

УДК 548.522

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ (100)-ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

© 2020 г. А. М. Алексеев^{1,*}, Р. Р. Исмаилов¹, А. Н. Образцов¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: am.alekseev@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 12.09.2018 г.

После доработки 12.09.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Представлены результаты исследования морфологических особенностей поликристаллических (100)-текстурированных алмазных пленок, полученных методом газофазного химического осаждения и состоящих из кристаллитов микрометрового размера и разупорядоченного углеродного материала. Полученные пленки нагревали на воздухе до температуры, обеспечивающей селективное удаление низкоупорядоченного углеродного материала. Структурно-морфологические особенности образцов изучали с помощью электронной микроскопии. На основе полученных экспериментальных данных разработана модель процесса формирования пленок. Справедливость модели подтверждена соответствием выполненного на ее основе компьютерного моделирования и экспериментальных данных.

DOI: 10.31857/S0023476120010026

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам алмаз представляет интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В частности, наличие центров окраски, обусловленных специфическими дефектами в структуре алмазных материалов [1–3], дает возможность применять их в качестве оптических сенсоров [4, 5], устройств квантовой информатики [6] или магнитометрии [7]. Такие применения требуют сочетания высокой степени структурного совершенства с наноразмерами и специфической формой алмазных структур [1, 2, 4–7]. Это обстоятельство налагает особые требования к степени контролируемости процессов получения алмазных материалов и делает необходимым детальное изучение механизмов их формирования в ходе синтеза. Исследование структурно-морфологических особенностей синтезируемых кристаллов алмаза и изучение дефектов, возникающих в их структуре в процессе роста, являются актуальной задачей с точки зрения дальнейшего совершенствования и оптимизации используемых методов.

Наиболее распространенным методом создания наноразмерных монокристаллических алмазных структур является обработка объемных кристаллов при помощи ионного травления [8], механического разрезания [9] или анизотропного травления в плазме [10]. Несмотря на эффективность, данные методы отличаются высокой стои-

мостью и технологической сложностью, что делает необходимым разработку альтернативных способов получения алмазных материалов с требуемыми характеристиками. Одним из таких способов может быть технология, обеспечивающая массовое производство микроразмерных кристаллитов алмаза пирамидальной формы, отличающихся высоким структурным совершенством [11]. Такие кристаллиты получают с использованием селективного термического окисления (100)-текстурированных поликристаллических пленок, синтезируемых методом химического осаждения из газовой фазы. Селективное окисление используется для удаления неалмазной и разупорядоченной фракции углеродного материала из состава пленки. Сохранившийся после окисления материал представляет собой порошок, состоящий из игольчатых алмазных кристаллитов [12]. Помимо уникальной формы и высокой степени структурного совершенства эти кристаллиты обладают люминесцентными свойствами, представляющими значительный интерес для различных практических применений [1, 13, 14].

Детальное изучение процесса формирования текстурированных алмазных пленок и отдельных кристаллитов, входящих в их состав, необходимо для развития методов контролируемого изменения физических свойств, морфологии и особенностей структуры получаемых материалов. В работе представлены результаты исследования механизмов формирования граней {111} кристаллитов

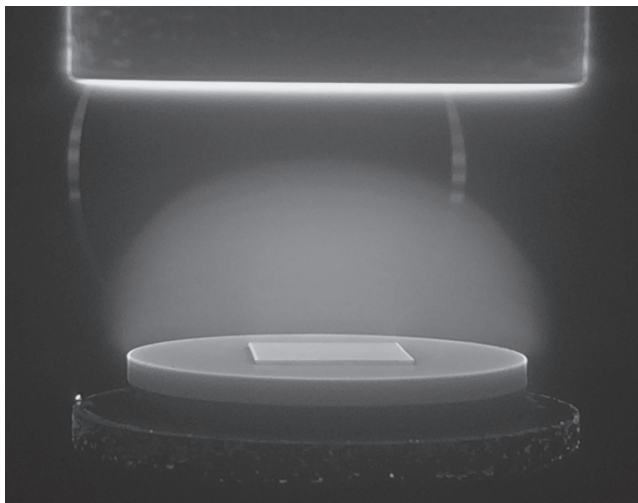


Рис. 1. Тлеющий разряд внутри реакционной камеры в процессе газозафазного осаждения алмазной пленки. Кремниевая подложка размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$ размещена в центре анода. На заднем плане видно круглое окно в противоположной стенке реакционной камеры установки.

