

11;12

Аэрозольное нанесение детонационных наноалмазов в качестве зародышей роста нанокристаллических алмазных пленок и изолированных частиц

© Н.А. Феоктистов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.А. Толмачев, И.В. Коркин,
А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: golubev@gvg.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 21 октября 2010 г.)

Детально исследован процесс аэрозольного нанесения детонационных наноалмазов (ДНА) на кремниевую подложку и продемонстрирована возможность последующего выращивания на подложках с ДНА нанокристаллических алмазных пленок и изолированных частиц. Показано, что, изменяя время нанесения и весовую концентрацию ДНА в суспензии в диапазоне 0.001–1%, возможно изменять форму агломератов ДНА и их число на единицу площади поверхности подложки (N_s) от 10^8 до 10^{11} см⁻². Методом микроволнового плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложке с осажденными агломератами ДНА с $N_s \approx 10^8$ см⁻² выращены субмикронные изолированные алмазные частицы. При $N_s \approx 10^{10}$ см⁻² выращены тонкие (~ 100 nm) наноалмазные пленки со среднеквадратичной шероховатостью поверхности, не превышающей 15 nm.

Введение

Термин „детонационный наноалмаз“ (ДНА) сегодня применяется для определения разновидности синтетического алмаза, получаемой при детонации сильных взрывчатых веществ из углерода, содержащегося в их составе [1].

ДНА были впервые синтезированы в СССР, их промышленное производство появилось в конце 1980 г. [2,3]. В основу метода синтеза была положена красивая идея — использование ударной волны для создания необходимых высоких давлений и использование углерода, самого взрывчатого вещества, как исходного материала для построения алмазного кристалла. Короткое время взрыва определило малый размер алмазных кристалликов — их типичный размер составляет, как правило, 3–6 nm.

С точки зрения фундаментальной науки интерес к ДНА определяется их принадлежностью к семейству новых нанокристаллических материалов, открытых в конце прошлого века — фуллеренам, луковичной форме углерода, и нанографиту. Как оказалось, при определенных условиях нагревания наноалмазы перестраивают свою структуру, образуя вложенные друг в друга углеродные сферы — наноматрешку — углеродную луковку или многослойный фуллерен. В свою очередь, эта луковичная форма углерода под действием электронного луча может снова перестроиться в наноалмаз [4]. Кроме привлекательной возможности изучать структурные превращения на наноуровне не менее интригующим было обнаружение наноалмазов в метеоритах [5] и удивительный факт чрезвычайно узкого распределения наноалмазных кристаллитов по размерам вблизи 4 nm [6].

Исследования последних лет показали целый ряд возможных применений наноалмазов, среди которых следует особо отметить биомедицинские приложения [7], использование наноалмазов в качестве носителей металлов катализаторов платиновой группы [8,9] и хроматографического сорбента [10].

Большое распространение получило применение ДНА в качестве центров зародышеобразования для выращивания методами газофазного осаждения (CVD) алмазных островковых [11], Лангмюр–Блоджет [12], нанокристаллических [11,13–19] и микрокристаллических [14,17,20,21] пленок.

В настоящее время большой интерес вызывают создание и исследование однофотонных эмиттеров в видимой — ближней ИК области спектра на основе фотоактивных центров (центров окраски). Эти центры образуются в ДНА примесью замещения и структурным дефектом (азот–вакансия [22–26] и кремний–вакансия [11,27]). Центры окраски обладают замечательными излучательными свойствами — яркостью и стабильностью при комнатной температуре, высокой квантовой эффективностью, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями [11,24,27]. Данные свойства в сочетании с нанометровыми размерами центров открывают перспективы для создания изолированных однофотонных эмиттеров для квантовых оптических исследований, обработки информации, криптографии и наноразмерной магнитометрии [28,29]. Нетоксичность, биосовместимость и возможность функционализировать поверхность [30–37] стимулируют активные исследования по созданию на основе данных излучательных центров биомаркеров и устройств для получения изображений биологических объектов.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию процесса аэрозольного нанесения ДНА на кремниевую подложку и демонстрации возможности последующего выращивания на подложках с ДНА нанокристаллических алмазных пленок и изолированных частиц.

1. Технология нанесения агломератов детонационных наноалмазов

Агломераты ДНА наносились методом аэрозольного распыления водной суспензии ДНА на кремниевые подложки, предварительно промытые в хромовой смеси и дистиллированной воде, расположенные в ростовой камере установки микроволнового плазмохимического осаждения из газовой фазы (MWPECVD).

