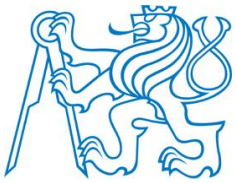
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek



Diplomová práce

Fotoluminiscenční spektroskopie křemíkových optických center v diamantových vrstvách

Photoluminescence spectroscopy of silicon optical centres in diamond films

Autor: Bc. Lucie Barborková

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Aubrechtová Dragounová, Ph. D.

Rok: 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v přiloženém seznamu.

V Praze dne ……

……..
Jméno Příjmení

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí diplomové práce Kateřině Aubrechtové Dragounové za odborné vedení práce, za podporu, trpělivost, důkladnost, praktické rady a za její čas třeba i na úkor osobního volna ve státní svátky. Také bych chtěla poděkovat školiteli diplomové práce Štěpánu Potockému, za aktivní spoluúčast při editacích diplomové práce a velké množství rad. Mé díky patří i Alexovi Kromkovi a všem lidem, kteří mi pomohli s vypracováváním diplomové práce ať už faktickými údaji nebo vlídným motivačním slovem.

Název práce: Fotoluminiscenční spektroskopie křemíkových optických center v diamantových vrstvách

Autor: Bc. Lucie Barborková

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Aubrechtová Dragounová, Ph.D.
Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Školitel-specialista: Ing. Štěpán Potocký, Ph.D.
Oddělení diamantových a příbuzných materiálů, Sekce Fyziky pevných látek, Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá vlivem depozičních parametrů na fotoluminiscenci SiV center vytvářených při výrobě tenkých diamantových vrstev, které jsou připravovány metodou MW PECVD. Cílem bylo minimalizovat množství opticky aktivních SiV center, která vznikají neřízeným dopováním diamantové vrstvy atomy křemíku z reakční komory. Vyhodnocení studovaného vlivu vychází zejména z analýz spekter fotoluminiscence, spekter Ramanova rozptylu a ze snímků SEM, a to pro 32 vzorků připravovaných za různých depozičních parametrech. Ze zkoumaných parametrů depozic lze konstatovat, že růstu kvalitní diamantové vrstvy s velmi nízkým podílem opticky aktivních SiV center lze docílit použitím optimálního tlaku 90 mbar a výkonu mikrovlnného generátoru 1,5 kW v MW PECVD systému s elipsoidním rezonátorem. Takto připravované vrstvy lze následně využít pro cílené dopování diamantových vrstev SiV centry s potenciálním využitím v oblasti realizace fluorescenčních biosenzorů.

Klíčová slova: Optické centrum, Křemík–uhlíková vakance, Luminiscenční spektroskopie, Ramanova spektroskopie, Diamant, Tenká vrstva

Title: Photoluminescence spectroscopy of silicon optical centres in diamond films

Author: Bc. Lucie Barborková

Branch of study: Solid State Engineering

Type of work: Diploma thesis

Supervisor: Ing. Kateřina Aubrechtová Dragounová, Ph.D.
Department of Solid State Engineering, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, CTU in Prague

Supervisor-specialist: Ing. Štěpán Potocký, Ph.D.
Department of Diamond and Associated Materials, Division of Solid State Physics, Institute of Physics AS CR, v. v. i.

Abstract: The diploma thesis investigates the influence of deposition parameters on the photoluminescence of SiV centers formed during the diamond thin film growth by MW PECVD method. The aim was to minimize the number of such optically active SiV centers that are unintendedly formed by doping with silicon atoms coming from the reaction chamber. The evaluation of the studied effects is mainly based on the analysis of photoluminescence and Raman spectra, and SEM images of altogether 32 samples grown under different deposition parameters. From the investigated set of parameters, it can be concluded that the growth of a diamond layer with a very low content of optically active SiV centers can be optimally achieved at a pressure of 90 mbar and a microwave power of 1.5 kW in the MW PECVD system with ellipsoidal cavity resonator. Diamond layers grown in this way can be then used for controllable doping with SiV centers for developing fluorescence-based biosensors.

Key Words: Optical center, Silicon–vacancy, Luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy, Diamond, Thin film

OBSAH

1 ÚVOD ..... - 8 -

2 LUMINISCENCE ..... - 9 -

2.1 Excitační a emisní spektrum ..... - 9 -
2.2 Model konfigurační souřadnice ..... - 9 -

2.2.1 Huangův-Rhysův faktor *S* a optická spektra ..... - 13 -

3 VLASTNOSTI DIAMANTU A JEHO PŘÍPRAVA ..... - 15 -

3.1 Uhlík a diamant ..... - 15 -
3.2 HPHT metoda výroby diamantu ..... - 17 -
3.3 CVD metoda výroby diamantu ..... - 18 -

3.3.1 Obecný proces CVD metody ..... - 19 -
3.3.2 Přínosy a omezení metody CVD ..... - 20 -
3.3.3 Příprava diamantových vrstev pomocí CVD ..... - 20 -
3.3.4 Mikrovlnným plazmatem podpořená CVD (MW PECVD) ..... - 22 -
3.3.5 Parametry depozice diamantových vrstev ..... - 24 -

3.4 Centrum křemík uhlíková vakance v diamantu ..... - 25 -

3.4.1 Vlastnosti a aplikace SiV center v diamantu ..... - 26 -

3.5 Motivace a cíle výzkumu ..... - 29 -

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ..... - 30 -

4.1 Příprava vzorků ..... - 30 -
4.2 Použité metody pro charakterizaci vzorků ..... - 32 -

5 VÝSLEDKY A DISKUSE ..... - 33 -

5.1 Databáze vzorků ..... - 33 -
5.2 Vyhodnocení spekter fotoluminiscence ..... - 35 -
5.3 Vyhodnocení spekter Ramanova rozptylu ..... - 39 -
5.4 Vyhodnocení morfologie povrchu ..... - 43 -
5.5 Shrnutí výsledků a diskuse ..... - 46 -

6 ZÁVĚR ..... - 52 -

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK ..... - 53 -

8 REFERENCE ..... - 54 -

1 ÚVOD

Diamant se díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem, ke kterým patří vysoká tvrdost, chemická stabilita, tepelná vodivost, široký pás zakázaných energií [1] či biokompatibilita [2] stává aplikačně atraktivním materiálem v oblastech, jako jsou povrchové vrstvy na nástroje [3] či konstrukce optoelektronických prvků [4]. Perspektivním směrem moderního vývoje v oblasti přípravy diamantů je tvorba tzv. optických center za účelem získání opticky aktivního materiálu vykazujícího luminiscenční odezvu. Díky tomu se diamant vyráběný většinou ve formě tenké diamantové vrstvy tvořené zrny s rozměry v řádu desítek až stovek nanometrů, stává významným pro fotonické aplikace, jako jsou například jednofotonové zdroje či bioelektronika. [2] Tenké diamantové vrstvy obsahující optická centra připravované ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AV ČR v Praze zkoumáme z pohledu základního výzkumu za účelem možné aplikace pro konstrukci fluorescenčních senzorů a biozobrazování. [2]

Z více než 500 známých optických center v diamantu byly identifikovány pouze čtyři jako vhodné pro zdroje jednotlivých fotonů, a to optická centra spojená s křemíkem, dusíkem, [5] niklem [6] a chromem [7]. Tato práce se zabývá výzkumem optických center záporně nabitého komplexu křemík–uhlíková vakance (SiV) díky jeho výborným optickým vlastnostem, ke kterým patří charakteristické intenzivní maximum v luminiscenčním spektru při hodnotě 738 nm a krátká doba života v řádu jednotek ns. [8] Dále se práce zaměřuje především na studium SiV center z pohledu jejich vzniku z ”parazitní kontaminace” diamantu křemíkem z křemenného zvonu v mikrovlnném reaktoru při růstu tenkých diamantových vrstev metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Aby bylo možné kvantifikovat příspěvek řízeného dopování křemíkem z plynné fáze ke vzniku luminiscenčně aktivních SiV center v diamantu, je nezbytné příspěvek kontaminace minimalizovat. Hlavním předmětem této práce proto je systematický rozbor závislosti fotoluminiscenční (PL) aktivity SiV center způsobených parazitní kontaminací na depozičních parametrech.

2 LUMINISCENCE

Luminiscencí pevných látek rozumíme přebytek elektromagnetického záření, které látka vysílá, nad zářením rovnovážným, popsaným Planckovým vyzařovacím zákonem. Přitom ještě musí platit, že luminiscenční záření má dobu dohasínání podstatně delší, nežli je perioda světelných oscilací (10^{-14}–10^{-15} s). [9] Z této definice především vyplývá, že z termodynamického hlediska je luminiscence nerovnovážným zářením. To znamená, že látce je zapotřebí dodat jistým způsobem energii (nadbytečnou oproti té, kterou si těleso recipročně vyměňuje se svým okolím pomocí elektromagnetického záření). Dodaná energie, která se v látce může přeměnit mimo jiné na světelné (luminiscenční) záření, se nazývá excitační či budící energií. [9]

2.1 Excitační a emisní spektrum

Je třeba rozlišovat mezi excitačními a emisními spektry luminiscence. Zatímco excitačním spektrem máme na mysli závislost intenzity emise luminoforu na vlnové délce excitačního záření λ_{ex} při konstantní emisní vlnové délce $\lambda_{em} = konst.$, emisním spektrem rozumíme závislost intenzity luminiscence I_{em} na emisní vlnové délce λ_{em} při jedné konkrétní excitační vlnové délce $\lambda_{ex} = konst.$ [9]

Excitační spektrum proto slouží k určení vhodné vlnové délky pro efektivní buzení luminiscence a dává informaci o absorpčních přechodech. Intenzita luminiscence bývá velice často slabá, je tedy žádoucí maximalizovat její intenzitu ve studovaném rozsahu vlnových délek. [9]

2.2 Model konfigurační souřadnice

Schopnost materiálu vykazovat luminiscenci je často spojena s přítomností aktivátorů. Jedním příkladem takového aktivátoru mohou být optická centra, které představují příměsové atomy vyskytující se v relativně malém množství v hostitelském materiálu nebo malý stechiometrický přebytek jedné ze složek materiálu. [10]

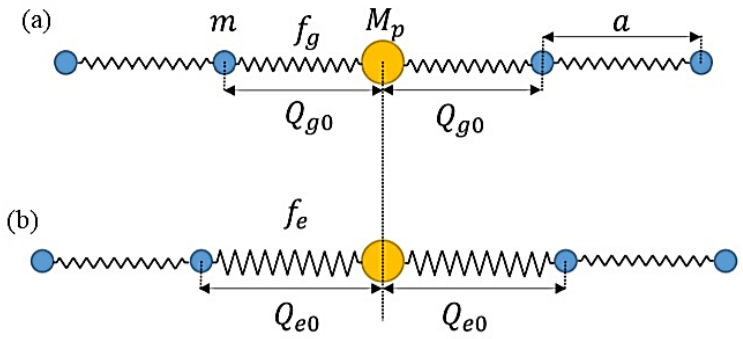
Nyní nás budou zajímat elektronové vlastnosti příměsového centra spojeného s optickou excitací a následným zářivým přechodem do základního stavu a děje s tím spojené. K tomu

zavedeme pojem konfigurační souřadnice, který vysvětluje jak se exciton-fononová interakce odráží ve tvaru optických spekter a jak ji lze kvantifikovat pomocí optických měření. [9]

Pro jednoduchost uvažujme jednodimenzionální matrici, tj. řetězec atomů vzájemně od sebe vzdálených o mřížkovou konstantu a, schematicky znázorněný na Obr. 2.1. Označme hmotnost jednoho atomu matrice symbolem m. Dále předpokládejme, že lokalizované luminiscenční centrum bude reprezentováno atomem příměsi o hmotnosti M_p a že příměsový atom nahradil jeden atom matrice. Označme Q_{g0} jako vzdálenost mezi atomem příměsi v základním stavu a sousedního atomu matrice, která může být obecně různá od mřížové konstanty, viz Obr. 2.1 (a). Atom příměsi kmitá kolem své rovnovážné polohy a jeho energii můžeme vyjádřit jako:

$$E_g = E_{go} + \frac{1}{2} f_g (Q - Q_{g0})^2, \tag{2.1}$$

kde E_{g0} je rovnovážná energie základního stavu, f_g značí tuhost oscilátoru a rozdíl $(Q - Q_{g0})$ má význam okamžité výchylky od rovnovážné polohy. [9] Takto zavedenou souřadnici Q budeme nazývat konfigurační souřadnicí. Konfigurační souřadnice Q má funkci souřadnice popisující relativní pohyb optického centra a jeho nejbližších sousedů. Jinými slovy souřadnice Q představuje kombinaci normálních souřadnic vibračních módů defektní periodické struktury atomů. [9]



Obr. 2.1 1D řetězec atomů (matrice) obsahující opticky aktivní příměsový atom hmotnosti M_p, v (a) základním stavu a v (b) excitovaném stavu. Upraveno z [9].