алмаза, составляющих изучаемые пленки. Проведены экспериментальные исследования с помощью электронной микроскопии и компьютерное моделирование на основе построенной модели процесса роста пленок при газозафазном химическом осаждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Текстурированные пленки, изучаемые в работе, получали методом осаждения углерода из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, с использованием установки и методики, описанных в [15, 16]. Реакционная камера установки имеет два водоохлаждаемых электрода, верхний является катодом, а нижний (анод) выполняет роль держателя подложки. Катод подключен к “отрицательному” контакту источника постоянного тока, а анод заземлен. Electrodes имеют форму цилиндров диаметром 100 мм с горизонтально расположенными торцами, разделенными зазором 50 мм. В качестве подложек для осаждения алмазных пленок использовали кремниевые пластины $20 \times 20 \text{ мм}^2$ толщиной 500 мкм на молибденовой подставке диаметром 50 мм. С помощью подкладок, изготовленных из кремниевых пластин, подбирали условия теплоотвода, обеспечивающие необходимую температуру подложки. Была выбрана оптимальная температура 900°C . Напряжение между электродами составляло 850 В, сила тока разряда — 6 А. Соотношение компонентов газовой смеси (95% водорода и 5% метана), необходимое для осаждения углеродного материала в виде поликристаллической микроалмазной пленки, бы-

ло выбрано на основании результатов [15]. Суммарная интенсивность потока газовой смеси через реакционную камеру составляла 25 л/ч при давлении 9.5 кПа. Указанная совокупность параметров обеспечивает стабильность тлеющего разряда, позволяющую проводить осаждение поликристаллических алмазных пленок на протяжении длительного времени (до нескольких сотен часов). Типичный вид рабочей области внутри реакционной камеры установки представлен на рис. 1.

Перед помещением в камеру и проведением газозафазного осаждения подложки предварительно обрабатывали с помощью ультразвуковой ванны в спиртовой суспензии микроразмерного алмазного порошка. Такая обработка необходима для удаления слоя естественного оксида с поверхности подложки, а также формирования на ней нуклеационных центров, благодаря которым рост пленки происходит существенно быстрее и равномернее. Отметим, что поликристаллические алмазные пленки аналогичной структуры могут быть получены на подложках, не подвергавшихся указанной процедуре, но требуемая продолжительность их роста оказывается больше приблизительно на 4 ч.

Селективное окисление полученных пленок проводили в воздушной атмосфере в трубчатой печи. Температура и длительность окисления, установленные ранее [11], составляют 600°C и 20 ч соответственно. Материал, сохраняющийся на подложке после окисления, представляет собой порошок белого цвета. Он может быть легко отделен от подложки и помещен на другие поверхности или в жидкости. Наряду с порошками, состоящими из полностью изолированных алмазных кристаллитов, изготавливались образцы, окисление которых происходило при меньшей температуре или в течение меньшего времени, из-за чего сильно дефектный алмазный материал не полностью удалялся из состава пленок.

Структуру и морфологию полученных образцов (как первичных текстурированных пленок, так и подвергнутых селективному окислению в различной степени) изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора LEO 1550 Zeiss. Дополнительно были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света и спектров люминесценции. Полученные результаты аналогичны сообщавшимся ранее (например, [1, 2, 12–14]) и потому не будут обсуждаться в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное исследование структуры и морфологии алмазных пленок и составляющих их кристаллитов

Типичное РЭМ-изображение поликристаллической пленки, полученной при указанных выше

условиях осаждения, приведено на рис. 2 (вид сверху). Поверхность пленки сформирована квадратными гранями (100) алмазных кристаллитов, входящих в ее состав. Грани крупнейших (первичных) кристаллитов имеют размер порядка 15×15 мкм², в то время как размер граней окружающих их кристаллитов меньшего размера лежит в субмикрометровом диапазоне. Данная морфология типична для (100)-текстурированных пленок, представленных в [11–13]. Секторы роста граней (100) кристаллитов, формирующих такие пленки, представляют собой практически бездефектные алмазные пирамиды, вершины которых соприкасаются с подложкой в местах первоначального зародышеобразования. Их размер определяется продолжительностью роста, а форма (угол при вершине алмазной иглы) — задаваемыми условиями осаждения. Аналогичные по морфологии кристаллиты меньшего размера образуются на боковой поверхности первичных в результате вторичной нуклеации и двойникования [12]. Секторы роста граней {111} кристаллитов, составляющих пленки данного типа, сформированы сильно разупорядоченным алмазным материалом и содержат значительное количество структурных дефектов. В составе текстурированных пленок помимо микрокристаллического алмаза имеются наноалмазные и графитоподобные включения [11–13], присутствующие преимущественно на границах зерен.