Водная суспензия ДНА, применяемая при аэрозольном распылении, готовилась следующим образом. В качестве исходного материала использовался промышленный порошок ДНА производства СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург), полученный детонацией стандартной смеси тринитротолуол/гексоген (соотношения 60/40) и выделенный методом окисления неалмазного углерода азотной кислотой под давлением [38]. Образцы были подвергнуты дополнительной очистке от металлических примесей [39]. Контроль степени очистки от примесей железа осуществлялся по способу, предложенному в [40]. Из полученной водной суспензии методом центрифугирования выделялась фракция со средним размером агломератов частиц ДНА приблизительно 40 нм, что контролировалось методом динамического светового рассеяния с использованием прибора Malven Zetasizer ZN 3600e.

Инжектором аэрозоля служил аэрограф Iwata custom micron-SB. Водная суспензия ДНА распылялась потоком аргона или азота. Этот распыляющий газ подавался на газовый клапан аэрографа под избыточным к атмосфере давлением. Газовый поток разбивал водную суспензию на мелкие капли и переносил их к подложке.

В идеале желательно добиться такой ситуации, когда в распыленной капле суспензии содержится только один агломерат ДНА минимального размера. При осаждении такой капли на подложку не будет происходить укрупнения размеров агломератов при последующем испарении жидкости. В связи с этим основное внимание уделялось уменьшению размера капель и увеличению их количества. Для этого дополнительно осуществлялась зарядка капель, приводящая к их дроблению в процессе распыления, и находилась оптимальная весовая концентрация ДНА в распыляемой суспензии. Зарядка капель осуществлялась подачей напряжения на металлическую диафрагму с отверстием диаметром 3 мм, через которое проходил газовый поток с каплями суспензии, расположенную на расстоянии 3 мм от выходного сопла аэрографа. Подложка размещалась на неподвижном держателе перпендикулярно направлению газового потока, причем центр подложки совпадал с осью газового потока.

Для достижения большей однородности нанесения держатель подложки вращался с частотой $2-5\text{ s}^{-1}$, а центр подложки смещался относительно оси газового потока. Весовая концентрация ДНА в суспензии изменялась в пределах $K = 1-0.001\%$. Распыление осуществлялось в камере при давлении в ней $0.2-1\text{ kg/cm}^2$.

Параметры процесса нанесения агломератов ДНА на кремниевую подложку диаметром 100 мм были следующие: давление распыляющего газа — 3 kg/cm^2 , расход распыляющего газа $6000-8000\text{ sccm}$ (cm^3 газа при нормальных условиях в минуту), расход суспензии $0.1-0.5\text{ cm}^3/\text{min}$, температура подложки $70-150^\circ\text{C}$, заряжающее напряжение — 1.7 kV , расстояние от сопла инжектора до центра подложки $150-300\text{ mm}$.

Рост нанокристаллических алмазных пленок и изолированных частиц с использованием нанесенных агломератов ДНА в качестве центров зародышеобразования алмазной фазы проводился методом MWPECVD в смеси метана с водородом. Параметры осаждения были следующие: микроволновая мощность $500-600\text{ W}$ (2.45 GHz), температура подложки $650-700^\circ\text{C}$, расход водорода — 500 sccm , расход метана $2-5\text{ sccm}$, давление $15-20\text{ Torr}$, скорость роста $3-5\text{ nm/min}$. Толщина растущей пленки контролировалась методом *in-situ* интерферометрии на длине волны 970 nm .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Доминирующая форма агломератов ДНА, осажденных из отдельных капель суспензии, представлена на рис. 1 для разных весовых концентраций ДНА в суспензии. Измерения выполнялись сканирующим зондовым микроскопом (СЗМ).

По мере уменьшения концентрации ДНА в водной суспензии форма осажденных образований изменяется от крупных, микронного размера, до агломератов ДНА высотой $10-30\text{ nm}$. При большой весовой концентрации ДНА в суспензии (K) осажденная капля, испаряясь, оставляет агломерат ДНА в виде холма (рис. 1, *a*). При уменьшении K высота агломератов уменьшается и появляется все большее их количество в виде плоских дисков (рис. 1, *b*), которые при дальнейшем снижении концентрации распадаются на агломераты ДНА латерального размера $40-100\text{ nm}$ (рис. 1, *c*). При малых K увеличение числа агломератов на единицу площади (N_s) достигалось увеличением времени нанесения.

