. Growth of CVD diamond nanopillars with imbedded silicon-vacancy color centers // *Optical Materials*. – 2016. – V. 61. – P. 25-29.
256. Müller T. et al. Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond // *Nature communications*. – 2014. – V. 5. – P. 3328.
257. Tamura S. et al. Array of bright silicon-vacancy centers in diamond fabricated by low-energy focused ion beam implantation // *Applied Physics Express*. – 2014. – V. 7. – №. 11. – P. 115201.
258. Poborchii V. et al. Raman spectroscopic characterization of germanium-on-insulator nanolayers // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 108. – №. 8. – P. 083107.
259. Weber W. H., Yang B. K., Krishnamurthy M. The Ge–C local mode in epitaxial GeC and Ge-rich GeSiC alloys // *Applied physics letters*. – 1998. – V. 73. – №. 5. – P. 626-628.
260. Bagaev V. S. et al. Resonance spectroscopy of donor and acceptor centers in compensated cadmium telluride // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2011. – V. 113. – №. 5. – P. 808-818.
261. Bray K. et al. Localization of narrowband single photon emitters in nanodiamonds // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – V. 8. – №. 11. – P. 7590-7594.
262. Grudinkin S. A. et al. Low-strain heteroepitaxial nanodiamonds: fabrication and photoluminescence of silicon-vacancy colour centres // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – №. 39. – P. 395606.
263. Khomich A. V. et al. Effect of high temperature annealing on optical and thermal properties of CVD diamond // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – V. 10. – №. 3-7. – P. 546-551.

264. Boldyrev K. N. et al. Bright luminescence of diamonds with Ge-V centers // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 193. – P. 119-124.
265. Shakhov F. M. et al. Boron-doped diamond synthesized at high-pressure and high-temperature with metal catalyst // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – V. 103. – P. 224-237.
266. Vlasov I. et al. Hybrid diamond-graphite nanowires produced by microwave plasma chemical vapor deposition // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19. – №. 22. – P. 4058-4062.
267. Yang N., Foord J. S., Jiang X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review // *Carbon*. – 2016. – V. 99. – P. 90-110.
268. Siyushev P. et al. Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – №. 8. – P. 081201.
269. Shershulin V. A. et al. Size-dependent luminescence of color centers in composite nanodiamonds // *physica status solidi (a)*. – 2015. – V. 212. – №. 11. – P. 2600-2605.
270. Sobolev B. P. The Rare Earth Trifluorides: The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. – Institut d'Estudis Catalans, 2000. – V. 124.
271. Fedorov P. P. et al. Nanofluorides // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V. 132. – №. 12. – P. 1012-1039.
272. Fedorov P. P. et al. Nucleation and growth of fluoride crystals by agglomeration of the nanoparticles // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – V. 401. – P. 63-66.
273. Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications // *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*. – Elsevier, 2016. – P. 7-31.
274. Fedorov P. P. et al. Co-precipitation of yttrium and barium fluorides from aqueous solutions // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 47. – №. 7. – P. 1794-1799.
275. Volanti D. P. et al. The role of the Eu^{3+} ions in structure and photoluminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders // *Optical Materials*. – 2009. – V. 31. – №. 6. – P. 995-999.
276. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: a data handbook. – Springer Science & Business Media, 2013.
277. O'Riordan A. et al. Narrow bandwidth red electroluminescence from solution-processed lanthanide-doped polymer thin films // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 491. – №. 1-2. – P. 264-269.
278. Sun W. et al. Highly Bright Eu-complex Doped Semiconducting Polymer Dots with Ultranarrow Emission and Long Luminescence Lifetime for Time-Gated Cellular Imaging // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2013. – V. 52. – №. 43.
279. Greis O. Über neue Verbindungen im system SmF_2 SmF_3 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1978. – V. 24. – №. 2. – P. 227-232.
280. Petzel T., Greis O. Über Phasenuntersuchungen und Sättigungsdampfdruckmessungen an Europiumdifluorid // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1972. – V. 388. – №. 2. – P. 137-157.
281. Kaczmarek S. M. et al. Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – №. 25. – P. 3771.

282. Bagaev V. S. et al. Excitonic luminescence of SiGe/Si quantum wells δ -doped with boron // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – №. 18. – P. 185705.
283. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767.
284. Dieke G. H., Crosswhite H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths // *Applied optics*. – 1963. – V. 2. – №. 7. – P. 675-686.

Приложение А. Программа для расчёта скорости роста плёнок по данным интерферометра.

Для упрощения регулярных расчётов скорости роста плёнок алмаза и карбида кремния, а также расчёта необходимого времени роста до достижения заданной толщины была написана [программа-калькулятор](#) на языке Visual Basic для приложений (VBA) в среде, интегрированной в Microsoft Excel 2013 (см. раздел 2.2).

Программа запускается в отдельном окне на компьютере с установленным пакетом Microsoft Excel с поддержкой макросов по двойному щелчку по исполнительному файлу программы с расширением .xlsm.

