

09,16

Люминесценция вольфрамового комплекса в полученных методом химического газофазного осаждения алмазных частицах

© С.А. Грудинкин¹, К.В. Богданов², М.А. Баранов², А.В. Баранов², В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grudink.gvg@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2024 г.

В окончательной редакции 26 июня 2024 г.

Принята к публикации 27 июня 2024 г.

Методом химического газофазного осаждения с горячей вольфрамовой спиралью на подложке германия синтезированы алмазные нано- и микрочастицы, в спектрах фотолюминесценции которых наблюдались интенсивные полосы оптически активного комплекса, содержащего вольфрам. Исследовано влияние температуры подложки на интенсивность люминесценции вольфрам-содержащего комплекса и структурные свойства полученных алмазных частиц. Путем размещения вольфрамовой спирали под углом к плоскости подложки создавался градиент параметров роста вдоль поверхности подложки. Показано влияние одновременно изменяющихся в зависимости от расстояния спираль-подложка параметров роста на интенсивность люминесценции W-комплекса, скорость роста алмазных частиц, а также на их структурные свойства и фазовый состав.

Ключевые слова: алмаз, оптически активные дефекты, фотолюминесценция, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58609.169

1. Введение

Алмазные частицы (АЧ) с содержащими примесными атомами оптически активными точечными дефектами (центрами окраски) представляют большой интерес в качестве интенсивных и стабильных твердотельных источников излучения [1–4]. Так, например, в биологических и биомедицинских исследованиях в качестве флуоресцентных меток для визуализации объектов, а также для проведения люминесцентной нанотермометрии перспективны АЧ, излучающие в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра [5–8]. Преимуществом АЧ является их высокая химическая стойкость, биосовместимость и возможность химической функционализации поверхности. Одними из самых многообещающих для практического применения и хорошо изученных центров окраски являются точечные дефекты, включающие междоузельный атом IV группы (Si, Ge) и две ближайшие вакансии (V) в соседних узлах решетки [2]. В отрицательном зарядовом состоянии эти центры имеют короткие времена жизни в возбужденном состоянии и интенсивную узкую бесфононную линию (с максимумами на длине волны 738 nm для центра SiV⁻ и 602 nm для центра GeV⁻), в которой в основном сосредоточена интегральная интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) [2].

В качестве источника излучения перспективен также дефектный комплекс, в состав которого входит атом вольфрама (W-комплекс), характеризующийся интенсив-

ной полосой ФЛ, состоящей из перекрывающихся при комнатной температуре узких полос в диапазоне длин волн 690–780 nm [9–11]. Спектральное положение полосы W-комплекса находится в окне прозрачности биологических тканей и не перекрывается со спектральным диапазоном их автофлуоресценции.

Полоса ФЛ W-комплекса была отнесена к содержащему вольфрам оптически активному дефекту, так как наблюдалась только в алмазах, в процессе синтеза которых методом химического газофазного осаждения присутствовал твердотельный или газообразный источник атомов вольфрама. Полоса W-комплекса наблюдалась в спектрах ФЛ алмазных пленок и частиц, полученных: методом химического газофазного осаждения с горячей нитью (hot filament chemical vapor deposition — HFCVD) с использованием вольфрамовой спирали [12,13] или спирали из карбида вольфрама [14], методом химического осаждения из газовой фазы в дуговом разряде с применением содержащих вольфрам электродов [15] и при использовании содержащего вольфрам газообразного прекурсора в процессе плазмохимического газофазного осаждения [11]. Присутствие примеси вольфрама в алмазных пленках, полученных методом HFCVD, обнаружено в работе [16]. Люминесцентные свойства W-комплекса в широком диапазоне температур исследовались в [13,15].

Строение и состав W-комплекса, а также положение атома W в алмазной решетке и зарядовое состояние комплекса до настоящего времени окончательно не уста-

новлены. В [10] на основании полученных экспериментальных данных предположено, что вольфрам занимает междоузельное положение. Однако анализ особенностей спектров локальных колебательных мод в [15] позволил предположить, что атом W является дефектом замещения.

Особенности механизма формирования W-комплекса и влияние на него параметров процесса химического газозольного синтеза АЧ также мало изучены. Для практического применения представляет интерес исследование влияния параметров процесса роста частиц на интенсивность ФЛ W-комплекса. Целью настоящей работы являлось получение на подложке германия методом HFCVD алмазных частиц с интенсивной ФЛ W-комплекса и исследование влияния температуры подложки на ее интенсивность. Также в работе исследуется влияние одновременного изменения параметров роста на интенсивность люминесценции W-комплекса, морфологию, структурные свойства и фазовый состав АЧ, полученных в одном технологическом HFCVD-процессе. Для этого создавался градиент температуры подложки и концентраций свободных радикалов вдоль поверхности подложки за счет размещения под углом к плоскости подложки вольфрамовой спирали, служащей как для активации газовой смеси, так и в качестве источника атомов вольфрама. Люминесцентные и структурные свойства синтезированных АЧ исследовались методами ФЛ-спектроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

2. Методика эксперимента

Частицы синтезировались при следующих параметрах технологического HFCVD процесса: рабочее давление в реакторе — 48 Torr, расход водорода — 480 sccm, концентрация метана — 4%, время роста алмазных частиц — 1–2 h. В процессе HFCVD для активации газовой фазы применялась спираль из вольфрамовой проволоки, которая нагревалась до температуры в диапазоне 2100–2300°C. Диаметр вольфрамовой проволоки составлял 0.9 mm, спираль длиной 25 mm имела 5 витков диаметром 2 mm. Частицы синтезированы на подложках кристаллического германия, на которые в качестве центров зародышеобразования алмаза методом аэрозольного распыления наносились наноалмазы детонационного синтеза с характерным размером ~ 4 nm [17]. Плотность наноалмазов детонационного синтеза, нанесенных на поверхности подложек, составляла ~ 107 cm⁻². Размер используемых подложек германия составлял 5 × 18 × 0.3 mm. В качестве держателя подложек использовался молибденовый диск диаметром 26 mm и толщиной 4 mm. Контроль температуры держателя подложки осуществлялся с помощью термпары Pt-PtRh, вставленной в отверстие в боковой поверхности диска.