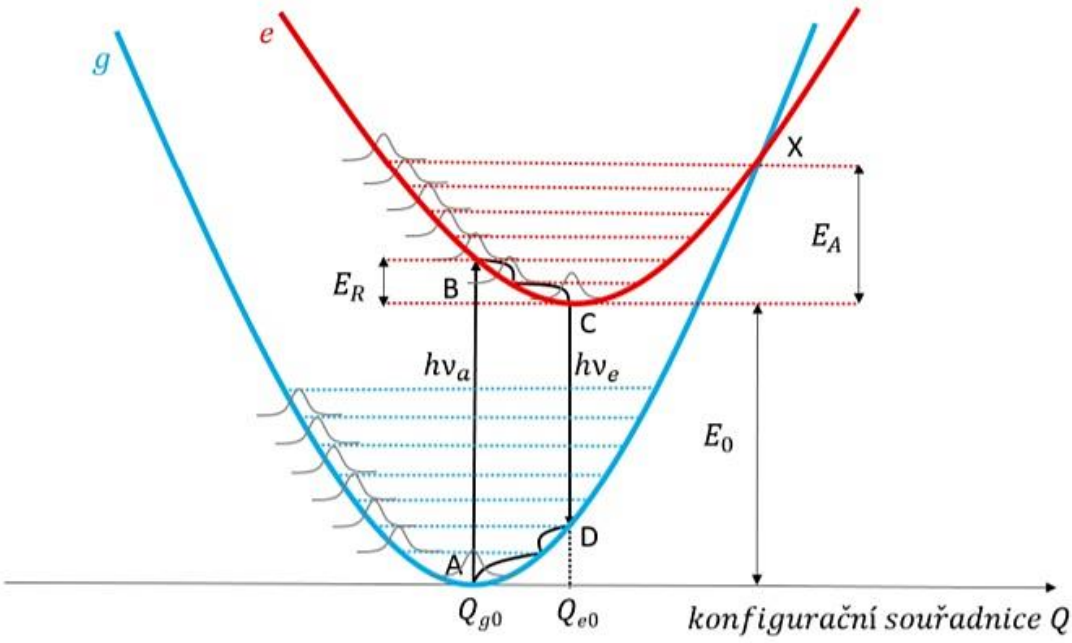
Při uvedení centra do excitovaného stavu se situace nepatrně změní. Pro tento případ zavedeme vzdálenost mezi atomem příměsi v excitovaném stavu a nejbližšího sousedního atomu matrice symbolem Q_{e0}. Situace je znázorněna na Obr. 2.1 (b). Analogicky pro celkovou energii příměsi platí

$$E_e = E_{e0} + \frac{1}{2} f_e (Q - Q_{e0})^2, \qquad (2.2)$$

kde f_e má opět význam síly oscilátoru, tentokrát v případě, kdy je atom příměsi v excitovaném stavu a za předpokladu, že pro excitovaný stav je hodnota síly oscilátoru stejná jako pro základní stav. E_{e0} je rovnovážná energie atomu příměsi v excitovaném stavu, pro kterou platí

$$E_e = E_{g0} + E_0, \qquad (2.3)$$

kde E_0 je excitační energie příměsového atomu nazývaná nulfononovou energií. [9] Energetické bilance základního i excitovaného stavu dané rovnicemi (2.1) – (2.3) pak graficky vystihuje Obr. 2.2, kde jsou zároveň znázorněny kvantově mechanické energetické hladiny harmonického oscilátoru.



Obr. 2.2 Kvantově mechanické energetické hladiny harmonického oscilátoru reprezentovaného kmitajícím atomem M_p v základním (g) a excitovaném (e) stavu v závislosti na konfigurační souřadnici Q. Upraveno z [9].

Energetické hladiny vyznačené na Obr. 2.2 tečkovaně jsou ekvidistantní a jsou od sebe vzdáleny o hodnotu $\hbar\omega$. Základní vibrační stav má energii $\hbar\omega/2$. Kvadrátem modulu vlnové funkce, znázorněným šedě na Obr. 2.2, jsou vyjádřeny pravděpodobnosti výskytu harmonického

oscilátoru nacházejícího se na určité vibrační energetické hladině ve stavu charakterizovaném danou hodnotou konfigurační souřadnice.

Obr. 2.2 lze také použít k vysvětlení procesů ke kterým při excitaci, v našem případě optické, dochází. Popišme, k jakým procesům dochází při optické excitaci a následné deexcitaci luminiscenčního centra. Fotonem o energii $h\nu_a$ lze excitovat příměsový atom neboli luminiscenční centrum ze základního stavu (modrá parabola g) do vyšší energetické hladiny (červená parabola e). Jedná se o absorpci fotonu, charakterizovanou na Obr. 2.2 přechodem $A \rightarrow B$. Proces absorpce fotonu je velice rychlý, přibližně 10^{-15} s, takže lze předpokládat, že se polohy atomů v matrici nestačí posunout, konfigurační souřadnice $Q = Q_{g0}$ zůstává prozatím stejná, a proto je proces na Obr. 2.2 znázorněn vertikální šipkou. Tento efekt se nazývá Franck-Condonův princip. [9]

Poloha *B* v excitovaném stavu je však nerovnovážná a systém se snaží získat stav o nižší energii odpovídající minimu paraboly excitovaného stavu, které odpovídá bodu *C*. Proto dochází k nezářivým relaxačním procesům $B \rightarrow C$, při kterých se emitují fonony. Energie, která se při tomto přechodu uvolní, se nazývá relaxační energie E_R a představuje teplo předané mřížce. V bodě C je systém stále v excitovaném stavu s konečnou dobou života přibližně 10^{-8}–10^{-9} s [9] a po jejím uplynutí přejde do základního elektronového stavu označeným jako *D* za vyzáření luminiscenčního fotonu. Uvedený proces $C \rightarrow D$ je opět znázorněn vertikální šipkou ze stejného důvodu jako při absorpci. Dále dochází k relaxačním procesům obdobně jako v případě excitovaného stavu, tedy návratu do rovnovážné polohy v základním stavu $D \rightarrow A$. S pomocí Obr. 2.2 lze definovat ještě pojem aktivační energie E_A, která je dána jako energetická vzdálenost bodu X, který představuje průsečík obou parabolických křivek, a minima horní paraboly. Se zanedbáním nulových kmitů je možné vyjádřit aktivační energii jako

$$E_A = \frac{(E_0 - E_R)^2}{4E_R}. \tag{2.4}$$

V případě, že by systém dosáhl bodu X (s rostoucí teplotou roste amplituda vibrací kolem rovnovážné polohy), pak by mohlo dojít k tepelnému zhášení luminiscence. V tomto případě z důvodu přechodu z excitovaného do základního stavu pouze za pomoci fononů. [9]

Relaxační energii můžeme vyjádřit pomocí kvant energie $\hbar\omega = \hbar\omega_g = \hbar\omega_e$ jako

$$E_R = S\hbar\omega, \tag{2.5}$$

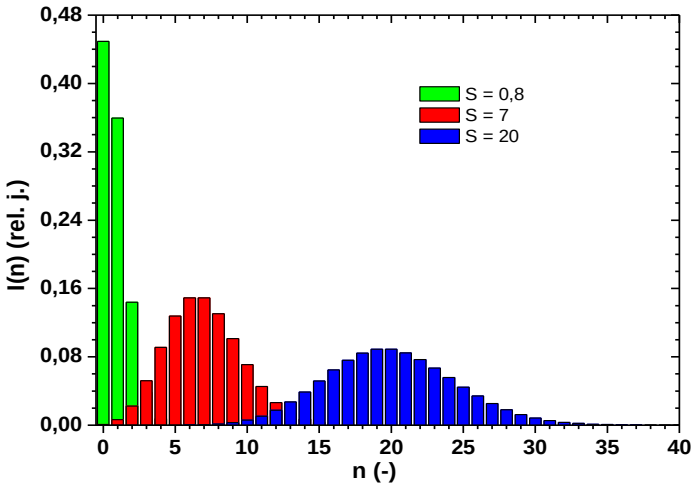
kde bezrozměrný parametr S se nazývá Huangův-Rhysův faktor a představuje střední počet fononů $h\omega$ emitovaných při relaxaci centra po dráze $B \rightarrow C$ nebo $D \rightarrow A$. Faktor S je důležitým indikátorem síly interakce mezi mřížkou a optickým centrem. Čím je Huangův-Rhysův faktor větší, tím je větší i rozdíl rovnovážných poloh atomu příměsi $Q_{e0} - Q_{g0}$ od nejbližších sousedů v základním a excitovaném stavu. Na základě velikosti parametru S lze usuzovat, jak silná je interakce luminiscenčního centra s matricí. S tím souvisí i pojem nulfononové energie E_0 představující minimální excitační energii, kterou je centru nutné dodat pro excitaci elektronu do vybuzeného stavu. Opticky to bude jistě možné tehdy, když osy obou parabol splynou, tj. $Q_{e0} \approx Q_{g0}$ a $E_R \rightarrow 0$, neboli $S = 0$. Název nulfononové energie je odvozen od faktu, že při takové optické excitaci nedochází k uvolňování fononů.