Химический состав и размерные характеристики осажденных на подложку агломератов ДНА исследовались методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), который является вариантом широко используемого метода резерфордского обратного рассеяния. В отличие от резерфордского обратного рассеяния, использующего легкие ионы MeV энергий, РИСЭ использует ионы с энергией от десятков до сотен килоэлектрон-вольт

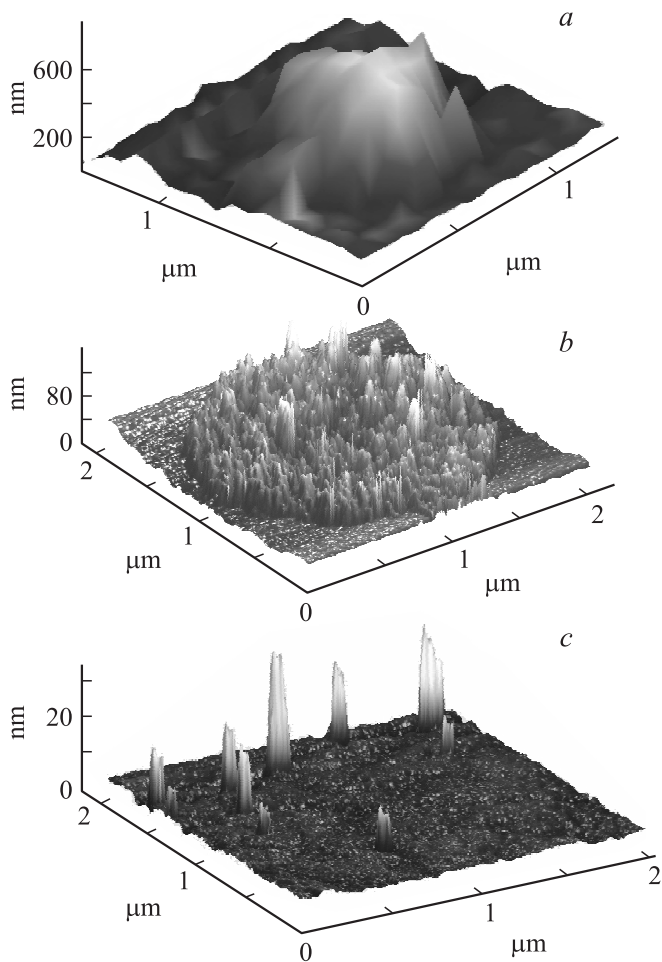


Рис. 1. Типичная форма осажденных на кремниевую подложку агломератов детонационного наноалмаза при различных весовых концентрациях ДНА в водной суспензии: *a* — $K = 1$, *b* — 0.001, *c* — 0.001%.

и ориентирован на исследование пленок нанометровых толщин.

Ионы водорода H^+ с энергией около 230 keV, образующие монокинетический пучок с расходимостью в сотые доли градуса, облучают кремниевую подложку ориентации [100] в направлении, нормальном к подложке (режим каналирования), взаимодействуют с веществом и рассеиваются под разными углами. При движении внутри образца и рассеянии ионы теряют разную энергию в зависимости от глубины, на которой происходит рассеяние, а также вида атома, с которым произошло соударение. Измерения РИСЭ-спектров, т. е. зависимостей интенсивности потока рассеянных ионов от их энергии, проводились при угле рассеяния 120° .

При совпадении направления ионного пучка с направлением [100] монокристалла верхние (прилегающие к поверхности) атомы кремния экранируют остальные атомы подложки, расположенные под ними. В результате интенсивность рассеяния ионов от подложки значительно уменьшается, что существенно повышает контраст-

ность сигнала ионов, рассеянных другими атомами (не кремния).

На рис. 2 приведены спектры энергий ионов H^+ , рассеянных под углом 120° от кремниевой подложки, покрытой агломератами ДНА, с $N_s \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Величина N_s определялась сканирующим зондовым микроскопом.

Пики при энергии 170–180 keV соответствуют рассеянию на атомах углерода, пик при энергии 208 keV — рассеянию от атомов кремния, лежащих на поверхности подложки. Небольшой пик при энергии 185–190 keV соответствует кислороду, вероятно, принадлежащему естественному слою окисла на поверхности подложки. Отметим, что энергетическая протяженность пика соответствует толщине слоя материала, из которого рассеиваются ионы, а высота пропорциональна коэффициенту заполнения поверхности веществом другого типа (в нашем случае — углерод на кремниевой поверхности). Анализ формы пика углерода позволяет сделать вывод о разбросе в высоте агломератов ДНА. Техника проведения модельных расчетов спектров РИСЭ подробно рассмотрена в [41]. При проведении расчета нами варьировалась средняя высота агломератов ДНА (*d*), распределение покрытых участков по высоте (σ — средне-квадратическое отклонение, разброс, функции распределения Гаусса), коэффициент заполнения поверхности агломератами ДНА. В результате моделирования для образца с $N_s \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ получены следующие значения: $d = 20 \text{ nm}$, $\sigma = 2 \text{ nm}$, коэффициент заполнения — 17%.