В работе применялись две конфигурации расположения вольфрамовой спирали относительно подложки:

параллельно поверхности подложки на расстоянии от нее 10 mm или под углом к поверхности подложки таким образом, что расстояние спираль-подложка изменялось от 5 до 10 mm.

Источником вольфрама являлась нагретая спираль, с поверхности которой происходило испарение атомов W. Введение в реактор углеводородов в процессе роста алмаза приводит к образованию слоя карбида вольфрама на поверхности спирали в течение первых 1–2 h роста, и последующему уменьшению интенсивности испарения атомов W с поверхности спирали [16]. Для достижения максимальной концентрации атомов W в процессе HFCVD синтеза со спиралью, расположенной под углом к поверхности подложки время роста ограничивалось одним часом.

Спектры КРС и ФЛ измерялись с помощью спектрометра Renishaw InVia, оснащенного конфокальным микроскопом. Спектральное разрешение спектрометра составляло ~ 1 cm⁻¹. Излучение возбуждающего аргонового лазера (длина волны 488 nm) фокусировалось объективом 100 × (NA = 0.9) в пятно на образце с диаметром ~ 1 μm. Спектры ФЛ и КРС регистрировались с одиночных изолированных АЧ при комнатной температуре. Изображения алмазных частиц были получены при помощи растрового электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Спектры КРС и ФЛ алмазных частиц, синтезированных при температурах подложки 670, 760, 840, 900°C с использованием спирали, параллельной подложке, приведены на рис. 1. Время роста частиц составляло ~ 2 h. В спектре КРС частицы, полученной при температуре 670°C, наблюдаются линии с максимумами в области частот 1140, 1332, 1360, 1495, 1610 cm⁻¹ (рис. 1, a). Слабая линия 1332 cm⁻¹ соответствует трижды вырожденной оптической фононной моде симметрии F_{2g} в центре зоны Бриллюэна в решетке алмаза (линия алмаза) и указывает на присутствие в АЧ кристаллической алмазной фазы (sp³-гибридизованного углерода) [18]. Линия с максимумом вблизи 1610 cm⁻¹ (G-линия) связана с присутствием графитовой фазы (sp²-гибридизованного углерода), а линия 1360 cm⁻¹ (D-линия) появляется из-за структурных дефектов в графитовых включениях [19]. Линия 1495 cm⁻¹ возникает из-за образования в частицах аморфного sp²-гибридизованного углерода [18]. Линии 1140 и 1495 cm⁻¹ также могут быть обусловлены наличием в АЧ трансполиацителеновых включений [19]. В [20] линии в области 1140 и 1495 cm⁻¹ связываются с валентными колебаниями связей C=C. В спектрах КРС частицы, полученной при температуре подложки 760°C, заметно увеличивается относительная интенсивность линии алмаза (максимум на частоте ~ 1334.6 cm⁻¹), G-линия имеет максимум вблизи