Помимо получения отдельных алмазных пирамид за счет полного удаления прочих фракций из состава пленки селективное окисление дает возможность частично удалить дефектный материал секторов роста граней {111} кристаллитов, входящих в состав текстурированных пленок, и выявить особенности их морфологии. РЭМ-изображение пленки после частичного окисления в воздушной атмосфере при 580°C в течение 8 ч приведено на рис. 3а. Сохранившийся по окончании процедуры материал, соответствующий секторам роста граней {111} кристаллитов, формирующих пленку, представляет собой сильно пористую дендритоподобную структуру, содержащую большое количество пустот. Помимо этого, подобное окисление пленки позволяет выявить особенности местоположения и ориентации вторичных кристаллитов, растущих на боковой поверхности алмазных пирамид (рис. 3б). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [13] плотность их расположения и средний размер практически одинаковы по всей боковой поверхности игольчатых кристаллитов, за исключением области вблизи оснований пирамид, где концентрация и размер вторичных кристаллитов значительно больше. Ориентация большинства подобных образований близка к направлениям $\langle 111 \rangle$ роста первичного кристаллита.

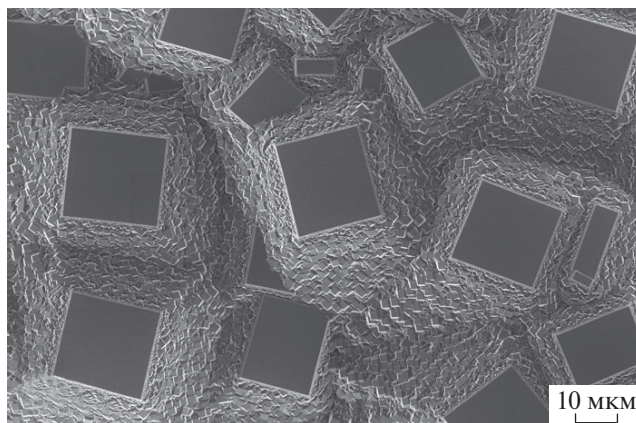


Рис. 2. Типичное РЭМ-изображение (100)-текстурированной алмазной пленки, поверхность которой сформирована гранями микрометровых пирамидальных кристаллитов и гранями окружающих их вторичных кристаллитов меньшего размера.

Для объяснения причин возникновения разрезанной структуры секторов роста граней {111} было проведено модельное рассмотрение процесса осаждения текстурированной алмазной пленки в системе с активацией разрядом постоянного тока.

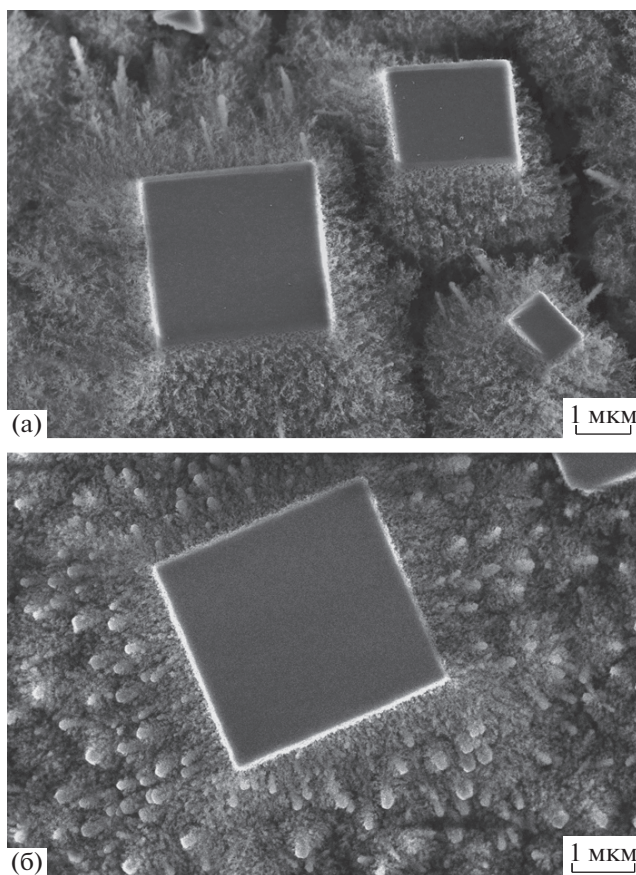


Рис. 3. РЭМ-изображения пористой дендритоподобной структуры в областях роста граней {111} алмазных кристаллитов (а) и вторичных кристаллитов на боковой поверхности алмазной пирамиды (б).