Отметим, что характеристики, полученные методом РИСЭ, в целом находятся в соответствии с результатами сканирующей зондовой микроскопии. Основное отличие заключается в небольшом (17%) значении коэффициен-

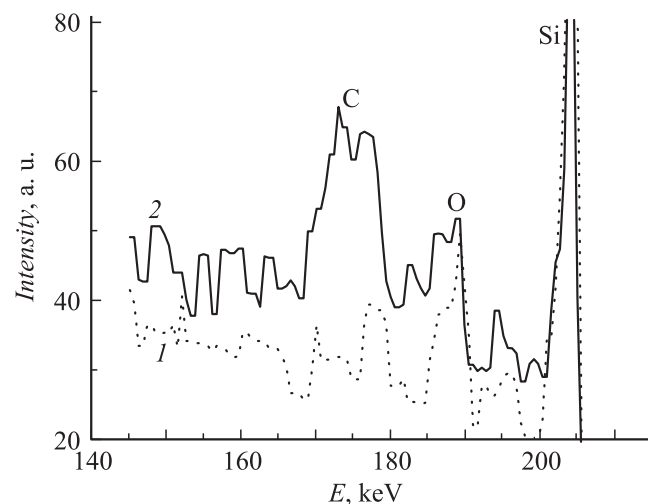


Рис. 2. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеянных ионов H^+ от их энергии. *1* — исходная кремниевая подложка, *2* — кремний с агломератами ДНА, $N_s \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (покрытие поверхности, по результатам сканирующей зондовой микроскопии близкое к сплошному).

та заполнения поверхности агломератами ДНА, которое возможно, объясняется тем фактом, что из-за конечного размера зонда кантилевера СЗМ невозможно определить, соединены ли воедино отдельные составляющие осажденного агломерата или между ними существуют полости, через которые ионный пучок без рассеяния достигает поверхности кремния. Если при испарении капель агломераты из суспензии ДНА размером около 40 нм соединяются на подложке в более крупный агломерат с латеральным размером 100–200 нм, то данные по РИСЭ должны отражать не только покрытие подложки такими крупными агломератами, но и их „дырчатую“ структуру.

Таким образом, применение методики РИСЭ позволило сделать заключение о химическом составе нанесенных на поверхность кремниевой подложки агломератов ДНА и определить их среднюю высоту, разброс высот и коэффициент заполнения.

При покрытии подложки агломератами ДНА, близком к сплошному, возникает затруднение в количественной оценке их числа на единице площади по данным сканирующей зондовой микроскопии, поскольку трудно выделять отдельные объекты и проводить подсчет их числа. В этом случае в качестве интегрального метода оценки эффективной толщины нанесенного слоя ДНА применялась эллипсометрия.

В данной работе была использована спектроскопическая эллипсометрия в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}900\text{ nm}$. Измерения эллипсометрических углов Δ , $\Psi = f(\lambda)$ были проведены с помощью спектрального эллипсометра Спектроскан (Россия, ИФП СО РАН) [42]. Параметр Ψ есть отношение амплитуд коэффициента отражения R для p - и s -компонент (R_p/R_s), а Δ — сдвиг фазы между ними. Предполагалось, что все исследуемые среды являются изотропными материалами, а пучок с диаметром светового пятна 5 мм падает из воздуха под углом 70° .

Результаты эллипсометрических измерений подложки кремния без ДНА и с нанесенными агломератами ДНА представлены на рис. 3. Как видно из приведенных спектральных зависимостей, наблюдается значительное изменение эллипсометрических углов (особенно Δ) при нанесении ДНА на кремниевую подложку. Это позволяет использовать эллипсометрические измерения для характеристики процесса аэрозольного нанесения ДНА. Для получения численной информации при обработке эллипсометрических спектров использовалась оптическая модель: кремниевая подложка, слой SiO_2 , пленка с показателем преломления 1.22, соответствующим усредненному значению по формуле Бруггемана для 20% алмазной фазы ($n = 2.4$) и 80% пустот ($n = 1$). Процент пустот оценивался из результатов обработки РИСЭ. Толщина слоя SiO_2 определялась из подгонки эллипсометрических измерений кремниевой подложки без нанесенных агломератов ДНА и составляла около 2 нм. В результате по данным спектральной эллипсометрии для образца № 2 с покрытием поверхности подложки