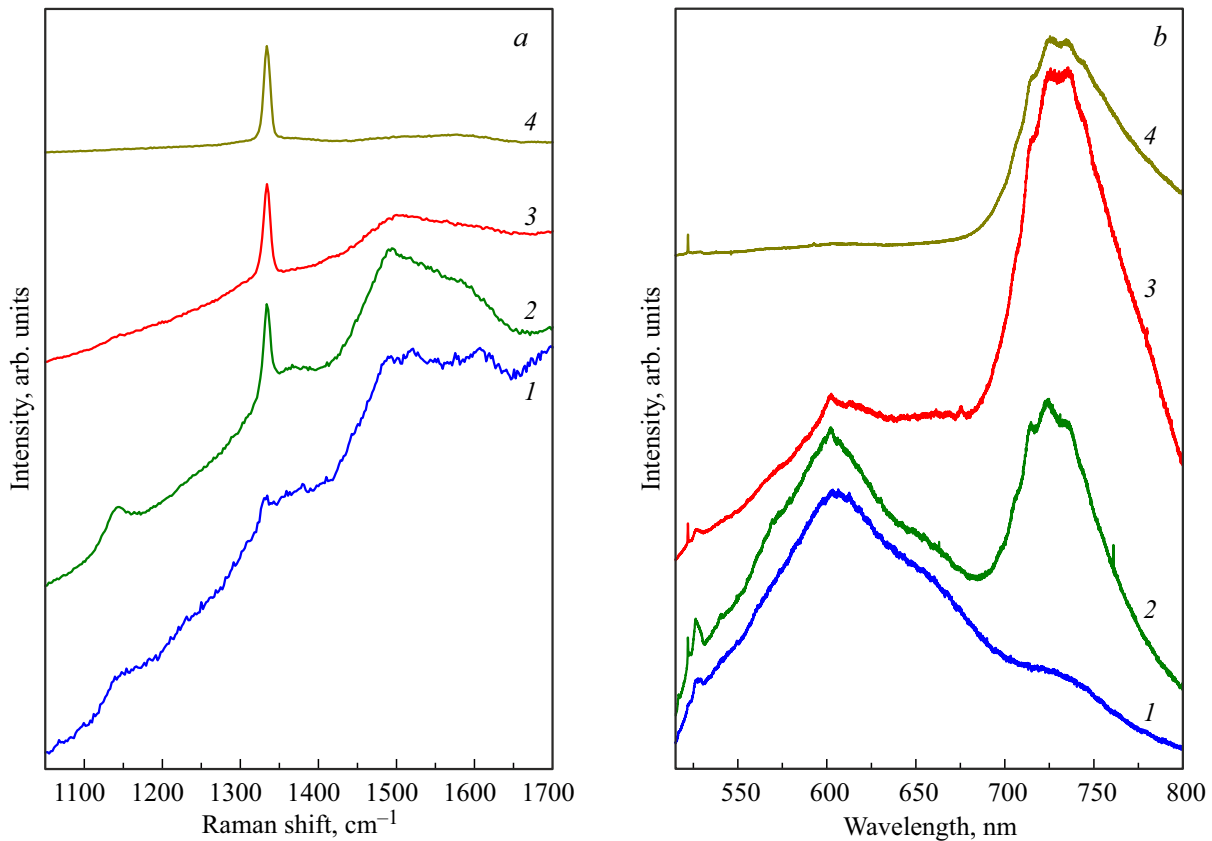


Рис. 1. Спектры *a*) КРС и *b*) ФЛ алмазных частиц, полученных методом HFCVD при температурах подложки: кривая 1 — 670°C, 2 — 760°C, 3 — 840°C, 4 — 900°C. Спектры КРС (2–4) нормированы на амплитуду линии КРС алмаза 1332 см⁻¹ (521.9 нм).

1590 см⁻¹. В спектрах 1 и 2 линии КРС наблюдаются на фоне широкополосной ФЛ.

В спектре КРС частицы, полученной при 840°C, присутствует интенсивная линия алмаза 1334.1 см⁻¹ и более слабые линии, обусловленные sp²-гибридизованным углеродом, наиболее интенсивная из которых 1505 см⁻¹ связана с аморфным sp²-гибридизованным углеродом, и практически исчезают линии в области 1140 и 1360 см⁻¹. При повышении температуры подложки до 900°C в спектрах полученных АЧ доминирует линия алмаза 1333.5 см⁻¹ на фоне слабых линий в области 1360, 1505, 1580 см⁻¹, обусловленных присутствием sp²-гибридизованного углерода. Ширины на половине высоты линий КРС алмаза в спектрах АЧ, полученных при температурах подложки 760, 840, 900°C, находятся в диапазоне 10–11 см⁻¹. Относительное содержание алмазной и графитовой фаз в АЧ оценивается по отношению интегральной интенсивности линии sp³-гибридизованного углерода к интегральной интенсивности всех линий, обусловленных sp²-гибридизованным углеродом в КРС-спектрах. Учитывая, что сечение КРС на sp²-гибридизованном углероде примерно в 50 раз больше, чем на sp³-гибридизованном углероде [21], можно сделать вывод о незначительной доли sp²-гибридизованного углерода

в АЧ, полученных при температурах подложки выше 760°C, и возрастании относительной доли алмазной фазы с ростом температуры подложки.

В спектрах ФЛ (рис. 1, *b*) в области длин волн 515–535 нм наблюдаются линии КРС алмаза. В спектрах 1 и 2 на рис. 1, *b* присутствует интенсивная широкая полоса ФЛ в диапазоне длин волн 520–800 нм с максимумом в области 600 нм. Происхождение этой полосы, возможно, обусловлено оптическими переходами между непрерывно распределенными энергетическими состояниями в запрещенной зоне алмаза, образующимися из-за присутствия аморфного углерода с sp²-гибридизацией [22] или неупорядоченного sp³-гибридизованного углерода [23]. Вклад в наблюдаемое широкополосное излучение может также давать излучательная рекомбинация донорно-акцепторных пар [24]. С повышением температуры подложки интенсивность широкой полосы ФЛ уменьшается, что в совокупности со снижением доли sp²-гибридизованного углерода, вероятно, свидетельствует об уменьшении концентрации структурных дефектов в алмазных частицах.

В спектрах ФЛ частиц, синтезированных при 760 и 840°C, проявляется слабая по интенсивности узкая линия в области 602 нм, которая соответствует бесфонной линии (БФЛ) центра окраски GeV в отрицатель-

ном зарядовом состоянии. Действительно, в процессе синтеза происходит травление подложки германия атомарным водородом и образование летучих радикалов GeHx. Перенос и осаждение радикалов на поверхность растущих АЧ с последующим вхождением германия в решетку алмаза и приводит к формированию центров окраски GeV [25].

В спектрах 2 и 3 на рис. 1, *b* присутствует полоса в области длин волн 690–780 nm, которую на основании литературных данных [14] можно приписать W-комплексу. Интенсивность полосы ФЛ W-комплекса увеличивается с ростом температуры подложки от 670 до 840°C, а затем при температуре 900°C наблюдается уменьшение ее интенсивности. Согласно [10,13], спектр фотолуминесценции W-комплекса состоит из пяти БФЛ. При комнатной температуре в спектре ФЛ W-комплекса наблюдается только БФЛ на длине волны 714.3 nm (1.736 eV), а также разрешаются линии фононных повторений на 724.4 и 734.5 nm (характерная энергия фонона ~ 24 meV), соответствующие этой БФЛ [10]. В спектрах ФЛ АЧ, синтезированных при температуре подложки 900°C, доминирует полоса W-комплекса и практически исчезает широкая фоновая полоса люминесценции.