2.2.1 Huangův-Rhysův faktor *S* a optická spektra

Vztah mezi velikostí Huangova-Rhysova faktoru a tvarem optických spekter vychází z Poissonova rozdělení a při teplotě absolutní nuly je dán rovnicí

$$I(n) = e^{-S} S^n / n!, \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{2.6}$$

kde n představuje číslo vibrační hladiny vzbuzeného elektronového stavu, přičemž přechod začíná na základní vibrační hladině základního elektronového stavu, znázorněný bodem A na Obr. 2.2. Daný vztah (2.6) lze interpretovat graficky jako Obr. 2.3. Optické spektrum pro nulový Huangův–Rhysův faktor má tvar pouze jedné čáry odpovídající nulfononovému přechodu do stavu $n = 0$, kde n představuje číslo vibrační hladiny vybuzeného elektronového stavu. Tato čára představuje nulfononovou linii (ZPL). Jak roste hodnota parametru S, přibývá i čar s vyšším n a intenzita ZPL se zmenšuje. Energetický rozdíl ZPL pro emisi a pro absorpci se označuje jako Stokesův posuv, jehož hodnota je dána výrazem $2S\hbar\omega$. Zároveň s rostoucím S dochází k přechodu fononových čar $n \geq 1$ v kontinuum, které se nazývá fononové pásmo nebo fononové křídlo. [9]



Obr. 2.3 Závislost emisního spektra luminiscence na Huangovu–Rhysovu faktoru *S*. [11]

Podle velikosti faktoru *S* tak můžeme rozlišit tři případy exciton-fononové vazby a na základě toho také předpovědět tvar absorpčních a emisních spekter. Rozdílnou podobu spekter v závislosti na typu exciton-fononové vazby si lze prohlédnout na Obr. 2.3. Pro slabou exciton–fononovou vazbu s hodnotou Huangova–Rhysova faktoru $S \leq 1$ převládá výrazná ZPL, Stokesův posuv je nenulový a fononové pásmo je zanedbatelné. Červenou barvou je na Obr. 2.3 znázorněna střední exciton–fononová vazba s $S \approx 5 - 10$, pro kterou je charakteristická nevýrazná ZPL a přibývaní čar s vyšším *n* na fononovém pásmu. Pro hodnotu $S \geq 20$ již nastává silná exciton–fononová vazba s absencí ZPL. Série čar s *n* se slévá v široké fononové spektrum a spektrum má tvar širokého bezstrukturního gaussovského pásu s velkým Stokesovým posuvem. [9]

3 VLASTNOSTI DIAMANTU A JEHO PŘÍPRAVA

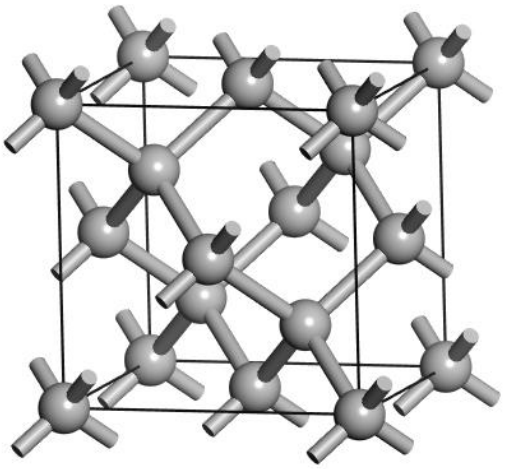
3.1 Uhlík a diamant

Ještě, než přistoupíme k samotnému popisu výroby polykrystalických diamantových vrstev, uvedeme několik základních vlastností uhlíku a jedné z jeho forem – diamantu.

Uhlík je biogenní prvek IV. skupiny periodické soustavy prvků s atomovým číslem 6. V přírodě se uhlík vyskytuje jako směs izotopů ^{12}C, ^{13}C a ^{14}C. Elektronová konfigurace [He] $2s^2$ $2p^2$ předurčuje uhlík k tvorbě především kovalentních vazeb v hybridizaci sp^2 a sp^3. [12]

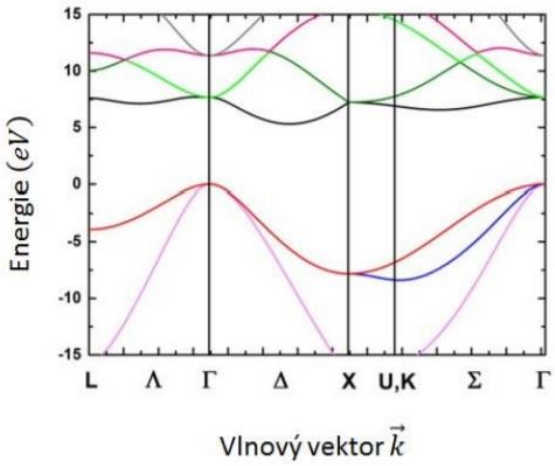
Hybridizace sp^3 se účastní jeden orbital 2s a tři orbitaly 2p atomu uhlíku, za vzniku čtyř energeticky rovnocenných orbitalů sp^3. Tato hybridizace tedy umožňuje tvorbu čtyř kovalentních vazeb. Geometrie molekuly s touto hybridizací má tvar čtyřstěnu (tetraedru) s centrálním atomem uprostřed a ligandy v jeho vrcholech. Osy orbitalů sp^3 svírají navzájem úhel 109,5°. [12] Tetraedrické uspořádání atomů v sp^3 hybridizaci je příčinou vůbec nejvyšší tvrdosti mezi přírodními materiály. [12]

Diamant je vysokotlaký polymorf čistého krystalického uhlíku, který krystaluje v krychlové soustavě s prostorovou grupou Fd3m. [13] Na Obr. 3.1 je znázorněna struktura diamantu, kde bázi diamantu tvoří 2 atomy C, které jsou navzájem posunuty ve směru tělesové uhlopříčky krychle o čtvrtinu její délky. [13]



Obr. 3.1 Krystalová struktura diamantu.

Diamant má také vysokou pohyblivost elektronů a děr. [3] [12] Jedná se o polovodič s širokým nepřímým zakázaným pásem, jehož hodnota při pokojové teplotě (RT) činí 5,47 eV, což odpovídá vlnové délce 227 nm. [3] [14] Šířka pásu v bodě *Γ* je dokonce 7 eV. [14] Na Obr. 3.2 je znázorněna pásová struktura krystalického diamantu, podobná ostatním polovodičům ze IV. skupiny periodické soustavy prvků. [14] Díky těmto specifikacím je diamant jedinečný elektroizolační materiál s vysokou tepelnou vodivostí, u kterého se očekává, že vyřeší problém zahřívání elektronických zařízení. [15]



Obr. 3.2 Pásová struktura diamantu. Červeně je vyznačen pás těžkých děr ve valenčním pásu, modře pás lehkých děr ve valenčním pásu, černě vodivostní pás a růžově spin-orbitálně oddělený pás. [14]

Diamanty se pro účely výzkumu a technického využití uměle pěstují v nejrůznějších tvarových modifikacích. Například tenké diamantové vrstvy, tvořené souvislou vrstvou diamantových krystalků s nano rozměry, pěstované pomocí CVD jsou materiály s enormním potenciálním užitím v oblastech, jako jsou ochranné povrchové vrstvy na nástroje a těsnění, optická okna, zařízení pro povrchové akustické vlny (SAW), elektrochemické elektrody, konformní povlaky pro mikroelektromechanické systémy (MEMS) a povrchy emitující elektrony pro flat-panel displeje. [16] V medicíně nachází své uplatnění také pro konstrukci biozobrazovacích senzorů, a to hlavně díky své odolnosti na chemicky agresivní prostředí a biokompatibilitu. [3]

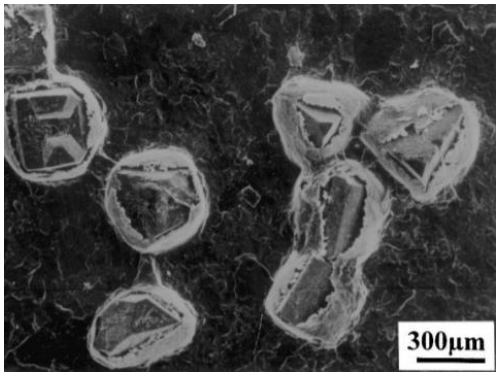
Každá z aplikací vyžaduje, aby vlastnosti diamantu byly optimalizovány tak, aby splňovaly jinou funkci: tvrdost, hladkost povrchu, optickou průhlednost, elektrickou vodivost, luminiscenci atd. [16]

Mezi hlavní vlivy ovlivňující kvalitu a vlastnosti výsledné diamantové vrstvy patří přítomnost nediamantových uhlíkových fází a přítomnost příměsí jako jsou křemík, dusík nebo bor, případně i různé kovy, např. molybden. [2] V takových případech dochází k významným změnám v mechanických a elektrických vlastnostech diamantových vrstev produkovaných při tomto procesu. [2]

Příkladem může být přechod z materiálu dielektrického na elektricky vodivý materiál v důsledku snížení velikosti krystalků. Tato změna je spojena s rostoucím vlivem hranic zrn, jejichž množství roste s klesající velikostí krystalků. Hranice zrn jsou vodivé díky vazbě π, kterou jsou hraniční uhlíky jednotlivých zrn vázané. [16] V případě malých krystalků jsou povrchy nanokrystalických diamantových vrstev velmi hladké a využívají se při tribologických aplikacích. Kontrola nad mikrostrukturou diamantu nám tedy dává příležitost využít jeho jedinečné vlastnosti a celkově jeho potenciál jakožto technického materiálu. [16]

3.2 HPHT metoda výroby diamantu

Pro srovnání zde budou uvedeny dvě metody výroby syntetického diamantu. Hojně se využívá metoda, při které se vyrábějí diamanty ve vysokotlaké komoře za vysoké teploty. Z anglického originálu “high pressure, high temperature” je označována zkratkou HPHT. Simuluje tak podmínky vzniku diamantů v přírodě. Pro tento způsob výroby je zapotřebí teplota vyšší než 2000 °C a tlak 8 GPa. [17] Jedná se asi o nejlevnější a v průmyslu nejvíce používanou variantu výroby syntetických diamantů, ale vzniklé diamanty obsahují poměrně mnoho defektů a příměsí. Diamantové krystaly vytvořené tímto způsobem mohou dosahovat rozměrů řádu milimetrů nebo i větší. [17] Limitujícím faktorem metody je nemožnost jejího použití pro depozici diamantů ve formě tenkých vrstev. [17] Na Obr. 3.3 snímku ze SEM je uvedený příklad zrn diamantu připravených metodou HPTH, jejichž velikost je přibližně 0,3 mm.



Obr. 3.3 Snímek z analýzy SEM diamantů vytvořených metodou HPHT. [17]

Z široké škály aplikací HPHT diamantů lze uvést řezné nástroje pro nekovové materiály, brusné kotouče, leštící nástroje, speciální nože či průvlaky na tažení drátů. [18]

V experimentální části práce však budeme pracovat s diamanty vyrobenými metodou CVD (chemical vapour deposition), tzn. že jde o růst diamantů z plynné fáze. Pomocí této metody lze dosáhnout vyšší kvality a čistoty diamantových tenkých vrstev než v případě metody HPHT, připravovat plošné či dokonce třídimenzionální povlaky a cíleně měnit morfologické a chemické parametry připravených vrstev. [12] [19]

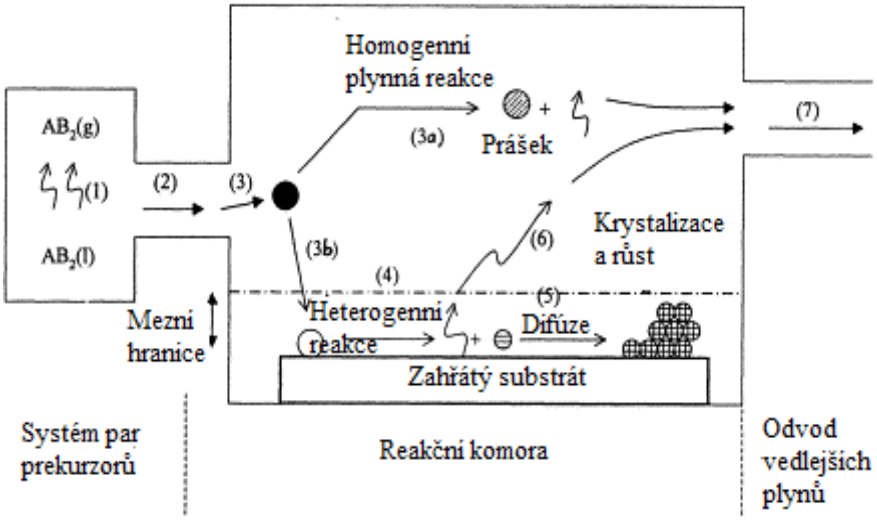
3.3 CVD metoda výroby diamantu

Chemická depozice z plynné fáze CVD (Chemical Vapour Deposition) je metoda s velkým potenciálem pro výrobu tenkých diamantových vrstev s izotopickou čistotou a možností cíleného dopování. [17] [20] Oblast využití a různé modifikace metody pro konkrétní aplikační vlastnosti výsledných vrstev jsou velmi rozličné a pro tuto práci příliš rozsáhlé. V následujících odstavcích se zaměřím vzhledem k zaměření práce na přípravu diamantových vrstev případně jednotlivých diamantových krystalů, které jsou rozšířené hlavně v oblastech výzkumu jako například kvantové technologie (QT) [17] [20]

3.3.1 Obecný proces CVD metody

Následující popis, který odpovídá schématu na Obr. 3.4, chronologicky provádí čtenáře celým procesem obecné CVD metody.