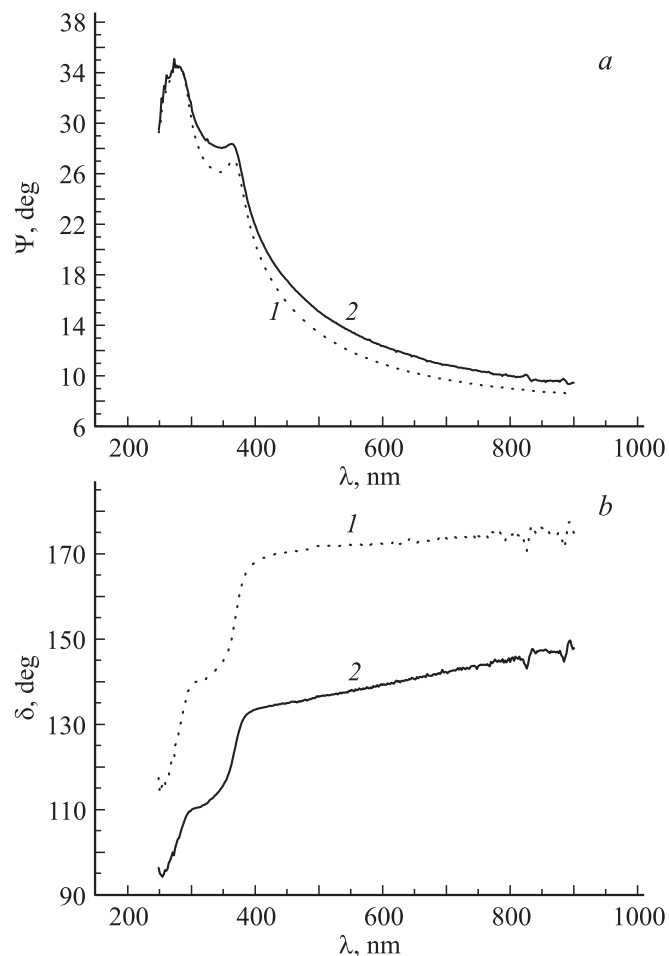


Рис. 3. Спектральные зависимости эллипсометрических углов: 1 — исходная кремниевая подложка, 2 — кремний с агломератами ДНА, $N_s \approx 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ (покрытие поверхности, по результатам сканирующей зондовой микроскопии близкое к сплошному).

слоем ДНА, близким к сплошному, эффективная толщина составила около 10 нм.

Следует отметить, что использование указанной оптической модели не приводило к минимальным значениям критерия качества подгонки (к минимальным значениям функции ошибки). Выбор использованной оптической модели основывался на результатах экспериментов РИСЭ и желании использовать минимальное число подгоночных параметров.

Для сравнения результатов эллипсометрических измерений можно пересчитать полученную эффективную толщину слоя ДНА в число агломератов на единицу площади исходя из равенства объемов вещества в агломератах и в слое толщиной h . Тогда, принимая форму агломератов полусферической с радиусом R , получим выражение: $N_s = (3/2)(1 - P)Sh/(\pi R^3)$. Для значений $h = 10\text{ nm}$, $P = 0.8$ (доля пустот), $R = 20\text{ nm}$, площади $S = 1\text{ cm}^2$ получим значение $N_s = 1.2 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$.

Таким образом, для случая покрытия подложки, близкого к сплошному, различные методы характеризации нанесенных агломератов, а именно СЗМ, РИСЭ и эллипсометрия, позволяют надежно определять их наличие на подложке, а размеры осажденных агломератов и их число на единице площади, определенные этими методами, взаимно согласуются.

Использование эллипсометрии и СЗМ микроскопии позволило оценить однородность покрытия агломератами ДНА кремниевой подложки диаметром 100 мм. В случае вращения и смещенного центра подложки измерения выявили увеличение эффективной толщины слоя ДНА на подложке на 10–20% от центра к краям. Пересчитанные в чило агломератов на единицу площади эти результаты представлены на рис. 4.

Для проверки эффективности использования осажденных агломератов ДНА в качестве центров зародышеобразования алмазной фазы на кремниевой подложке были выполнены процессы роста тонких алмазных пленок методом MWPECVD.