Представляются наиболее вероятными две основные причины увеличения интенсивности линии ФЛ W-комплекса с ростом температуры подложки до 840°C. Первая причина связана с тем, что с ростом температуры подложки концентрация атомов вольфрама в алмазе экспоненциально возрастает за счет увеличения его растворимости [26] и, вследствие этого, возрастает концентрация оптически активных W-комплексов [27]. Второй причиной является влияние на интенсивность ФЛ процессов безызлучательной рекомбинации через структурные дефекты. Как отмечалось выше, с ростом температуры подложки концентрация структурных дефектов в АЧ уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации центров безызлучательной рекомбинации и, соответственно, росту интенсивности ФЛ W-комплекса при увеличении температуры подложки вплоть до 840°C. В то же время, наблюдающееся уменьшение интенсивности ФЛ при дальнейшем увеличении температуры до 900°C обусловлено тем, что начинает преобладать другой механизм влияния наличия структурных дефектов на концентрацию W-комплексов. Разумно предположить, что оптически активные W-комплексы предпочтительно формируются в области вблизи дефектов структуры алмазной решетки. Это связано с тем, что из-за большего размера атомного радиуса вольфрама (1.35 pm) по сравнению с радиусом атомов углерода (0.7 pm), атомам W предпочтительно встраиваться в дефектные области, где присутствуют напряжение растяжения и вакансии. Уменьшение с ростом температуры подложки концентрации дефектов структуры в АЧ приводит к уменьшению концентрации W-комплексов и, соответственно, величины сигнала ФЛ.

Косвенным подтверждением сделанного предположения служат результаты, полученные в работах [14,16,26,28]. Так, в [28] был сделан вывод о встраивании атомов W в области вблизи дислокаций, в результате чего происходит подавление распространения дислокаций в растущем алмазном слое. В [14] в спектрах ФЛ алмазных пленок, полученных методом HFCVD, в спектре ФЛ наблюдался триплет с максимумами на длинах волн 717, 726, и 738 nm, причина возникновения которого приписана внедрению атомов W в растущую алмазную пленку. Возрастание интенсивности этой полосы ФЛ с увеличением дефектности в алмазной пленке позволило авторам работы сделать вывод о том, что атомы W предпочтительно встраиваются в дефектные области алмазных кристаллитов. При этом само по себе внедрение вольфрама в алмазную пленку не приводило к увеличению концентрации в ней областей со структурными дефектами.

Также отметим, что в спектрах ФЛ алмазных слоев с высоким кристаллическим совершенством люминесценция W-комплекса может не наблюдаться. Так, авторы [16] не наблюдали линии W-комплекса в спектрах ФЛ гомоэпитаксиальных алмазных пленок, полученных методом HFCVD при концентрации вольфрама около 10 ppm. В работе [26] в спектрах ФЛ алмазных слоев, полученных на подложке монокристаллического алмаза методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения с легированием в процессе роста атомами W, в спектрах ФЛ также не наблюдалась линия W-комплекса. Таким образом, структурные дефекты в алмазной решетке, формирование которых зависит от температуры подложки, оказывают существенное влияние на интенсивность ФЛ W-комплекса.

Для применения в качестве источников излучения в ближнем ИК-диапазоне необходимы АЧ с максимальной интенсивной линией люминесценции W-комплекса. Повышение интенсивности может быть достигнуто путем увеличения концентрации W-комплексов за счет увеличения степени легирования АЧ вольфрамом. Источником вольфрама в методе HFCVD является вольфрамовая спираль, с поверхности которой при нагреве испаряются атомы W. Они диффундируют через газовую среду к подложке, адсорбируются на поверхность растущих алмазных кристаллитов и, мигрируя по ней, встраиваются в алмазную решетку.

Концентрация W-комплексов в АЧ зависит от концентрации атомов W в газовой фазе вблизи подложки, механизма протекания процессов адсорбции/десорбции атомов W на поверхность растущей алмазной грани и формирования W-комплексов. Уменьшение скорости роста алмазной фазы может увеличить концентрацию W-комплексов в АЧ. В процессе HFCVD-синтеза скорость роста зависит от температуры подложки, концентрации углеродсодержащих прекурсоров и атомарного водорода в газовой фазе вблизи подложки. В зависимости от расстояния между спиралью и подложкой значение величин каждого из этих параметров меняется.

Экспериментальные исследования и модельные расчеты профилей концентрации атомарного водорода, метила (основного прекурсора роста алмаза), температуры газовой смеси, которая в методе HFCVD близка к температуре подложки как функции расстояния между спиралью и подложкой для расположенной параллельно подложке спирали, проводились в [29–31]. С увеличением расстояния между спиралью и подложкой происходит уменьшение концентрации атомарного водорода, метила и температуры газовой смеси вблизи поверхности подложки, что приводит к уменьшению скорости роста АЧ [31]. В настоящей работе одновременное уменьшение значений перечисленных выше параметров роста в одном технологическом процессе реализовывалось за счет использования вольфрамовой спирали, размещенной под углом к плоскости подложки. Применение наклонной спирали имело цель создать в процессе HFCVD градиент концентраций атомарного водорода, метила и температуры подложки вдоль проекции спирали на подложку. Мы полагаем, что реализация такого подхода позволяет в зависимости от расстояния между спиралью и подложкой проводить рост АЧ при различных локальных температурах на поверхности подложки, локальных концентрациях свободных радикалов вблизи поверхности АЧ и, соответственно, с различными скоростями роста. Для наклонной спирали вследствие теплопереноса и термодиффузионного выноса радикалов вдоль спирали величины изменения концентрации радикалов и температуры вблизи подложки в зависимости от расстояния спираль-подложка меньше, чем для спирали, расположенной параллельно подложке.