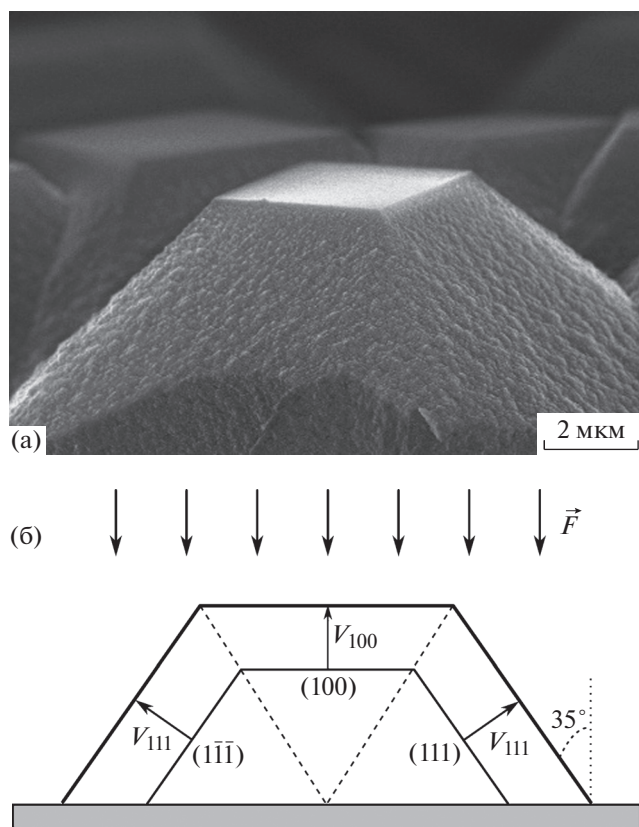


Рис. 4. РЭМ-изображение индивидуального кристаллита в составе (100)-текстурированной алмазной пленки (вид под углом к плоскости подложки) (а) и схематическое двумерное изображение процесса роста кристаллита кубооктаэдрической формы, расположенного вертикально на подложке и находящегося под воздействием потока $\vec{F}$ углеродсодержащих радикалов (б). Угол между гранями $\{111\}$ и нормалью к подложке составляет 35° .

Моделирование процесса роста алмазных кристаллитов при осаждении в системе с активацией разрядом постоянного тока

При рассмотрении морфологии и процесса формирования кристаллитов, составляющих пленку, можно ограничиться анализом граней $\{100\}$ и $\{111\}$, поскольку грани другого типа вырождаются по причине их более высокой скорости роста [17]. При газофазном химическом осаждении углерода на установке, использованной в данной работе, подложка с растущим на ней алмазным материалом расположена между электродами, значительно превосходящими ее по размеру. Поэтому электрическое поле между электродами с достаточной степенью точности можно полагать направленным строго перпендикулярно подложке. Поток углеродсодержащих радикалов, присутствующих в газовой фазе, в результате осаждения которых происходит формирование алмазных кристаллитов, можно считать сонаправ-

ленным с напряженностью электрического поля, т.е. также перпендикулярным подложке. Далее с целью упрощения анализа будет рассмотрен процесс роста индивидуального алмазного кристаллита.

В двумерной проекции на плоскость (011) , проходящую через ось кристаллита кубооктаэдрической формы (рис. 4а), он может быть схематично представлен в виде находящейся на подложке трапеции, составленной гранями $\{100\}$ и $\{111\}$ алмаза, а процесс его роста — в виде параллельного переноса данных граней в соответствующих направлениях (рис. 4б) [12, 18–20]. Крупнейшие кристаллиты, формирующие (100)-текстурированные пленки, имеют практически одинаковую ориентацию, близкую к вертикальной, т.е. перпендикулярны плоскости подложки [21]. Поэтому в рамках упрощенного построения рассматриваемый кристаллит можно считать ориентированным строго вертикально, что соответствует наличию одной горизонтально расположенной грани (100) и двух граней $\{111\}$, ориентированных под углом 35° к направлению нормали к подложке.

Каждый из двух рассматриваемых типов граней алмазного кристаллита характеризуется определенной величиной поверхностной плотности атомов и расстоянием между соответствующими кристаллографическими плоскостями. Скорость роста граней при взаимодействии с потоком углеродсодержащих радикалов зависит от этих параметров, а также определяется более сложными факторами, такими как кинетика химических реакций на поверхности растущего алмаза, интенсивность процессов травления и т.д. Поскольку анализ подобных процессов и получение соответствующих численных оценок являются крайне сложной задачей, в рамках рассматриваемой упрощенной модели эти факторы будут учтены в общем виде. Обозначим плотность падающего потока структурных элементов как $\vec{F}$, полагая, что каждый структурный элемент содержит только один атом углерода. Поверхностную плотность атомов на гранях $\{100\}$ и $\{111\}$ обозначим как n_{100} и n_{111} , а соответствующие межплоскостные расстояния — как δ_{100} и δ_{111} . Тогда скорость роста грани (100) , находящейся под воздействием потока углеродсодержащих радикалов $\vec{F}$, направленного нормально к ней, можно рассчитать как $V_{100} = F\delta_{100}A_{100}/n_{100}$, где A_{100} — обобщенный коэффициент, отражающий влияние плазмохимических факторов, отмеченных выше. Учитывая, что угол между гранями $\{111\}$ и направлением потока структурных элементов равен 35° , скорость роста граней данного типа можно аналогичным образом вычислить как $V_{111} = F\delta_{111}A_{111}\sin 35^\circ/n_{111}$.