1. Tvorba aktivních plynných prekurzorů.
2. Transport plynných látek do reakční komory.
3. Plynné prekurzory spolu reagují a tvoří meziprodukty. Mohou nastat dva případy:
    a. Při vysoké teplotě nad teplotami rozkladu meziproduktů může dojít k homogenní reakci v plynné fázi a vzniku prášku a vedlejšího těkavého produktu plynné fáze. Prášek je nanášen na povrch substrátu a může plnit funkci krystalizačních center. Vedlejší plynné produkty jsou transportovány pryč z depoziční komory. Takto nanesená vrstva může mít špatnou přilnavost.
    b. Při teplotách pod hranicí disociace meziproduktů dochází k difúzi/konvenci meziproduktů přes hraniční vrstvu (tenká vrstva blízko povrchu substrátu). Tyto meziprodukty následně podstoupí kroky 4-7.
4. Absorpce plynných reaktantů na zahřátém substrátu a heterogenní reakce probíhající na zahřátém povrchu substrátu na rozhraní plyn-pevná látka. Při reakci vznikají usazeniny a vedlejší produkty.
5. Usazeniny difundují podél zahřátého povrchu substrátu, čímž se vytvářejí krystalizační centra, která narůstají a vytvářejí tenkou vrstvu.
6. Vedlejší plynné produkty jsou odstraněny z hraniční vrstvy difúzí nebo konvekcí.
7. Nezreagované plynné prekurzory a vedlejší produkty jsou transportovány pryč z depoziční komory. [21]



Obr. 3.4 Schéma klíčových kroků při CVD metodě. [21]

3.3.2 Přínosy a omezení metody CVD

Výhodou metody CVD jsou relativně nízké náklady na depoziční zařízení a řízení procesu. Z toho vyplývá vhodnost i pro velkovýrobu a slučitelnost s ostatními výrobními postupy. [21] CVD technologií lze obecně připravit velmi rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin buď v krystalickém či amorfním stavu, jež jsou vysoce čisté, odolné vůči opotřebení a je možné řídit stechiometrii v širokých mezích. [21]

Na druhou stranu je širší použití této metody značně omezeno vysokou teplotou potřebnou pro realizaci depozičního procesu. [20] V řadě případů nelze tuto metodu použít, protože depoziční teplota musí být nižší, aby při depozici nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu (substrátu). [21] Možným řešením je využít např. plazmatické aktivace prekurzorů vedoucí ke snížení vysoké teploty.

3.3.3 Příprava diamantových vrstev pomocí CVD

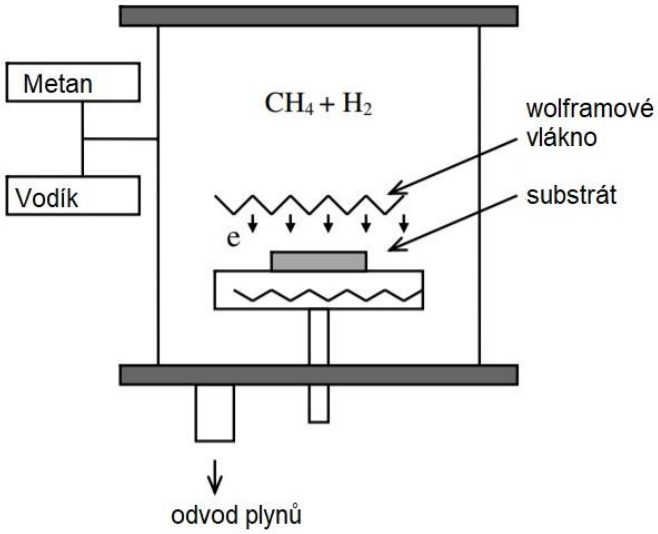
Zaměřme se nyní konkrétněji na přípravu diamantových vrstev. Pro růst diamantu existuje několik modifikací CVD metod, které se liší převážně způsobem aktivace uhlovodíkového plynu, resp. vodíku. [22] Nicméně i přes různé modifikace metody CVD má každá z nich řadu společných vlastností z nichž nejdůležitější jsou následující:

1.Tvorba atomárního vodíku

Depozice polykrystalických diamantových vrstev z plynů obsahujících uhlík a vodík byla založena na poznání, že diamant je vůči atomárnímu vodíku stabilnější než grafit. Přesněji řečeno, pokud jsou dva sousední atomy uhlíku ve struktuře diamantu nahrazeny vodíkem, diamant si zachová svou sp^3 hybridizaci, zatímco podobná operace v grafitu způsobí změnu elektronových vazeb. Růst diamantu z molekul obsahujících uhlík za přítomnosti atomárního vodíku zahrnuje dva současně probíhající procesy. Prvním je depozice uhlíku primárně ve formě grafitu (či dalších nediamantových hybridizací) s malým množstvím diamantu (atomy vázány sp^3 hybridizací) a druhým je selektivní leptání grafitu atomárním vodíkem. Výsledkem je, že různé modifikace metody CVD pro růst diamantu jsou optimalizovány tak, aby produkovaly atomární vodík v blízkosti povrchu rostoucí diamantové vrstvy. [22]

2. Disociace reakční směsi plynů obsahující uhlík

V jednoduchém tepelném procesu CVD je rychlost růstu diamantu velmi nízká (< 0,1μm h^{-1}). To je způsobeno poměrně vysokou aktivační energií potřebnou pro rozklad metanu na povrchu diamantu (230–243 kJ mol^{-1}). [22] V různých modifikacích CVD jsou prekurzory obsahující uhlík disociovány tepelnými, plazmatickými nebo spalovacími procesy za vzniku reaktantů odpovědných za nukleaci a růst diamantu. Z pohledu tvorby atomárního vodíku se navíc využívá jeho schopnost disociace uhlík obsahujících molekul. Rychlost růstu vrstvy závisí na schopnosti těchto reaktantů být transportovány na povrch substrátu. [22]



Obr. 3.5 Schéma aparatury pro depozici diamantů metodou CVD s horkým vláknem. [22]

Na Obr. 3.5 je uvedeno schéma jedné z metod CVD pro přípravu diamantových vrstev. V této metodě se diamantové částice nebo vrstvy usazují na zahřátý substrát ze směsi metanu a vodíku disociovaného horkým wolframem nebo jiným kovovým vláknem s vysokou teplotou tání umístěným v blízkosti substrátu. Během tohoto procesu může teplota vlákna dosáhnout přibližně 2200 °C. Hlavním úkolem horkého vlákna je disociace molekulárního vodíku na atomární. [22]

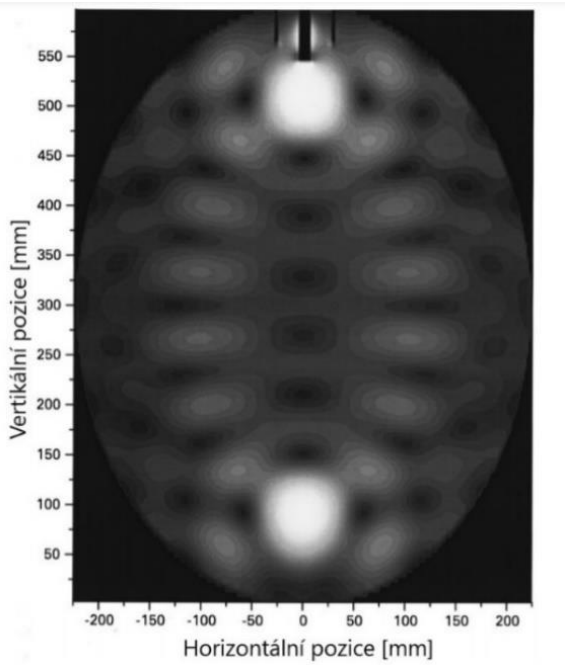
V následující části bude stručně představena metoda, která využívá plazmatický proces pro disociaci plynu a byla použita pro přípravu vzorků pro účely této práce.

3.3.4 Mikrovlnným plazmatem podpořená CVD (MW PECVD)

Chemická depozice z plynné fáze zesílená mikrovlnně buzeným plazmatem představuje typický nástroj pro výrobu tenkých diamantových vrstev s vysokou čistotou a rozumnou rychlostí. [21] [23] Dříve zmíněná metoda využívající energii žhaveného vlákna je nevýhodná právě z hlediska kontaminace diamantu a nebude proto v dalším textu uváděna. [24]

MW PECVD využívá pro aktivaci plynů energii elektronů (plazmatu). Plazma se generuje pomocí energie mikrovlnného generátoru (typické frekvence 2,45 GHz) s elektronovou hustotou (typicky 10^{20} elektronů / m^3). [21] Energie mikrovlnného záření je pomocí rezonátorů různých konfigurací koncentrována do oblasti substrátu. Plynné reaktanty jsou ionizovány a disociovány nejčastěji srážkami s elektrony, a tím vytvářejí chemicky aktivní ionty a radikály. Ty pak procházejí heterogenní chemickou reakcí na zahřátém povrchu substrátu nebo v jeho blízkosti a vytvářejí tenkou vrstvu. Chemické reakce, ke kterým dochází během výbojů, jsou složité a závisejí na množství a složení prekurzorů. Kromě heterogenní povrchové interakce dochází i k homogenním srážkám plynných fází. [21]

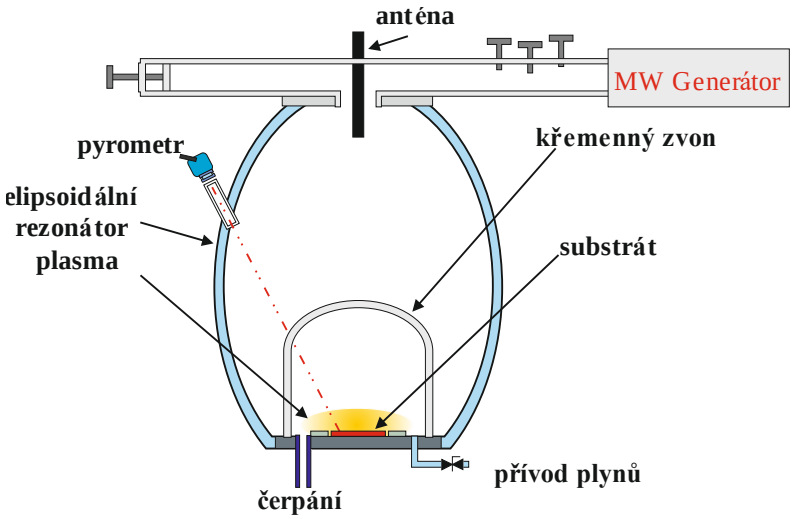
Další obtíže pramení ze skutečnosti, že mikrovlnné pole a plazma jsou vysoce interaktivní, a je tak náročné předpovídat výkon nových geometrií reaktoru. [23] Geometrie reaktoru tvaru rotačního elipsoidu použitého pro přípravu vzorků pro tuto diplomovou práci se shoduje s geometrií zkoumanou v práci [23] nebo v [25], kde kombinací matematických modelů a experimentů autoři zjistili rozložení elektromagnetického pole. Odhalili, že síla elektromagnetického pole v elipsoidální dutině vykazuje dvě výrazná maxima ve dvou ohniskových bodech, v horní a spodní části reaktoru a můžeme je pozorovat na Obr. 3.6. [23]



Obr. 3.6 Rozložení lokálních maxim plazmatu v reaktoru tvaru rotačního elipsoidu s měřítkem velikosti. [23]

Dvě globální maxima jsou doplněna několika lokálními maximy, které tvoří symetrickou řadu ohnisek spojující globální maxima a nalézají se podél stěn reaktoru. [23] Dolní ohnisko elipsoidu je obklopeno křemennou nádobou ve tvaru zvonu definující vakuovou depoziční komoru. Zde se plazmatický výboj zapálí, probíhají zmíněné chemické a fyzikální procesy nad prekurzory pracovního plynu a současně dojde k depozici na substrát umístěný v těsné blízkosti dolního maxima mikrovlnného elektromagnetického pole. Poloha plazmatu je velmi stabilní, má tvar polokoule o průměru přibližně 9 cm, která je lokalizovaná v těsné blízkosti držáku substrátu. [25] Plazma je velmi intenzivní, prostorově rozšířená a v dobrém kontaktu se substrátem. [23]

Mikrovlnný rezonátor a vakuová komora je optimalizována z pohledu koncentrace a (nízké dielektrické ztráty) [25] Schématický nákres použitého MW PECVD systému je na Obr. 3.7.