Измерение температуры подложки проводилось с помощью вставленной в держатель подложки термопары Pt-PtRh. В случае применения наклонной спирали такой способ измерения дает некоторое усредненное значение температуры подложки. Локальные температуры АЧ на поверхности подложки отличаются от этого значения как в меньшую, так и в большую стороны. Синтез АЧ проводился в диапазоне температур подложки 800–900°C, в котором наблюдалась максимальная интенсивность ФЛ W-комплекса (рис. 1, б).

На рис. 2 показаны характерные изображения АЧ, синтезированных при температуре подложки ~ 820°C и находящихся в процессе HFCVD роста в областях подложки, расположенных на различном расстоянии от спирали ~ 5, ~ 6.5, ~ 8, ~ 10 mm. Расстояние между спиралью и подложкой определялось как расстояние по нормали к области поверхности подложки, где располагалась исследуемая АЧ. Синтезированные АЧ имеют поликристаллическую структуру с выходящими на ее поверхность гранями 111 и 100. С уменьшением расстояния спираль-подложка характерный размер АЧ возрастает с ~ 0.7 до ~ 1.8 μm при практически не изменяющейся морфологии поверхности АЧ (практически постоянном отношении размера граней к размеру частиц). Из анализа данных РЭМ следует, что с уве-

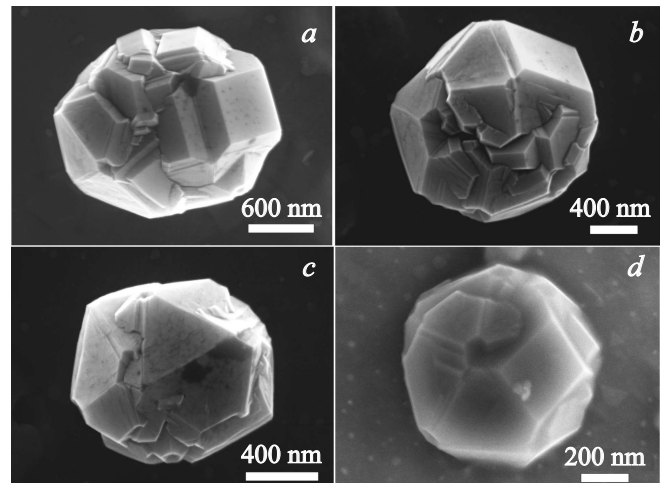


Рис. 2. РЭМ-изображения алмазных частиц, полученных при температуре подложки ~ 820°C и расположенных на расстоянии между спиралью и подложкой: *a* = 5 mm, *b* = 6.5 mm, *c* = 8 mm, *d* = 10 mm.

личением расстояния спираль-подложка с 5 до 10 mm скорость роста АЧ уменьшается с ~ 1.8 до ~ 0.7 μm/h.

На рис. 3 представлены спектры КРС (*a, c*) и ФЛ (*b, d*) АЧ, полученные при размещении вольфрамовой спирали под углом к плоскости подложки при температурах подложки соответственно 820 (*a, b*) и 870°C (*c, d*). Спектры записаны с АЧ, расположенных в области вблизи проекции спирали на подложку на различном расстоянии от спирали ~ 5, ~ 6.5, ~ 8, ~ 10 mm. Спектры КРС и ФЛ нормированы на амплитуду линии КРС алмаза ~ 1333 cm⁻¹ (521.9 nm).

В спектрах КРС (рис. 3, *a* и *c*) доминирует интенсивная линия алмаза (с максимумом ~ 1333 cm⁻¹), а также наблюдаются линии в области 1490 и 1580 cm⁻¹, обусловленные sp²-гибридизованным углеродом. В спектрах КРС на рис. 3, *c* появляется также D-линия с максимумом в области 1355 cm⁻¹. Отношения интенсивностей линий sp³/sp²-гибридизованного углерода в спектрах КРС для полученных в одном и том же технологическом процессе АЧ незначительно отличаются при разных расстояниях спираль-подложка. Содержание sp²-гибридизованного углерода выше в АЧ, полученных при температуре подложки 870°C (рис. 3, *c*). С увеличением расстояния между спиралью и подложкой происходит увеличение ширины на половине высоты линии КРС алмаза с 9.3 до 12.0 cm⁻¹ и с 8.6 до 10.3 cm⁻¹ для АЧ, полученных, соответственно, при температурах подложки ~ 820 и ~ 870°C.