Оценку скоростей роста граней проведем в простом приближении на основании кристалло-

графических параметров алмазной решетки без учета коэффициентов A_{100} и A_{111} . Согласно большому количеству экспериментальных данных, полученных ранее, отношение скоростей роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$, выражаемое численным параметром $R = V_{100}/V_{111}$, можно полагать независимым от концентрации метана в газовой фазе (т.е. величины потока F) и считать заданным за счет фиксации других параметров осаждения (например, силы тока тлеющего разряда и температуры подложки). Тогда из представленных выражений для V_{100} и V_{111} может быть получено уравнение

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

Из структуры уравнения следует, что для его анализа необходимо рассчитать только отношения соответствующих кристаллографических параметров указанных граней, т.е. n_{111}/n_{100} и $\delta_{111}/\delta_{100}$. Для их вычисления можно рассматривать решетку алмаза как простую гранецентрированную кубическую (ГЦК) и не учитывать базис из двух атомов. В случае ГЦК-решетки эти величины будут равны $n_{111}/n_{100} = \delta_{111}/\delta_{100} = 2/\sqrt{3}$. Как можно видеть, при произвольных значениях параметра R , соответствующих росту (100)-текстурированных поликристаллических пленок ($1/\sqrt{3} \leq R \leq \sqrt{3}$) [19, 20], равенство (1) оказывается невыполненным.

Это несоответствие может быть устранено, если допустить, что в процессе химического газофазного осаждения атомарные слои на гранях $\{111\}$ растущих кристаллитов заполняются углеродом лишь частично и формирование секторов роста данных граней происходит не послойно, а в виде пористой структуры. Тогда в знаменатель правой части уравнения (1) необходимо добавить численный параметр K , величина которого лежит в диапазоне $0 < K \leq 1$. Значение этого параметра отражает усредненную степень заполнения атомарных слоев граней $\{111\}$ атомами углерода в процессе разрастания кристаллитов (например, $K=1$ подразумевает послойное формирование грани с заполнением на 100%), назовем его коэффициентом заполнения. Тогда уравнение (1) принимает вид

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

из которого может быть получено $K = R \sin 35^\circ$. Для всех допустимых величин R значение K будет лежать в диапазоне, соответствующем его физическому смыслу. Таким образом, формулу $K = R \sin 35^\circ$ можно применять в качестве приближенной оценки параметра K .

Несмотря на существенные упрощения и значительную грубость оценок, проведенное модельное рассмотрение позволяет объяснить фор-

мирование дендритоподобной пористой структуры секторов роста граней $\{111\}$ исходя из геометрии процесса осаждения и кристаллографических параметров алмазной решетки. Отметим, что из проведенного анализа подтверждения справедливости оценки для K и из согласованности уравнения (2) без учета плазмохимических факторов A_{100} и A_{111} следует, что отношение A_{111}/A_{100} имеет величину порядка единицы и поэтому может выступать в качестве поправки, не играющей определяющей роли.

На основании сделанных выводов и имеющихся экспериментальных данных об общих закономерностях процесса роста (100)-текстурированных поликристаллических пленок предлагается геометрическая модель, описывающая формирование алмазных кристаллитов при химическом осаждении в плазме разряда постоянного тока. В рамках данной модели рассматривается двумерная проекция индивидуального кристаллита в виде трапеции, находящегося под воздействием вертикального потока структурных элементов, аналогично построению, описанному выше (рис. 4б). Моделирование процесса разрастания кристаллита подразумевает поэтапный расчет изменения его формы в результате параллельного переноса граней $\{100\}$ и $\{111\}$ с заданными скоростями, а также процессов геометрического отбора. Задаваемое соотношение скоростей R определяет величину коэффициента заполнения K для граней $\{111\}$. В основе численного алгоритма предложенной модели лежат следующие положения (рис. 5):

- предполагается, что грань $\{100\}$ формируется полностью бездефектной и ее рост происходит послойно со 100%-ным заполнением атомами углерода на каждом шаге по времени. Скорость роста V_{100} считается постоянной;