Obr. 3.7 Schéma aparatury pro MW PECVD studovaných diamantových vrstev. [26]

Rychlost růstu diamantových vrstev pro uvedou aparaturu se pohybuje v rozmezí 1–15 µm/h v závislosti na zvolených podmínkách procesu. [23] Parametry depozičního procesu lze měnit podle požadavků na výsledné vlastnostmi pro různé aplikace. [21] Za optimálních podmínek rostou vysoce kvalitní diamantové vrstvy s dokonalou optickou průhledností a vysokou tepelnou vodivostí při RT. [23]

3.3.5 Parametry depozice diamantových vrstev

Využívaná konfigurace systému MW CVD s elipsoidním rezonátorem pracuje při tlacích v rozsahu 10–200 mbar. [17] Při depozici se do reakční komory typicky vpouští plyny H_2 a CH_4 v poměru 95 % - 99 % ku 5 % – 1 %. [17] Atomy vodíku ve spojení s vysokoteplotním plazmatickým médiem dle dříve uvedeného modelu preferenčně leptají sp^2 vazby uhlíku. [17] Existuje i zásadně odlišný přístup přípravy ultrananokrystalického diamantu, který však není dále v práci diskutován. [27] K této základní plynné směsi je možno přidávat malé množství dalších plynů, např. O_2 (< 2 %) tak, aby se zvýšil účinek leptání nediamantových složek a omezilo se zabudování nečistot. Další plyny slouží pro dopování diamantu, např. trimethylboron se přidává pro elektrickou vodivost nebo silan pro vznik optických center apod. [17]

Při aplikaci vyššího tlaku než 100 mbar a MW výkonu > 2 kW dochází k lokalizaci vzniklého plazmatu, v jehož jádru mohou teploty dosahovat až 3000 K. [17] Samotný růst zrn probíhá při

teplotě nižší v rozmezí 700–1100 °C. [17] Při depozici je někdy možné regulovat teplotu substrátu i pomocí chlazení či zahřívání držáku substrátu. Teplota depozice hraje velkou roli pro celou kinetiku nanášení vrstvy. Již malé výkyvy teploty (např. ± 25 °C) pozměňují průběh reakce, což může vést například ke změnám mikrostruktury jako je velikost a tvar zrn. [17]

Jako substrát pro růst polykrystalické diamantové vrstvy se nejčastěji využívá monokrystalická křemíková destička, na kterou jsou naneseny krystalizační zárodky v homogenním roztoku, které jsou nezbytné pro následný růst diamantu. Za určitých podmínek mohou výsledné vrstvy vykazovat zvláštní strukturu či přednostní orientaci zrn <100>. [17]

V případě, že se místo křemíkové destičky použije přímo diamantová destička není potřeba na povrch dodávat krystalizační zárodky. Takového případu se využívá pro aplikace v QT, kde je vyžadována ještě vyšší čistota diamantových vrstev a uplatňuje se homoepitaxní růst na HPHT substrátu typu Ib (light brown), který je tvořen diamantovými krystaly (resp. monokrystalem) obsahujícími jednotlivé atomy dusíku rozptýlené po celé struktuře krystalové mřížky diamantu. Diamanty typu Ib absorbují modré a zelené světlo, čím získávají intenzivní žlutou až hnědou barvu. [28]

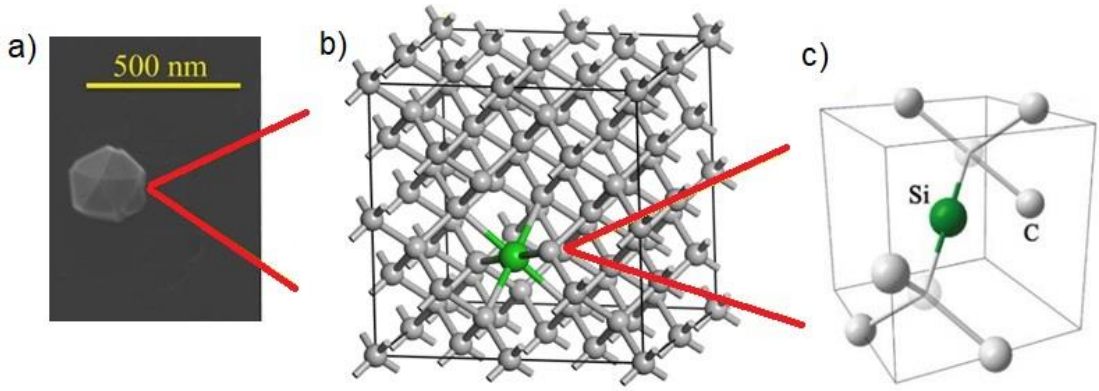
Z výše uvedených vlivů na výrobu tenkých diamantových vrstev plyne, že je pro jejich výrobu nezbytné znát jednak samotný depoziční systém a pak také složení pracovní směsi plynů, tlak v komoře, teplotu, substrát a MW výkon. Právě MW výkon bude jedním ze sledovaných parametrů této práce z důvodu jeho vlivu na lokální maxima elektromagnetického pole.

3.4 Centrum křemík uhlíková vakance v diamantu

Existuje sice více než 500 známých optických center defektů v diamantu, z nichž zejména následující čtyři byly identifikovány jako vhodné pro aplikační účely, a to optická centra spojená s křemíkem, dusíkem, [5] niklem [6] a chromem [7]. V této práci se podrobněji zabývám záporně nabitým centrem křemík–uhlíková vakance (SiV), který představuje jednu z nejčastějších příměsí zejména při přípravě tenkých diamantových vrstev metodou CVD.

SiV centrum vzniká zabudováním křemíku do substituční polohy uhlíku ve struktuře diamantu. Atom Si je asi jedenapůlkrát větší než atom uhlíku. [29] Vzhledem k jeho velikosti proto může atom Si v diamantové mřížce nahradit dva sousední uhlíkové atomy a umístit se mezi vzniklá volná místa neboli vakance. Tím dojde ke vzniku opticky aktivního centra [29] graficky

znázorněného na Obr. 3.8. Na Obr. 3.8 a) vidíme snímek jednoho izolovaného zrna diamantu velikosti přibližně 200 nm. Grafický model struktury na Obr. 3.8 b) je tvořen atomy C (šedé kuličky) a jedním atomem Si (zelená kulička) obklopeným uhlíkovými vakancemi (prázdná místa) představujícím SiV centrum ve struktuře diamantového zrna. Detailní pohled na SiV centrum s nastíněním jeho umístění v krystalové mříži, reprezentované křemíkovým atomem a dvěma průhlednými šedivými kuličkami v roli dvou vakancí atomů C je na Obr. 3.8 c). Zde je nutné vyzdvihnout přítomnost vakancí ve struktuře jako nutnou podmínku pro vznik SiV centra.



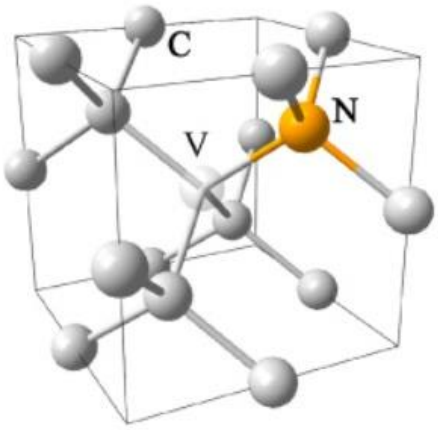
Obr. 3.8 a) Snímek izolovaného zrna diamantu, b) grafický model diamantové struktury s SiV centrem, c) detail SiV centra.

3.4.1 Vlastnosti a aplikace SiV center v diamantu

Tenké polykrystalické diamantové vrstvy s SiV centry nacházejí díky svým vlastnostem nejvíce uplatnění v optoelektronice [8] [30] ve vývoji kvantových technologií [8] [30] či jako fluorescenční značky pro medicínské zobrazování buněk živých organismů. [31]

V souvislosti s využitím jako fluorescenční značky se jedná o diamantové vrstvy s optickými centry se schopností vykazovat fotoluminiscenci. Hlavními parametry pro výběr nejvhodnějšího optického centra jsou vlnová délka, délka života excitovaného stavu a šířka jejich emise. [31] Otázce PL vlastností optických center v diamantových vrstvách i v nanočásticích je v poslední době věnována značná vědecká pozornost a jedním z nejčastěji zkoumaných center je centrum spojené s křemíkem. [31]

SiV centra byla původně navržena jako alternativa k centrům dusík–uhlíková vakance (NV), která mají na první pohled velmi podobné vlastnosti, ale najde se několik zásadních rozdílů, které je předurčují pro jiné aplikace. [31] Jejich zásadním rozdílem je způsob vzniku, jejich spektrální poloha ZPL a charakteristika emisního maxima (šířka emise, rychlost doznívání). NV centrum vzniká jako bodová porucha v diamantové mřížce, tvořená substitučním atomem dusíku v kombinaci s jednou přilehlou vakancí, jak je znázorněno na Obr. 3.9. [7]



Obr. 3.9 Schéma NV centra ve struktuře diamantu tvořeného atomem dusíku (oranžová) a jednou vakancí (světle šedá, ozn. V). [7]

Optické centrum NV vykazuje dva nábojové stavy: neutrálně nabitý stav NV^0 se ZPL při RT blízko 575 nm a záporně nabitý stav NV^- se ZPL v blízkosti 637 nm, také za RT. Ani jedna ze zmíněných vlnových délek není vhodná pro využití jako fluorescenční značky, neboť je v těchto oblastech fluorescence živých tkání příliš silná. [32] [33] Optické centrum SiV vykazuje obdobně jako centrum NV dva nábojové stavy: neutrálně nabitý stav SiV^0 a záporně nabitý stav SiV^-. [34] [35] Existenci neutrálního nábojového stavu SiV^0 předpověděly výpočtové studie a experimentálně byly pozorovány pomocí elektronové paramagnetické rezonance, ovšem dosud nebylo jednoznačně identifikováno. [34] [35] Přisuzuje se mu ZPL při 946 nm. [35] Oproti tomu záporně nabité SiV^- centrum (v celé práci značeno SiV centrum), je mnohem snadněji detekovatelné a vykazují mnohem intenzivnější ZPL při 738 nm než centra SiV^0. [31] Vlnová délka 738 nm je již v blízké infračervené oblasti, což je vhodné právě pro fluorescenční značky v lidských/živých organismech, protože v této oblasti je fluorescence lidské/živé tkáně již dostatečně slabá, a to i za RT. [8] [30]