В спектрах ФЛ частиц, помимо интенсивной линии W-комплекса, наблюдается малоинтенсивная бесфонная линия центра окраски GeV с максимумом на 602 nm, интенсивность которой слабо зависит от температуры подложки в области 820–870°C, так и скорости роста, меняясь в последнем случае не более чем на 50%. Отметим, что в спектрах 1 и 2 (рис. 3, *d*) на фоне

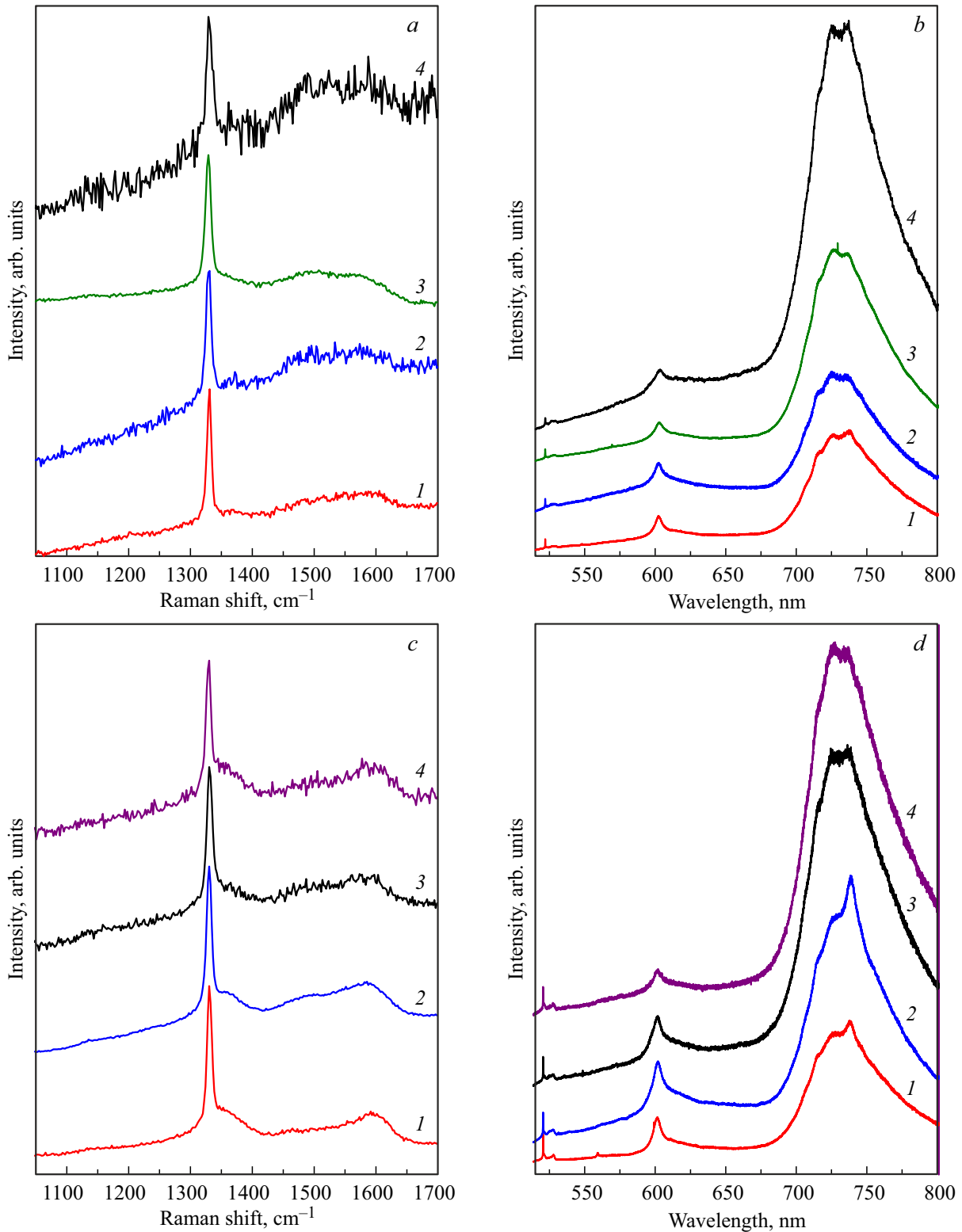


Рис. 3. Спектры КРС (*a, c*) и ФЛ (*b, d*) алмазных частиц, полученных в одном технологическом процессе с наклонной относительно подложки вольфрамовой спиралью при температуре подложки около 820°C (*a, b*) и 870°C (*c, d*). Расстояние между спиралью и подложкой: кривая 1 — 5 mm, 2 — 6.5 mm, 3 — 8 mm, 4 — 10 mm. Спектры КРС и ФЛ нормированы на амплитуду линии КРС алмаза $\sim 1333 \text{ cm}^{-1}$ (521.9 nm).

интенсивной линии W-комплекса наблюдается слабая БФЛ центра окраски SiV с максимумом в области 738 nm. Появление этой линии мы связываем с наличием остаточного кремния на внутренних деталях реактора.

С увеличением расстояния между спиралью и подложкой (номера спектров с 1 по 4) наблюдается возрастание интенсивности люминесценции W-комплекса (рис. 3, b и d). Максимальное значение интенсивности линии люминесценции W-комплекса достигнуто для АЧ, полученных при температуре подложки $\sim 820^\circ\text{C}$ и расположенных на расстоянии 10 mm от спирали (спектр 4 на рис. 3, b). При увеличении расстояния спираль-подложка с 5 до 10 mm интенсивность линии люминесценции W-комплекса возрастает в ~ 3.5 и ~ 3 раза для АЧ, полученных, соответственно, при температурах подложки 820 и 870°C . Таким образом, снижение скорости роста АЧ примерно в 2.6 раза (температура подложки 820°C) за счет изменения локальных параметров HFCVD-процесса сопровождается увеличением сигнала люминесценции W-комплекса в ~ 3.5 раза.

В использованной нами геометрии эксперимента с наклонной спиралью локальные изменения одновременно температуры АЧ, концентрации метила и атомарного водорода привели почти к трехкратному изменению скорости роста АЧ при незначительном изменении отношения sp^3/sp^2 -гибридизованного углерода. При этом локальное изменение температуры подложки слабо влияет на изменения содержания sp^2 -гибридизованного углерода. Увеличение концентрации метила приводит к возрастанию скорости роста и содержания sp^2 -гибридизованного углерода. Однако одновременный рост концентрации атомарного водорода, ответственного за травление sp^2 -гибридизованного углерода, позволяет сохранить практически неизменным отношение sp^3/sp^2 -гибридизованного углерода.