- грани $\{111\}$ делятся на сегменты согласно заданному масштабу. На каждом шаге те сегменты, рост которых не заблокирован, прирастают с вероятностью, равной величине коэффициента заполнения $K = R \sin 35^\circ$. Это условие отражает неполное формирование атомных слоев на гранях $\{111\}$ и процесс роста данных граней в виде пористой структуры. Прирастание сегментов подразумевает их параллельный перенос в соответствии с величиной скорости V_{111} , которая также считается постоянной;

- из построения следует, что поток структурных элементов направлен перпендикулярно подложке, а потому и грани $\{100\}$ растущего алмазного кристаллита тоже. По причине формирования пористой структуры секторов роста граней $\{111\}$ часть сегментов этих граней может оказываться в области геометрической тени относительно падающего потока углеродсодержащих радикалов. Тогда их дальнейший рост становится невозможным.

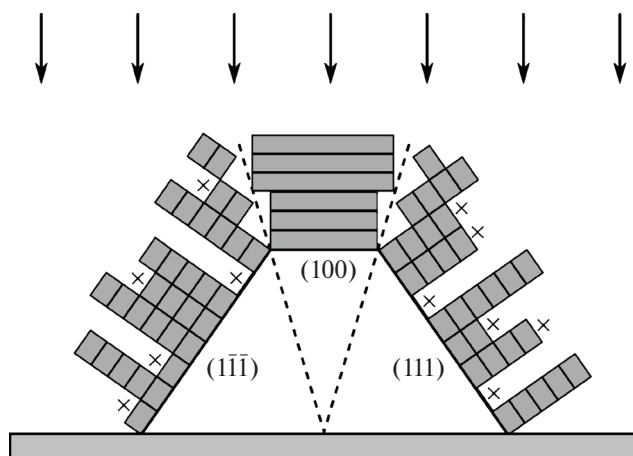


Рис. 5. Схематическое изображение, иллюстрирующее основные положения геометрической модели. Грань (100) формируется бездефектной. Грани {111} разделены на сегменты, рост каждого из них происходит с вероятностью меньше единицы на каждом шаге. Рост сегментов в области геометрической тени относительно потока углеродсодержащих частиц заблокирован (эти участки помечены крестами). Размер граней обоих типов периодически увеличивается. Показан пример реализации алгоритма для шести шагов по времени.

жен, что подразумевает нулевую вероятность нарастания на каждом последующем шаге. Отметим, что численное значение скорости V_{111} в рамках программного алгоритма всегда может быть подобрано так, чтобы при заданном разбиении граней {111} сегмент, рост которого осуществился, оказывался строго над основанием нижележащего сегмента (рис. 5);

– в процессе плазмохимического осаждения поверхность растущей пленки находится в прямом контакте с газовой фазой, благодаря чему присоединение углеродсодержащих радикалов может происходить с самых различных направлений. В рамках предлагаемой модели данное обстоятельство было учтено в виде условия, что рост “приповерхностной” части кристаллита (т.е. грани (100) и ближайшей к ней области) происходит во всех допустимых направлениях. Это условие подразумевает расширение грани (100) в соответствии с величиной параметра R , определяющей угол при вершине формирующейся пирамиды [12]. Грани {111} также увеличиваются в размере, что выражается добавлением новых сегментов к имеющемуся массиву в верхней части граней (рис. 5). Их размер равен размеру первоначальных сегментов, определяемому задаваемым масштабом разбиения. На всех дальнейших шагах эти сегменты подчиняются общему алгоритму, описанному выше.

Предложенный алгоритм был реализован в среде программирования “Matlab”, обладающей

обширными вычислительными и графическими возможностями, а также отличающейся общим удобством синтаксиса. Задаваемыми условиями в разработанной программе являются: число шагов по времени; количество сегментов при первичном разделении граней {111}, задающее их размер; соотношение скоростей роста $R = V_{100}/V_{111}$. Скорости роста граней обоих типов, коэффициент заполнения K , угол при вершине растущего игольчатого кристаллита и ряд прочих параметров рассчитываются на основании исходных данных, а также с точки зрения геометрической согласованности формируемого изображения. Результатом работы программы по описанному алгоритму является двумерное изображение сформировавшегося кристаллита, выводимое по окончании расчета. С целью повышения наглядности изображений для визуализации секторов роста граней (100) и {111} были использованы различные оттенки серого.