Dále má z hlediska využití pro fluorescenční značky centrum SiV na rozdíl od NV center vysokou fotostabilitu a velmi úzkou šířku emise přibližně 6 nm při RT díky slabé elektron–fononové vazbě. [36] [37] Dalším rozdílem oproti SiV centrům je jejich dlouhá doba života excitovaného stavu luminiscence přibližně 20 ns, takže je značně stížené měření jejich PL odezvy než pro případ SiV centra, jehož doba života excitovaného stavu luminiscence je v řádu jednotek ns a emise tak končí téměř okamžitě po přerušení buzení. [36] [37]

Právě tyto vlastnosti jako je úzká šířka emise, krátká doba života excitovaného stavu, možnost excitovat luminiscenci pomocí červeného laseru [31] [36], kompatibilita uhlíku s lidskou tkání nebo třeba i dostupnost koloidních nanodiamantů ve vodě, [31] jsou důvodem studia tenkých diamantových vrstev obsahujících SiV centra pro medicínské účely. [31] [36]

Aby měla SiV centra co nejlepší aplikační vlastnosti, je potřeba optimalizovat samotný jejich způsob přípravy, ovlivňující PL aktivitu. [38] Samotná příprava tenkých diamantových vrstev s SiV centry je ovlivněna hned několika parametry, kterými jsou volba substrátu, tlak pracovního plynu a výkon MW zdroje, teplota substrátu při depozici a koncentrace směsi reakčních plynů. [38-40] Problematice depozice diamantových vrstev a částic s SiV centry se věnuje celosvětová vědecká pozornost a například v práci [41] bylo zjištěno, že aktivita SiV centra je velmi citlivá na změny ve složení plynné směsi v reakční komoře, nebo podle [38] na teplotě substrátu *Ts*. Závislost depozice na teplotě substrátu *Ts* je možná jedním z nejdůležitějších parametrů a diskutuje se například i v práci [42], kde se zvyšující *Ts* docházelo i ke zvyšování rychlosti depozice. Podle studie [36] byla zjištěna optimální teplota růstu 800 °C, při které byla pozorována nejvyšší intenzita PL SiV centra, což bylo žádoucí pro následné aplikace. Pro $Ts > 800$ °C bylo pozorováno snížení velikosti zrna, což přičítali procesu grafitizace. [36] [42]

V práci [39] bylo zjištěno, že výsledná PL aktivita SiV center nezávisí na volbě substrátu. Nicméně, v jiné práci [7] se ale naopak můžeme dočíst, že pokud jsou diamantové vrstvy pěstovány na křemíkovém nebo křemenném substrátu, atomy křemíku se zabudovávají při depozici do rostoucích krystalů a mohou tvořit i velké izolované shluky SiV center. [7] Výběr substrátu tak podle [7] jistě hraje důležitou roli ve výsledné aktivitě PL. Pro řízené dopování je vhodnější použít substráty neobsahující křemík a jako zdroj křemíku použít plyn bohatý na Si, který je přiváděn do reakční komory. Ovšem při řízeném dopování je stejně nutné počítat s určitou mírou kontaminace z důvodu leptání Si substrátů, průchodek a stěn reakční nádoby, zejména pokud jsou tvořeny křemenným sklem. Pro studium cíleného dopování CVD diamantů je právě znalost míry kontaminace křemíkem a její minimalizace podstatou.

Z výše uvedeného plyne, že aktivita SiV center, která je dána intenzitou ZPL při 738 nm, je do značné míry funkcí teploty substrátu a složení reakční směsi plynů. [42] Tyto parametry ovlivňují PL SiV center jednak z hlediska přenosu excitační energie prostřednictvím měnícího se podílu sp^3/sp^2 uhlíkové fáze [42], tedy kvality diamantové vrstvy, ale také z hlediska koncentrace SiV center v diamantu, neboť mají vliv na včlenění křemíku do vrstvy či na pohyb vakancí, nezbytných pro samotný vznik, přítomnost a aktivitu tohoto centra v diamantu. [42]

3.5 Motivace a cíle výzkumu

Při procesu výroby diamantu metodou CVD velmi často dochází ke vzniku SiV center z běžné kontaminace diamantu křemíkem. Běžnou kontaminací se myslí jev, kdy zdroj atomů křemíku není cílený z přiváděných reakčních plynů, ale z prostředí komory, tj. z křemenného zvonu nebo ze substrátu vzorku. Pro výzkum diamantů s SiV centry a pro jejich následnou aplikaci je velmi vhodné mít kontrolu nad množstvím zabudovaných atomů křemíku. To je možné řízeným dopováním neboli cíleným dodáváním stanoveného množství reakčních plynů bohatých na křemík, jako je například směs vodíku se silanem SiH_4.

Pro řízenou přípravu a následné studium SiV center v diamantu je potřeba minimalizovat běžnou kontaminaci, abychom byli následně schopni řídit a vyhodnotit množství SiV center vzniklých pomocí dopování z plynné fáze. Množství SiV center a jejich PL aktivita však souvisí i s kvalitou diamantové vrstvy. Její míru kvantifikujeme pomocí poměru sp^3 ku sp^2 hybridizované fázi uhlíku, případně ku dalším fázím jako jsou trans-polyacetylové řetězce, které ovlivňují strukturu diamantových zrn a projevují se také ve spektrech Ramanova rozptylu. Vysoká kvalita diamantu je žádoucí pro zmíněné aplikace, ale i pro samotný vznik opticky aktivních center.

Cílem této práce je tedy minimalizovat PL SiV center z nežádoucích zdrojů, a zároveň dosáhnout co nejvyšší míry kvality diamantové vrstvy. Problém lze charakterizovat jako nalezení kompromisu mezi kvalitou diamantové vrstvy a PL aktivitou SiV center v diamantu za účelem nejoptimálnějšího nastavení depozičních parametrů pro růst s řízeným dopováním křemíku.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava vzorků

Tenké diamantové vrstvy (NCD) byly připravovány Oddělením diamantových a příbuzných materiálů Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i.

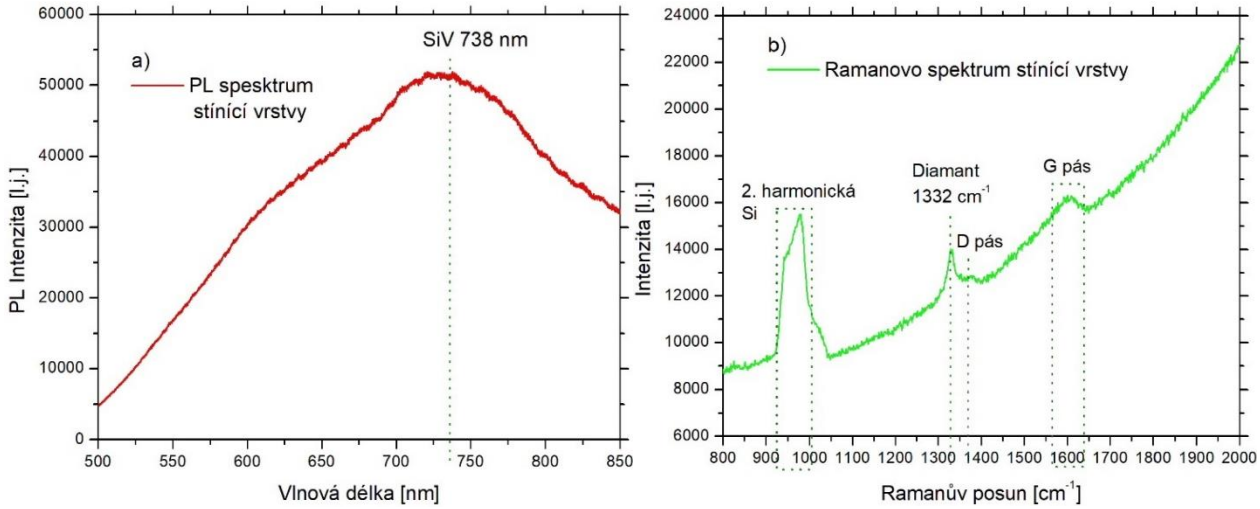
Jako základní substrát sloužily leštěné monokrystaly křemíku orientace <100> o rozměrech 10×10 mm^2. Před samotným růstem diamantu byly substráty postupně očištěny v ultrazvukové lázni pomocí acetonu, izopropylalkoholu a deionizové vody. Očištěné substráty byly ultrazvukově ošetřeny v suspenzi deionizované vody a ultradispergovaného detonačního diamantového prášku s průměrem částic 5–10 nm (New Metals and Chemicals Corp. Ltd., Kyobashi) za účelem zvýšení hustoty nukleačních center na nediamantovém povrchu Si substrátu.

V mikrovlnném systému s lineárními anténami byla na Si substrát nadeponována tenká (cca 120 nm) vrstva nanokrystalického diamantu za přítomnosti 10 % CO_2. [43] Konkrétní parametry depozice byly následující: MW výkon 2×1700 W, tlak 15 Pa, pracovní směs plynů $H_2/CH_4/CO_2$ v poměru 200/5/20 sccm, teplota substrátu 400 °C a čas depozice 20 h. Takto připravená vrstva diamantu konformně pokrývá celou plochu substrátu včetně bočních stěn, viz Obr. 4.1, a tím omezuje/brání kontaminaci křemíkem pocházejícím ze substrátu při následné depozici pomocí CVD systému s elipsoidním rezonátorem.

Obr. 4.1 Schéma deponovaných vrstev na substrátu křemíku s využitím stínící diamantové vrstvy.

Hlavním rozdílem v přípravě stínící vrstvy a vrstvy diamantu ze zkoumaného systému s elipsoidním rezonátorem je ve složení plynné směsi. Konkrétně přidáním 10 % CO_2 do reakční směsi plynů v případě růstu stínící vrstvy. Takto vysoká koncentrace CO_2 má za následek minimální PL od SiV center, která je pod úrovní měřitelnosti našimi systémy.

Pro ověření byla takto připravená vrstva analyzována pomocí měření PL a Ramanova rozptylu, kdy pro excitaci byla použita linie 442 nm He-Cd laseru. Výsledky měření jsou na Obr. 4.2, kde u PL spektra na obrázku a) nepozorujeme žádné výrazné maximum, které by odpovídalo SiV centru. Tím se potvrdil předpoklad, že vrstva neobsahuje aktivní SiV centra a je ji možné využít jako stínící pro následnou přípravu diamantových vrstev metodou CVD. Kvalitu stínící vrstvy dokládá spektrum Ramanova rozptylu na Obr. 4.2 b), kde je znatelné diamantové maximum při 1332 cm^{-1} a několik dalších charakteristických maxim, která jsou podrobně rozebrána v oddíle 5.3.



Obr. 4.2 a) PL spektrum a b) Ramanovo spektrum stínící vrstvy pro excitaci 442 nm He-Cd laserem.

Po depozici stínící vrstvy následoval růst diamantové vrstvy v MW PECVD systému využívající elipsoidní rezonátor. Schéma tohoto zařízení, které umožňuje depozici diamantových vrstev při teplotách substrátu T_S v rozsahu od 350 °C do 1100 °C, je na Obr. 3.7. Tento systém, obecně vhodný pro rychlý růst polykrystalických diamantových vrstev do průměru 10 cm, dostupný na pracovišti umožňuje rychlý a relativně snadný růst diamantových vrstev vykazujících SiV PL bez nutnosti dalšího zpracování. [42] Pro zabudování křemíku do vrstvy lze využít Si plynný prekurzor či čistá Si destička v blízkosti deponovaného substrátu. Nelze však zanedbat dopování ze stěn komory tvořených křemenným zvonem.