Следует отметить, что для АЧ, полученных в одном технологическом процессе с наклонной спиралью, интенсивность люминесценции центра окраски GeV практически не зависит от скорости роста АЧ при изменении расстояния спираль-подложка и температуры подложки. С другой стороны, в работах [13,32] наблюдалось возрастание интенсивности люминесценции центра окраски GeV с ростом концентрации метана в газовой смеси и, соответственно, скорости роста алмазной фазы. При этом увеличение концентрации центров GeV в [32] связывалось с увеличением вероятности формирования алмазной фазы вокруг адсорбированного на поверхности алмаза атома Ge прежде его десорбции в газовую фазу. В нашем случае наклонной спирали увеличение концентрации метана в смеси также соответствует возрастанию концентрации углеводородных прекурсоров вблизи АЧ. Однако происходящее одновременно увеличение концентрации атомарного водорода и локальной температуры подложки вблизи АЧ приводит к увеличению вероятности диссоциации Ge-C и десорбции Ge с поверхности растущих АЧ. Таким образом, интенсивность люминесценции центра GeV, подверженная разнонаправленному

влиянию изменяющихся параметров роста, в нашем случае слабо зависит от скорости роста.

Атомы вольфрама испаряются с поверхности нагретой спирали и диффундируют к растущим АЧ, адсорбируются на поверхность алмазных кристаллитов и, мигрируя по ней, образуют связь со встроенными в поверхность алмаза атомами углерода со свободной связью. Вероятно, энергия связи вольфрама с поверхностными атомами углерода достаточно большая, и поэтому при варьировании расстояния спираль-подложка изменения локальной температуры и концентрации атомарного водорода не оказывают заметного влияния на десорбцию вольфрама в газовую фазу. Отсутствие заметных изменений в спектрах КРС с уменьшением скорости роста АЧ свидетельствует о том, что варьирование локальных параметров роста не оказывает заметного влияния на структурные свойства и фазовый состав АЧ. Это означает, что уменьшение скорости роста АЧ практически не влияет на процессы встраивания атомов W в алмазную решетку и последующее формирование W-комплексов. Основной причиной наблюдаемого возрастания интенсивности люминесценции W-комплекса с уменьшением скорости роста АЧ является увеличение концентрации атомов W в алмазной решетке.

4. Заключение

Методом HFCVD на подложке кристаллического германия синтезированы алмазные нано- и микрочастицы с люминесцирующим вольфрам-содержащим комплексом. При комнатной температуре в спектрах ФЛ в диапазоне длин волн 690–780 nm наблюдалась полоса люминесценции W-комплекса. Исследования влияния температуры подложки в диапазоне 670–900°C на интенсивность линии ФЛ W-комплекса показало, что максимальная интенсивность ФЛ достигается при температуре подложки вблизи 840°C . Увеличение температуры подложки сопровождалось снижением содержания sp^2 -гибридизованного углерода в АЧ и уменьшением сигнала широкой фоновой люминесценции, связанной дефектными энергетическими состояниями в запрещенной зоне. Причиной слабой интенсивности ФЛ W-комплекса в АЧ, полученных при низких температурах подложки, являются процессы безызлучательной рекомбинации через состояния дефектов в запрещенной зоне и низкая растворимость вольфрама в алмазе. Сравнительный анализ КРС- и ФЛ-спектров исследуемых АЧ дал основание полагать, что, скорее всего, в процессе роста АЧ люминесцентные W-комплексы предпочтительно формируются в областях вблизи дефектов структуры алмазной решетки. Уменьшение содержания областей со структурными дефектами в АЧ, полученных при температуре подложки $\sim 900^\circ\text{C}$, является причиной снижения концентрации люминесцентных W-комплексов и наблюдаемого в эксперименте падения интенсивности люминесценции W-комплекса.