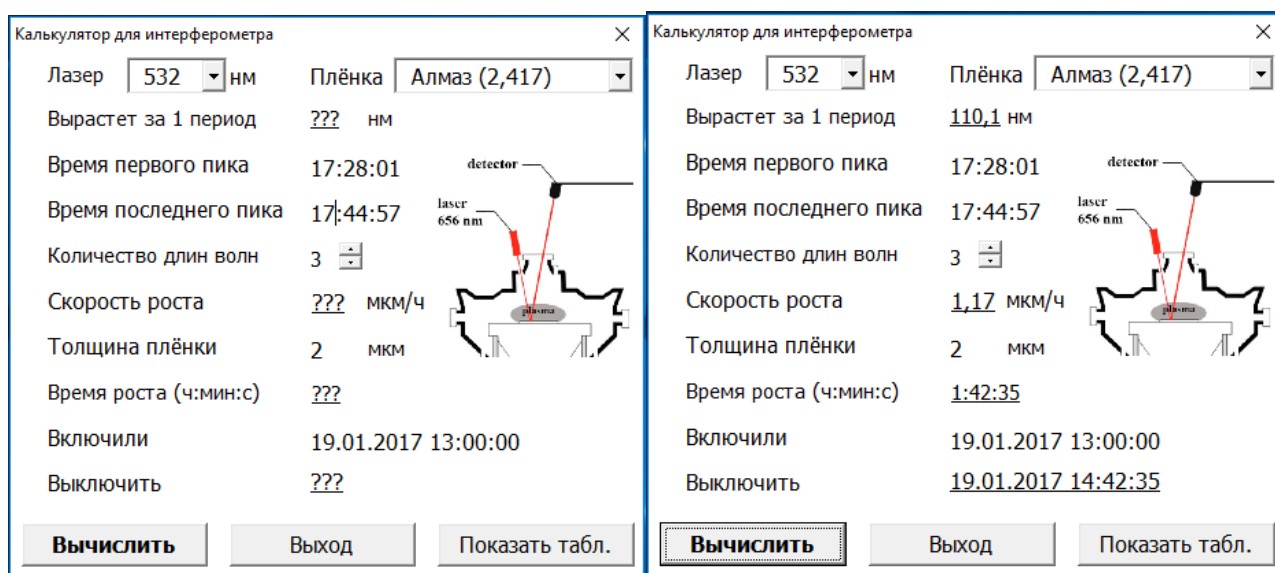


Рис. 76. Общий вид запущенной программы до вычисления (слева) и после вычисления (справа).

После запуска программы необходимо выбрать длину волны используемого лазера и тип исследуемой плёнки, в скобках указан показатель преломления. Далее необходимо указать абсолютное время первого и последнего максимумов интенсивности на графике осцилляций отражённого луча, а также количество длин волн, уместившихся между этими максимумами. По желанию можно также задать целевую толщину выращиваемой плёнки, дату и время начала роста.

После нажатия кнопки «вычислить» программа покажет толщину плёнки, которая вырастает за один период осцилляций интенсивности отражённого луча

лазера, усреднённую скорость роста исследуемой плёнки, время роста до достижения целевой толщины, а также дату и время выключения реактора.

Вычисления производятся на основе таблицы Excel с формулами (рис. 77).

Скорость роста			Показатели преломления веществ (можно просто добавлять снизу)		Лазеры
Лазер, нм	532	нм	Алмаз (2,417)	2,417	532
Время первого пика	00.01.00 17:28		Карбид кремния (2,55)	2,55	650
Время последнего пика	00.01.00 17:44				650,5
Количество длин волн	3	шт			651
Скорость роста	1,17	мкм/ч			651,5
Толщина плёнки	2	мкм			652
Время роста (ч:мин:с)	1:42:35				655
Если включили	19.01.2017 13:00:00				
То выключить	19.01.17 14:42				
Текущий показатель преломления		2,417			
		Алмаз (2,417)			
За 1 период вырастает	110,1	нм			

Рис. 77. Таблица Excel – часть программы для интерферометра.

Интерфейс программы и таблицу связывает программный код, написанный на языке Visual Basic, с помощью встроенного в Microsoft Excel редактора.

```
Private Sub Workbook_Open()
    UserForm1.Show
    SpinButton1.Value = TextBox1.Text
End Sub
```

```
Private Sub CommandButton1_Click()
    With ThisWorkbook
        Label1.Caption = Range("B7").Text
        Label12.Caption = Range("B9").Text
        Label13.Caption = Range("B11").Value
        Label18.Caption = Range("B15").Text
    End With
End Sub
```

```
Private Sub CommandButton2_Click()
    ActiveWorkbook.Save
    Application.Quit
    Application.Visible = True
End Sub
```

```
Private Sub CommandButton3_Click()
    Unload UserForm1
    Application.Visible = True
End Sub
```

```
Private Sub SpinButton1_Change()
    TextBox1.Text = SpinButton1.Value
End Sub
```