Všechny vrstvy polykrystalického diamantu byly deponovány v plazmatu bohatém na vodík s přídavkem metanu. Konkrétně byla použita plynná směs, která obsahovala 1 % CH_4 vzhledem k průtoku H_2 depoziční komorou (300/3 sccm).

Během depozice nebyl použit žádný plyn obsahující křemík, takže zabudování atomů Si do připravených diamantových vrstev bylo nutně pouze důsledkem leptání okolí substrátů a částí komory CVD reaktoru.

Ostatní parametry depozice jako MW výkon, tlak a čas depozice byly zkoumány v rámci různých depozičních sad vzorků. Teplota substrátu je v tomto systému výsledkem toku energie na substrát a intenzity chlazení substrátu. Je tedy ovlivněna vodivostí, resp. plochou odvádějící teplo ze substrátu, kterou můžeme měnit ve dvou hodnotách.

4.2 Použité metody pro charakterizaci vzorků

Měření spekter Ramanova rozptylu a emisních spekter luminiscence byla provedena s využitím mikro-ramanovského spektrometru LabRAM HR Evolution od firmy Horiba Scientific (Yobin Yvon Technology) se zabudovaným konfokálním mikroskopem s prostorovým rozlišením lepší než 0,5 μm v laterálním směru a lepší než 2 μm v axiálním směru pro vlnovou délku 532 nm. Pro excitaci byla použita linie 532 nm Nd:YAG laseru, který byl chlazený vzduchem a měření probíhala za RT. Detektorem záření byla CCD kamera chlazená Peltierovým článkem (-60 °C), schopná měřit rozsahy vlnových délek od 325 nm do 1000 nm. Pro detekci Ramanova rozptylu byla použita kombinace pásmových a hranových filtrů a objektivu Olympus 100x (NA = 0,75), která umožňuje zaznamenávat Ramanova spektra již od 50 cm^{-1}. Dále byla použita mřížka s 1800 vrypy/mm (Ramanova spektra) a mřížka s 600 vrypy/mm (PL spektra), díky kterým bylo zajištěno spektrální rozlišení lepší než 2 cm^{-1}/pixel. Povrchová morfologie diamantových vrstev byla charakterizována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) (Tescan, Maia 3, Česká republika) na Fyzikálním ústavu AV ČR. Stanovení tloušťky diamantových vrstev bylo zjištěno z příčného řezu vzorků pomocí analýzy fotografií SEM.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Databáze vzorků

Pro rychlejší orientaci poskytuji v následující Tab. 1seznam všech zkoumaných vzorků, kde ke každému vzorku uvádím jeho parametry depozice, které jsou směrodatné pro zařazení a určují možnosti jeho srovnání s jinými vzorky. Hlavními parametry jsou depoziční tlak, výkon, teplota, čas a následně tloušťka připravených tenkých NCD vrstev.

Celkem bylo deponováno 6 sad vzorků o různých depozičních tlacích a výkonech. Podle toho zavádím značení ve formě „Sada x/y“, kde „x“ značí tlak a „y“ výkon. Barevné značení ve sloupci „Tloušťka“ znamená, že vzorky se stejnou barvou vyrostly do podobné tloušťky. Vzorky se stejným depozičním časem napříč sadami není možno srovnávat a musí se brát zřetel i na další parametry, zejména na tloušťku vrstvy.

Právě tloušťka NCD tenkých vrstev bude v následující interpretaci výsledků jedním z hlavních parametrů pro vyhodnocení dat. Pro vrstvy, jejichž tloušťka je srovnatelná, můžeme porovnat hodnotu jejich PL intenzity a diskutovat, jak ji ovlivnily depoziční parametry. V případě, že se tloušťka vrstev znatelně liší, a i přes to bychom chtěli vzorky vzájemně diskutovat, je zapotřebí jejich tloušťku zohlednit. Například při získávání dat optickými metodami, kdy dochází k ozařování určitého objemu vzorků laserem bude docházet u velmi tenkých vzorků ke sběru signálu také ze substrátu, což se projeví ve výsledném optickém spektru. U tlustějších vzorků bude sběr signálu probíhat převážně z NCD vrstvy, takže se v optickém spektru eliminuje vliv substrátu, a naopak se silněji projeví složení samotné diamantové vrstvy.

Tab. 1 Databáze vzorků a jejich depozičních parametrů.

Tlak [mbar]	Výkon [kW]	Teplota [°C]	Čas [min]	Tloušťka NCD vrstev [nm]	Označení sady
30	4,0	550	480	483	Sada 30/4
			240	218	
			120	194	
			60	185	
			30	145	
60	4,8	800	120	485	Sada 60/4,8
			90	386	
			50	179	
			30	152	
			10	137	
60	3,0	750	960	2343	Sada 60/3
			480	1645	
			240	590	
			120	361	
			60	238	
			30	145	
			10	149	
90	1,5	850	240	1573	Sada 90/1,5
			120	636	
			60	389	
			30	230	
			10	154	
120	4,5	850	240	1528	Sada 120/4,5
			120	940	
			60	473	
			30	139	
			10	184	
150	3	880	480	3190	Sada 150/3
			240	795	
			120	425	
			60	141	
			30	145	

Následující Tab. 2 barevně znázorňuje rozpětí jednotlivých intervalů tloušťky v nm, do kterých byly vzorky roztříděny v Tab. 1 pro další diskusi výsledků. Zmíním, že rozhraní barevných intervalů není zcela striktně vymezené a je možná diskuse i vzorků, které se nacházejí v jejich blízkosti.

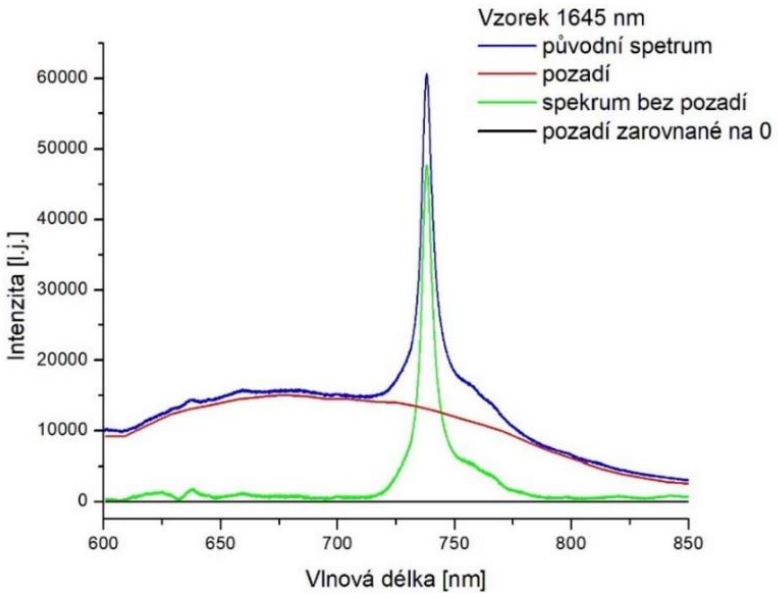
Tab. 2 Barevně rozlišené intervaly tlouštěk NCD vrstev.

137 - 154	184 - 238	361 - 389	425 - 485	590-636	795 - 940	1528 - 1645	2343 - 3190

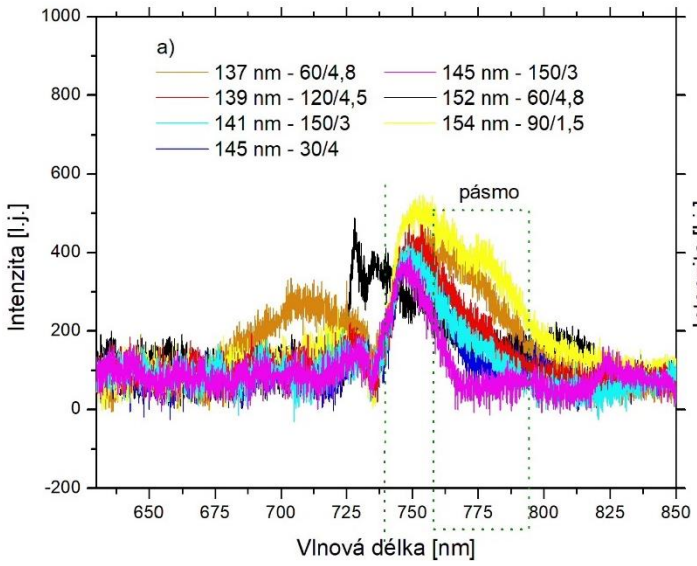
5.2 Vyhodnocení spekter fotoluminiscence

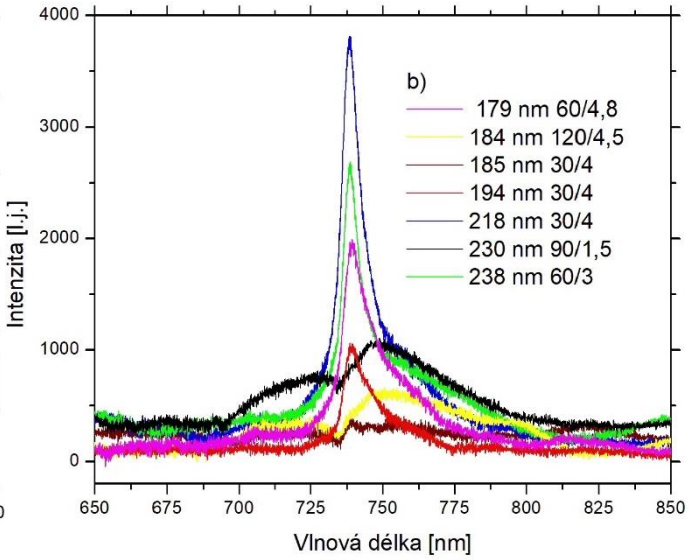
Jednotlivá spektra byla zpracována v programu Origin 8, kde bylo od každého spektra odečteno pozadí vymodelované pomocí funkce baseline. Příklad modelu pozadí uvádím na Obr. 5.1, kde je pro vzorek tloušťky 1645 nm uvedeno původní spektrum vyznačené modře, vymodelované pozadí červeně a výsledné spektrum po odečtu pozadí zeleně. Černá čára už pak jen zdůrazňuje, že pozadí bylo odečtem zarovnáno na nulovou hodnotu.

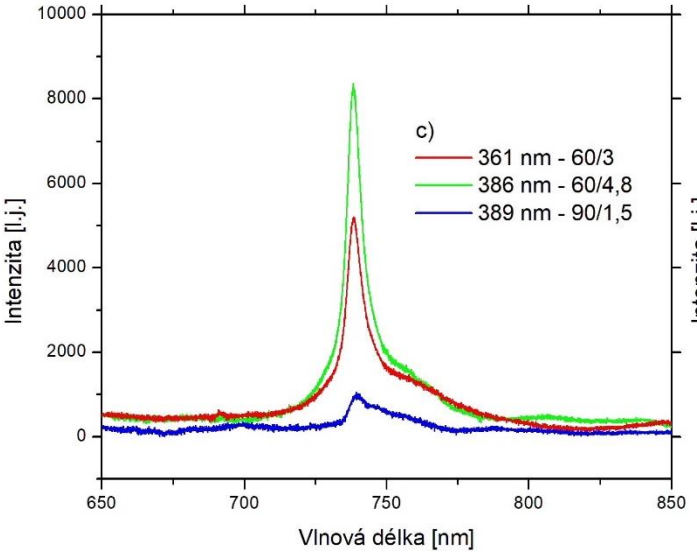
Níže na Obr. 5.2 uvádím emisní spektra PL pro intervaly tlouštěk odpovídajících Tab. 2., tedy na každém grafu jsou uvedena PL spektra vzorků podobné tloušťky NCD vrstvy. Na čtyřech vybraných grafech je zároveň vyznačena linie při 738 nm, která by odpovídá SiV maximu luminiscence a vyznačené postranní fononové pásmo SiV centra v rozmezí přibližně 750–780 nm.