При HFCVD-синтезе алмазных частиц с использованием вольфрамовой спирали, размещенной под углом к плоскости подложки, за счет изменения расстояния спираль-подложка вдоль поверхности подложки создавался градиент параметров технологического процесса: концентрации атомарного водорода, метила и температуры подложки. Увеличение расстояния спираль-подложка с 5 до 10 mm сопровождалось уменьшением локальной температуры подложки и локальной концентрации свободных радикалов вблизи ее поверхности, что привело к уменьшению скорости роста АЧ в ~ 2.6 раза и к возрастанию в ~ 3.5 раза интенсивности ФЛ W-комплекса (при усредненном значении температуры подложки $\sim 820^\circ\text{C}$). Предположено, что основной причиной возрастания интенсивности люминесценции W-комплекса является увеличение концентрации атомов W в алмазной решетке с уменьшением скорости роста алмазных частиц.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания FFUG-2024-0017.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Aharonovich, E. Neu. *Adv. Opt. Mater.* **2**, 10, 911 (2014).
- [2] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M.E. Trusheim, I. Aharonovich. *Nature Commun.* **10**, 1, 5625 (2019).
- [3] N. Nunn, M.D. Torelli, A. Ajoy, A.I. Smirnov, O. Shenderova. *Rev. Adv. Chem.* **12**, 1, 1 (2022).
- [4] D. Chen, N. Zheludev, W.-B. Gao. *Adv. Quantum Technol.* **3**, 2, 1900069 (2020).
- [5] O.A. Shenderova, A.I. Shames, N.A. Nunn, M.D. Torelli, I. Vlasov, A. Zaitsev. *J. Vac. Sci. Technol. B* **37**, 3, 030802 (2019).
- [6] Y.-T. Chuang, S.-D. Chen, W.-C. Huang, T.-L. Shen, M.-S. Chang, Y.-F. Chen, Y.-P. Hsieh, Y.-H. Chang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 43, 49006 (2020).
- [7] A. Mzyk, Y. Ong, A.R. Ortiz Moreno, S.K. Padamati, Y. Zhang, C.A. Reyes-San-Martin, R. Schirhagl. *Anal. Chem.* **94**, 1, 225 (2021).
- [8] W. Liu, M.N.A. Alam, Y. Liu, V.N. Agafonov, H. Qi, K. Koynov, V.A. Davydov, R. Uzbekov, U. Kaiser, T. Lasser, F. Jelezko, A. Ermakova, T. Weil. *Nano Lett.* **22**, 7, 2881 (2022).
- [9] S. Lal, S. Liu, S. Gangopadhyay, M.S. Haque, H.A. Naseem. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 25, 3640 (1997).
- [10] F. Anderson, T. Dallas, S. Lal, S. Gangopadhyay, M. Holtz. *Solid State Commun.* **102**, 12, 867 (1997).
- [11] K. Beha, H. Fedder, M. Wolfert, M.C. Becker, P. Siyushev, M. Jamali, A. Batalov, C. Hinz, J. Hees, L. Kirste, H. Obloh, E. Gheeraert, B. Naydenov, I. Jakobi, F. Dolde, S. Pezzagna, D. Twittchen, M. Markham, D. Dregely, H. Giessen, J. Meijer, F. Jelezko, C.E. Nebel, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, J. Wrachtrup. *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 895 (2012).
- [12] J.W. Steeds, N.C. Burton, A.R. Lang, D. Pickard, Yu.G. Shreter, J.E. Butler. *Solid State Phenom.* **51–52**, 271 (1996).
- [13] K.V. Bogdanov, I.E. Kaliya, M.A. Baranov, S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, A.V. Baranov. *Mater.* **15**, 23, 8510 (2022).
- [14] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Prawer, K. Nugent. *J. Appl. Phys.* **80**, 4, 2187 (1996).
- [15] S. Lal, T. Dallas, S. Yi, S. Gangopadhyay, M. Holtz, F.G. Anderson. *Phys. Rev. B* **54**, 19, 13428 (1996).
- [16] S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, A. Chayahara, T. Teraji, S.-I. Shikata. *Diam. Relat. Mater.* **48**, 19 (2014).
- [17] Н.А. Феоктистов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.А. Толмачев, И.В. Коркин, А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев. *ЖТФ* **81**, 5, 132 (2011). [N.A. Feoktistov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, V.A. Tolmachev, I.V. Korokin, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. *Tech. Phys.* **56**, 5, 718 (2011)].
- [18] S. Prawer, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. R. Soc. A* **362**, 1824, 2537 (2004).
- [19] A. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **63**, 12, 121405(R) (2001).
- [20] E. Ekimov, A.A. Shiryayev, Y. Grigoriev, A. Averin, E. Shagieva, S. Stehlik, M. Kondrin. *Nanomater.* **12**, 3, 351 (2022).
- [21] D.-W. Kweon, J.-Y. Lee, D. Kim. *J. Appl. Phys.* **69**, 12, 8329 (1991).
- [22] L. Bergman, M.T. McClure, J. Glass, R. Nemanich. *J. Appl. Phys.* **76**, 5, 3020 (1994).
- [23] S. Rahman, M. Othman, P. May. *Adv. Mater. Res.* **501**, 271 (2012).
- [24] K. Fabisiak, W. Bala, K. Paprocki, M. Szreiber, C. Unizkiewicz. *Opt. Mater.* **31**, 12, 1873 (2009).
- [25] С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, К.В. Богданов, А.В. Баранов, В.Г. Голубев. *ФТТ* **62**, 5, 807 (2020). [S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, V.G. Golubev. *Phys. Solid State* **62**, 5, 919 (2020)].
- [26] X. Chang, X. Yan, S. Fan, J. Su, Y.-F. Wang, R. Wang, G. Chen, J. Wang, W. Wang, H.-X. Wang. *IEEE Trans. Electron Devices* **68**, 12, 6228 (2021).
- [27] L. Tang, R. Yue, Y. Wang. *Carbon* **130**, 458 (2018).
- [28] S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chayahara, S. Tanaka, Y. Mokuno. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 3, 032108 (2018).
- [29] Yu.A. Mankelevich, N.V. Suetin, M.N.R. Ashfold, J.A. Smith, E. Cameron. *Diam. Relat. Mater.* **10**, 3–7, 364 (2001).
- [30] J.A. Smith, M.A. Cook, S.R. Langford, S.A. Redman, M.N.R. Ashfold. *Thin Solid Films* **368**, 2, 169 (2000).
- [31] Q. Wei, M.N.R. Ashfold, Yu.A. Mankelevich, Z.M. Yu, P.Z. Liu, L. Ma. *Diam. Relat. Mater.* **20**, 5–6, 641 (2011).
- [32] V. Sedov, A. Martyanov, A. Altakhov, S. Savin, E. Dobretsova, I. Tiazhelov, D. Pasternak, I. Kaplunov, V. Rogalin, V. Ralchenko. *J. Russ. Laser Res.* **43**, 4, 503 (2022).

Редактор Е.В. Толстякова