Типичное изображение, полученное в результате программной симуляции, представлено на рис. 6а. Сектор роста грани (100) сформировавшегося кристаллита имеет вид пирамиды (треугольник в двумерной проекции), не содержащей структурных дефектов. В областях роста граней {111} плотность материала относительно высока вблизи боковой поверхности алмазной иглы, однако с увеличением расстояния от поверхности структура секторов роста данных граней становится более разреженной. Пористость сформировавшейся структуры относительно равномерна почти по всему объему секторов роста граней {111}, за исключением небольшой области вблизи основания пирамиды (в верхней части изображения), где плотность алмазного материала значительно увеличивается.

На качественном уровне детали изображения соответствуют наблюдавшимся структурно-морфологическим особенностям алмазных кристаллитов, формирующихся в процессах газофазного химического осаждения (рис. 3). Значительная степень визуального сходства между результатами программного моделирования и изображениями, полученными при помощи электронной микроскопии, подтверждает обоснованность предположений относительно процесса формирования секторов роста граней {111} алмазных кристаллитов при газофазном осаждении текстурированных пленок.

На рис. 6б можно наблюдать изменение степени дефектности структуры граней {111}, а также величины угла раствора игольчатого кристаллита при уменьшении значения параметра R (другие задаваемые параметры были оставлены без изменений).

Данная модель имеет ряд существенных ограничений и не учитывает большое количество

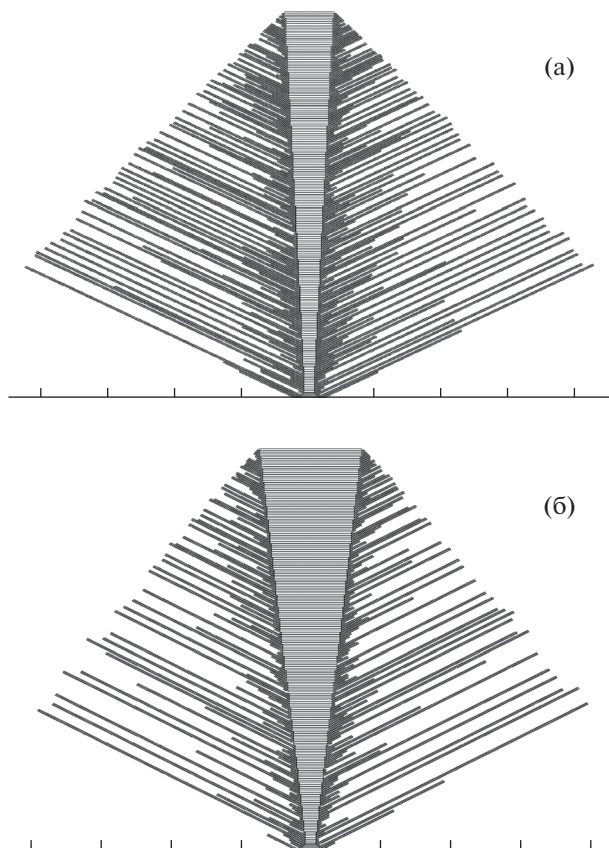


Рис. 6. Результат программной симуляции процесса формирования индивидуального алмазного кристаллита. Количество шагов по времени: 200; $R = 1.65$ (а); $R = 1.55$ (б).

факторов, играющих значительную роль в процессах формирования алмазных пленок при осаждении из газовой фазы. Например, в рамках предложенной модели, описывающей рост индивидуального кристаллита, нет каких-либо ограничений на увеличение его размеров в ширину. Однако при формировании плотно упакованной поликристаллической пленки каждый кристаллит находится в окружении соседних, препятствующих его росту (при их взаимных наложениях) и тем самым ограничивающих его поперечный размер. Помимо этого, в реальном случае дефектный материал граней $\{111\}$ растущего алмаза подвержен процессам вторичной нуклеации и двойникования, поэтому стабильное и продолжительное формирование секторов роста граней данного типа оказывается невозможным.

С учетом этих обстоятельств в алгоритм модели добавлено ограничение на количество шагов по времени, в течение которых допускается рост каждого сегмента граней $\{111\}$. На рис. 7 показан результат программного моделирования с учетом такого ограничения. В данном случае допустимое количество шагов роста незначительно повыша-

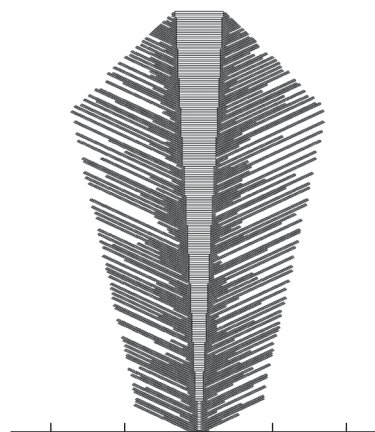


Рис. 7. Результат программного моделирования при искусственном ограничении максимальной продолжительности роста для каждого сегмента граней $\{111\}$. Количество шагов по времени: 200; $R = 1.65$.