На рис. 5 представлены СЗМ изображения подложки с нанесенными агломератами ДНА до и после роста наноалмазной пленки толщиной 100 нм. Толщина растущей пленки определялась методом *in-situ*-интерферометрии. Величина среднеквадратичной шероховатости нанесенного слоя агломератов ДНА составила 11–14 нм на площади сканирования $2 \times 2 \mu\text{m}$. Величина среднеквадратичной шероховатости поверхности выращенных наноалмазных пленок практически не изменялась до толщин 300–500 нм и составляла те же 11–14 нм, хотя происходило укрупнение латерального размера элементов рельефа поверхности пленки. На рис. 5,с представлены также отдельные

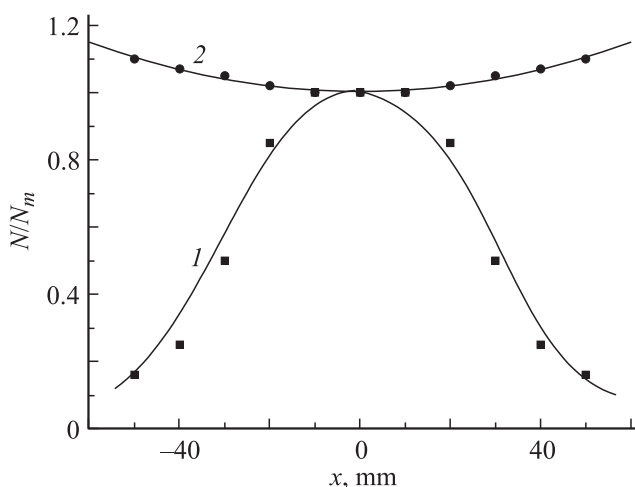


Рис. 4. Изменение числа агломератов ДНА на единицу площади вдоль диаметра 100 мм кремниевой подложки: 1 — распределение при отсутствии вращения подложки и направлении газовой струи в центр подложки, 2 — распределение в случае вращения подложки и смещенном от ее центра направлении оси газовой струи (N_m — число агломератов на единицу площади в центре подложки).

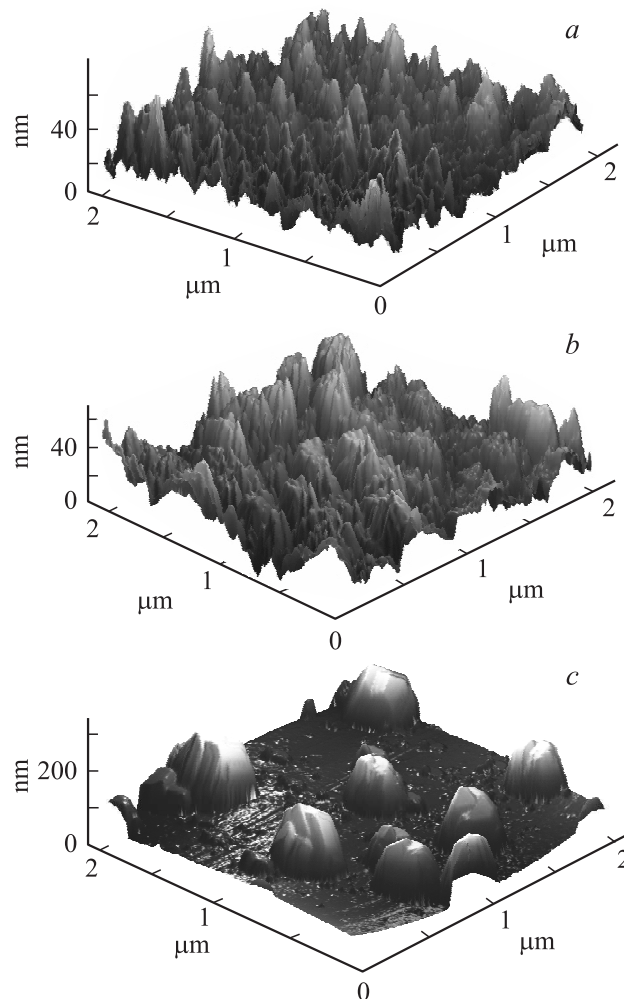


Рис. 5. СЗМ-изображение кремниевой подложки после аэрозольного нанесения агломератов ДНА (а), поверхности наноалмазной пленки толщиной 100 нм (б) и изолированных частиц (с).