лось с течением времени по причине увеличения размера кристаллита (т.е. из соображений общего согласования масштаба). Можно заметить, что степень визуального сходства между полученным изображением и имеющимися экспериментальными данными оказывается более высокой, чем для изображений, представленных на рис. 6.

Следовательно, помимо процессов двойникования и вторичной нуклеации причиной значительной дефектности фронта роста граней $\{111\}$ микроалмазных кристаллитов, получаемых методом газофазного химического осаждения с активацией разрядом постоянного тока, является неполное формирование атомных слоев на гранях данного типа. В сочетании с отсутствием доступа углеродсодержащей газовой фазы к некоторым областям растущих граней это приводит к формированию секторов роста граней $\{111\}$ в виде сильно пористой дендритоподобной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура и морфология алмазных кристаллитов, полученных методом газофазного химического осаждения с активацией разрядом постоянного тока, изучена экспериментально и с помощью компьютерного моделирования процесса их роста. Применение технологии селективного окисления позволило выявить структурные особенности секторов роста граней $\{111\}$ таких кристаллитов. Процесс формирования (100)-текстурированной поликристаллической алмазной пленки проанализирован в рамках простейшей геометрической модели, подразумевающей: рассмотрение только двух основных типов граней у растущих кристаллитов алмаза; вертикальную ориентацию кристаллитов, формирующихся на подложке; наличие постоянного потока струк-

турных элементов к поверхности растущей пленки, направленного перпендикулярно подложке. На основании экспериментальных данных, полученных ранее, секторы роста граней {100} полагались полностью бездефектными, а отношение скоростей роста кристаллитов в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ считалось заданным. Ряд нетривиальных плазмохимических процессов на поверхности формирующейся пленки в самом простом приближении не учитывался. На основании численных оценок, проведенных с использованием параметров решетки алмаза и в рамках указанных допущений, сделано предположение о формировании секторов роста граней {111} в виде разреженной пористой структуры. Результаты компьютерной симуляции процесса роста алмазного кристаллита при газофазном химическом осаждении показывают хорошее соответствие с данными эксперимента, полученными с использованием электронной микроскопии. Высокая степень согласия между экспериментальными и программными изображениями подтвердила обоснованность сделанных предположений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00495).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malykhin S.A., Ismagilov R.R., Tuyakova F.T. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 49.
2. *Tuyakova F.T., Obraztsova E.A., Korostylev E.V. et al.* // J. Luminescence. 2016. V. 179. P. 539.
3. *Zaitsev A.M.* Optical properties of diamond: a data handbook. Springer Science & Business Media, 2013. 519 p.
4. *Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D. et al.* // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. P. 076501.
5. *Childress L., Hanson R.* // MRS Bull. 2013. V. 38. P. 134.
6. *Stoneham A.M., Harker A.H., Morley G.W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 364222.
7. *Maze J., Stanwix P., Hodges J. et al.* // Nature. 2008. V. 455. P. 644.
8. *Ovartchaiyapong P., Pascal L., Myers B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 163505.
9. *Zalalutdinov M.K., Ray M.P., Photiadis D.M. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 4304.
10. *Burek M.J., Ramos D., Patel P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 131904.
11. *Tuyakova F.T., Obraztsova E.A., Ismagilov R.R.* // J. Nanophotonics. 2016. V. 10(1). P. 012517.
12. *Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Alekseev A.M., Obraztsov A.N.* // Diamond Relat. Mater. 2014. V. 42. P. 15.
13. *Orekhov A.S., Tuyakova F.T., Obraztsova E.A. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 455707.
14. *Malykhin S.A., Houard J., Ismagilov R.R. et al.* // Phys. Status Solidi. B. 2018. V. 255. P. 1700189.
15. *Ismagilov R.R., Shvets P.V., Zolotukhin A.A., Obraztsov A.N.* // J. Nanoelectronics Optoelectronics. 2009. V. 4. P. 243.
16. *Сковородников Н.О., Мальных С.А., Туякова Ф.Т. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 634.
17. *Widmann C., Hetzl M., Drieschner S., Nebel C.* // Diamond Relat. Mater. 2017. V. 72. P. 41.
18. *Buhler J., Prior Y.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 779.
19. *Clausing R., Heatherly L., Horton L. et al.* // Diamond Relat. Mater. 1992. V. 1. P. 411.
20. *Wild C., Kohl R., Herres N. et al.* // Diamond Relat. Mater. 1994. V. 3. P. 373.
21. *Van der Drift A.* // Philips Res. Rep. 1967. V. 22. P. 267.