частицы высотой 200–250 нм и диаметром 300–500 нм, началом роста которых послужили агломераты ДНА с $N_s \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Исследования комбинационного рассеяния света от выращенных пленок проводились при комнатной температуре на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался Ag^+ -лазер (длина волны $\lambda = 514 \text{ nm}$). Для исключения локального разогрева плотность лазерного излучения на образце составляла $0.03 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Калибровка спектрометра проводилась по лазерной линии и по линии тестового образца Si (111).

Спектр комбинационного рассеяния света от наноалмазной пленки толщиной 100 нм представлен на рис. 6. В спектре различаются линии 1135, 1333, 1350, 1475 и 1550 cm^{-1} . Узкая полоса 1333 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в пленке алмазной фазы [43]. Линии 1350

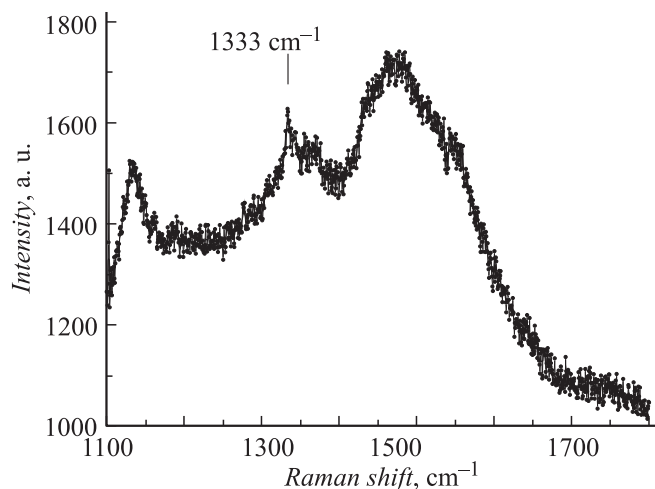


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния света от наноалмазной пленки.

и 1550 см^{-1} соответствуют D- и G-модам, появление которых обусловлено присутствием sp^2 -гибридизованного углерода [44]. Отметим, что сечение рамановского рассеяния на sp^2 -гибридизованном углероде примерно в 50 раз больше, чем на sp^3 -гибридизованном углероде [44]. Линия в области 1135 см^{-1} связывается с присутствием в пленке нанокристаллического алмаза [45]. По мнению авторов работ [46,47], пики в области 1135 и 1475 см^{-1} обусловлены наличием трансполиацитиленовых (trans-polyacetylene) включений на границах наноалмазных кристаллитов.

Заключение

Разработан и детально исследован метод аэрозольного нанесения ДНА на кремниевую подложку диаметром 100 мм . Показано, что, изменяя время нанесения и весовую концентрацию ДНА в суспензии в диапазоне $0.001\text{--}1\%$, возможно изменять форму агломератов ДНА и их число на единицу площади поверхности подложки (N_s) от 10^8 до 10^{11} см^{-2} . Методом микроволнового плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложке с осажденными агломератами ДНА с $N_s \approx 10^8\text{ см}^{-2}$ выращены субмикронные изолированные алмазные частицы. При $N_s \approx 10^{10}\text{ см}^{-2}$ выращены тонкие ($\sim 100\text{ нм}$) наноалмазные пленки со среднеквадратичной шероховатостью поверхности, не превышающей 15 нм .

Авторы благодарны А.Н. Смирнову и В.Ю. Давыдову за проведение измерений комбинационного рассеяния света и С.А. Грудинкину за обсуждение результатов работы.

Работа поддержана грантами Минобрнауки (ГК № 02.740.11.0108), РФФИ (проект № 09-03-12153-ОФИ-м) и Программой фундаментальных исследований

Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] Вуль А.Я., Алексенский А.Е., Дидейкин А.Т. // Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Нанонаука и нанотехнологии., М.: Издательский дом МАГИСТР-ПРЕСС, 2009. С. 832–857.
- [2] Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. С. 272.
- [3] Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского политехнического университета, 2003.
- [4] Baidakova M., Vul' A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 6300.
- [5] Daulton T.L. // Nanodiamonds in the Cosmos. Microstructures and trapped element isotopic data. Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. Springer, 2005. P. 49–62.
- [6] Baidakova M.V., Siklitsky V.I., Vul' A.Ya. // Chaos, Solitons & Fractals. 1999. Vol. 10. P. 2153.
- [7] Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine. Springer, 2009. 250 P.
- [8] Каческий С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 998.
- [9] Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A. et al. // Detonation nanodiamonds as catalyst supports. Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanoclusters. 2010. Vol. 18. N 4–6.
- [10] Spitsyn B.V., Denisov S.A., Skorik N.A. et al. // Diamond Relat. Mater. 2010. Vol. 19. P. 123.
- [11] Basov A.A., Rahn M., Pärns M et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2009. Vol. 206. P. 2009.
- [12] Pichot V., Bonnot K., Piazzon N et al. // Diamond Relat. Mater. 2010. Vol. 19. P. 479.
- [13] Konov V.I., Smolin A.A., Ralchenko V.G. et al. Diamond Relat. Mater. 1995. Vol. 4. P. 1073.
- [14] Makita H., Nishimura K., Jiang N. et al. // Thin Sol. Films. 1996. Vol. 281–282. P. 279.
- [15] Philip J., Hess P., Feygelson T. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N. 4. P. 2164.
- [16] Feoktistov N.A., Golubev V.G., Grudinkin S.A., Perova T.S., Vul' A.Ya. Synthesis, Properties and Application of Ultrananocrystalline Deamond. Springer, 2005. P. 145–156.
- [17] Feoktistov N.A., Golubev V.G., Grudinkin S.A., Perova T.S., Moore R.A., Vul' A.Ya. // Proc. DPIE. Opto-Ireland 2005: Nanotechnology and Nanophotonics. Vol. 5824. P. 157–164.
- [18] Williams O.A., Douheret O., Daenen M. et al. Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 445. P. 255.
- [19] Sumant A.V., Gilbert P.U.P.A., Grierson D.S. et al. // Diamond Relat. Mater. 2007. Vol. 16. P. 178.
- [20] Yara T., Makita H., Hatta A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34. P. L312.
- [21] Yanchuk I.B., Valakh M.Ya., Vul'A.Ya. et al. // Diamond Relat. Mater. 2004. Vol. 13. P. 266.
- [22] Turner S., Lebedev O.I., Shenderova O. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 9. P. 2116.
- [23] Soltamova A.A., Ilyin I.V., Baranov P.G. et al. // Physica B: Cond. Matt. 2009. Vol. 404. P. 4518.

- [24] *Bradac C., Gaebel T., Naidoo N.* et al. // *Nature Nanotech.* 2010. Vol. 5. P. 345.
- [25] *Vlasov I.I., Shenderova O., Turner S.* et al. // *Small.* 2010. Vol. 6. P. 687.
- [26] *Солтамова А.А., Ильин И.В., Шахов Ф.М.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2010. Т. 92. С. 106.
- [27] *Vlasov I.I., Barnard A.S., Ralchenko V.G.* et al. // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 808.
- [28] *Gurudev Dutt M.V., Childress L., Jiang L.* et al. // *Science.* 2007. Vol. 316. P. 1312.
- [29] *Balasubramanian G., Chan I.Y., Kolesov R.* et al. // *Nature.* 2008. Vol. 455. P. 648.
- [30] *Osawa E.* // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 2018.
- [31] *Huang H., Pierstorff E., Osawa E., Ho D.* // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 3305.
- [32] *Williams O.A., Douheret O., Daenen M.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 445. P. 255–258.
- [33] *Osawa E.* // *Pure Appl. Chem.* 2008. Vol. 80. N 7. P. 1365.
- [34] *Krueger A.* // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 2445.
- [35] *Krueger A.* // *New Carbon Materials; Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. P. 1382.
- [36] *Williams O.A., Nesladek M., Daenen M.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2008. Vol. 17. P. 1080.
- [37] *Schrand A.M., Ciftan Hens S.A., Shendorova O.A.* // *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34. P. 18.
- [38] *Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н.* // *ФТТ.* 1998. Т. 40. С. 776.
- [39] *Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Яговкина М.А.* Пат. РФ 2322389. Приоритет от 20.04.2008.
- [40] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вейнгер А.И., Вуль А.Я., Вуль С.П., Яговкина М.А.* Пат. РФ. 2322389. Приоритет от 06.10.2008.
- [41] *Afrosimov V.V., I'in R.N., Karmanenko S.F.* et al. // *Thin Sol. Films.* 2005. Vol. 492. P. 146.
- [42] *Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В.* // *Опт. и спектр.* 2004. Т. 97. С. 514.
- [43] *Pavone P., Karch K., Schütt O.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48. P. 3156.
- [44] *Leeds S.M., Davis T.J., May P.W.* et al. *Diamond Relat. Mater.* 1997. Vol. 7. P. 233.
- [45] *Gruen D.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999. Vol. 29. P. 211.
- [46] *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 121 405(R).
- [47] *Pfeiffer R., Kuzmany H., Salk N., Günther B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 4149.