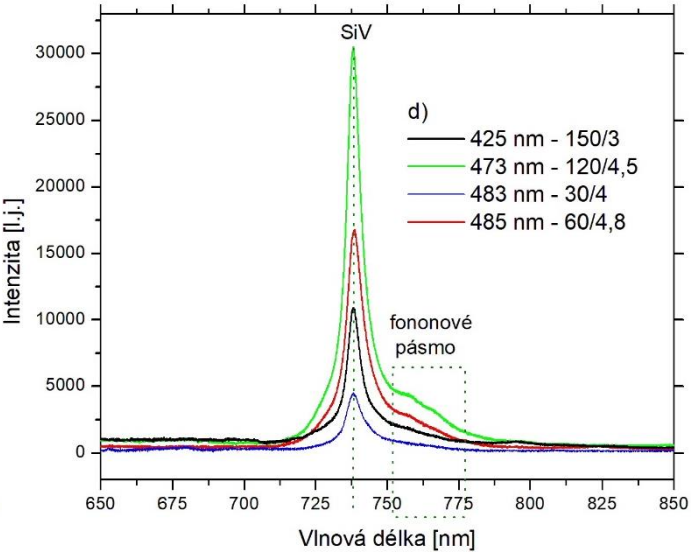


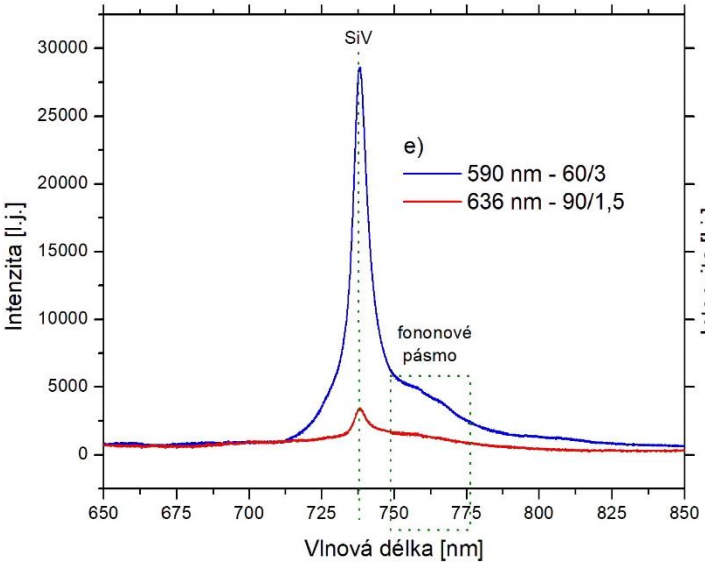
Obr. 5.1 Příklad postupu odečtu pozadí pro vzorek tloušťky 1645 nm.

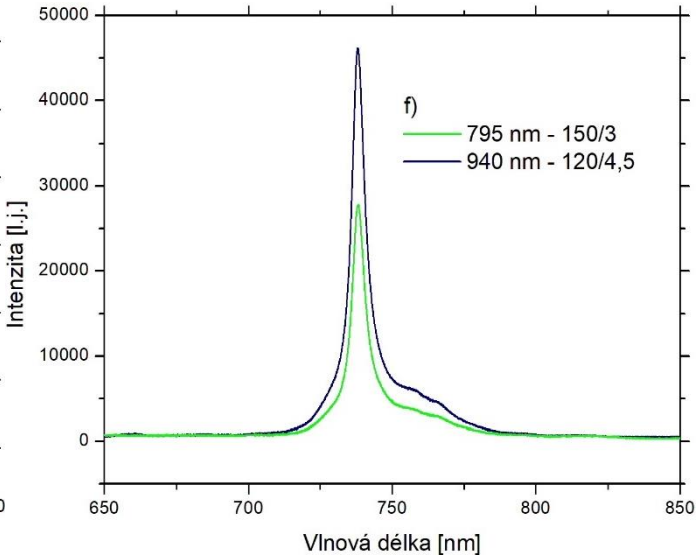

a)
137 nm - 60/4,8
139 nm - 120/4,5
141 nm - 150/3
145 nm - 30/4
145 nm - 150/3
152 nm - 60/4,8
154 nm - 90/1,5
pásmo
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]

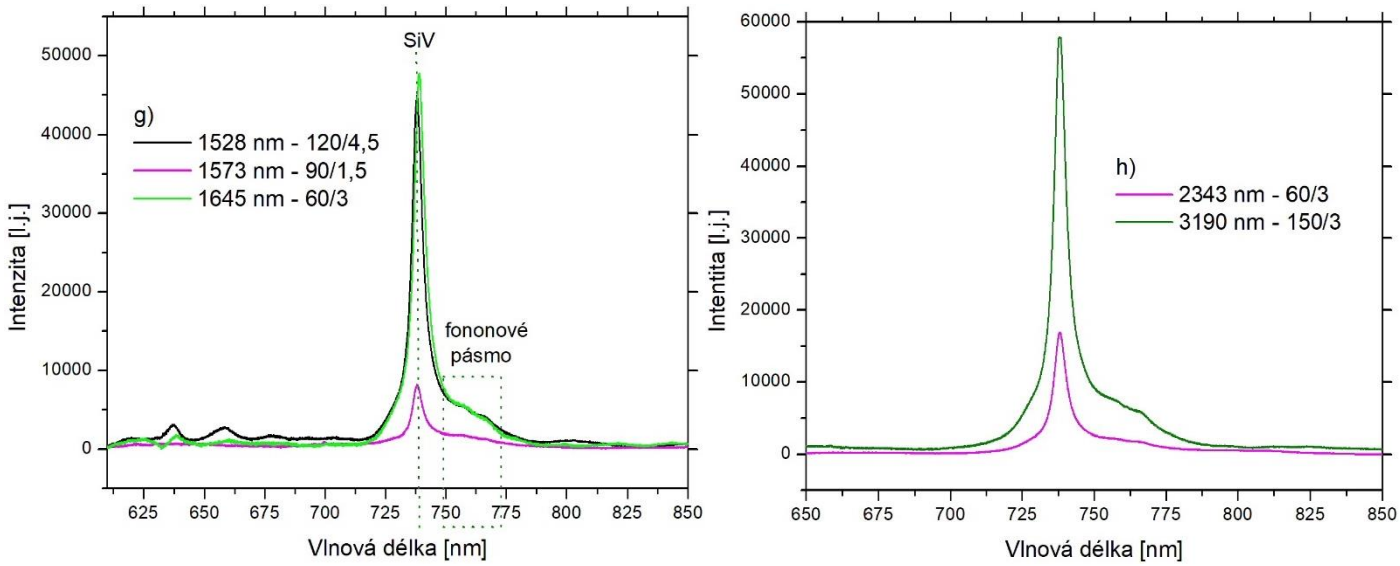

b)
179 nm 60/4,8
184 nm 120/4,5
185 nm 30/4
194 nm 30/4
218 nm 30/4
230 nm 90/1,5
238 nm 60/3
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]


c)
361 nm - 60/3
386 nm - 60/4,8
389 nm - 90/1,5
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]


SiV
d)
425 nm - 150/3
473 nm - 120/4,5
483 nm - 30/4
485 nm - 60/4,8
fononové
pásmo
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]


SiV
e)
590 nm - 60/3
636 nm - 90/1,5
fononové
pásmo
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]


f)
795 nm - 150/3
940 nm - 120/4,5
Intenzita [l.j.]
Vlnová délka [nm]



Obr. 5.2 PL spektra NCD vrstev rozdělených podle tloušťky. Jednotlivá písmena značí intervaly v nm: a) 137–154, b) 184–238, c) 361–389, d) 425–485 e) 590–636 f) 795–940 g) 1528–1645 h) 2343–3190

PL spektra vzorků uvedená na Obr. 5.2 a)–h) s podobnou tloušťkou je možné porovnat a následně můžeme vyhodnotit, který vzorek nebo vzorky vykazovaly nízkou PL aktivitu SiV center. Jak bylo zmíněno v motivačním odstavci, záměrem této práce je najít ideální depoziční parametry pro které bude NCD vrstva vykazovat co nejnižší hodnotu PL těchto center, je tedy výhodné si vypsat přehled vzorků, které vykazují nejnižší hodnotu PL ve svém intervalu tloušťky. Takový přehled shrnuje následující tabulka Tab. 3, která záměrně odpovídá barevnému rozlišení Tab. 2.

Tab. 3 Vzorky s nejnižší hodnotou PL intenzity ve srovnání se vzorky stejné tloušťky pro daný interval.

Tloušťka [nm]	137 - 154	184 - 238	361 - 389	425 - 485	590- 636	795 - 940	1528 - 1645	2343 - 3190
Intenzita Sada	-	400 30/4	900 90/1,5	4 600 30/4	3 400 90/1,5	28 500 150/3	8 200 90/1,5	16 900 60/3

Výsledky v Tab. 3 určují, jaké jsou ideální parametry depozice pro přípravu vrstvy konkrétní tloušťky z hlediska minimální PL aktivity. V prvním intervalu tloušťky, který odpovídá Obr. 5.2 a) neuvádím výsledný vzorek, protože hodnota intenzity PL SiV center byla u všech vzorků na podobné nízké úrovni a to okolo 400 l.j.

Zaměřím se detailněji na popis několika konkrétních případů, které se jeví jako atraktivní. Například pro interval 590–636 nm z obrázku e) se jeví jako ideální depoziční parametry sady

90/1,5 (při teplotě 850 °C po dobu depozice 2 h), které vedly k výsledné PL intenzitě SiV center 3 400 l.j. Tento vzorek má nižší hodnotu PL SiV center než vzorek z tenčího intervalu 425–485 nm na obrázku d), kde se jeví jako nejlepší vzorek s PL intenzitou 4 600 l.j. ze sady 30/4 (při teplotě růstu 550 °C po dobu 2 h). Přesto, že vzorky rostly stejnou dobu, vzorek 636 nm o vyšším depozičním tlaku, nižším výkonu a vyšší teplotě než vzorek 483 nm narostl do tlustější vrstvy o nižší hodnotě intenzity PL SiV center. Zde se domnívám, že hraje důležitou roli vyšší tlak a teplota, které urychlily proces růstu diamantu a nižší výkon MW generátoru vedl ke vzniku menšího množství SiV center. Vysvětlení závislosti výkonu MW generátoru a zabudování SiV center by mohla poskytnout poloha lokálních maxim plazmatu v reakční komoře. Lze se domnívat, že s nižším MW výkonem v komoře vznikala plazmatická ohniska menších rozměrů než při vyšších výkonech a docházelo tak k menší interakci s křemenným zvonem a k omezení uvolňování atomů Si. Pro minimalizaci zabudovaných SiV center do NCD vrstvy se tedy zdá výhodné využít poměrně nízkého výkonu MW generátoru okolo 1,5 kW.

Z diskutovaných výsledků se také zdá, že je výhodné deponovat vrstvy za co nejvyššího tlaku, ale výsledek z intervalu 2343–3190 nm na obrázku h) zase naznačuje, že při porovnání 2 vzorků ze sady 60/3 a 150/3, tedy o stejném MW výkonu, vykazuje nižší hodnotu intenzity PL SiV center vzorek připravovaný o nižším tlaku 60 mbar. V tomto intervalu tlouštěk nebyla připravena NCD vrstva při tlaku 90 mbar a zůstává tedy otázkou, zda i pro tento interval by vrstva vykazovala nízkou hodnotu aktivity SiV center. Co je však prokazatelné, že ve třech z 8 intervalů tloušťky byl vyhodnocen jako nejvhodnější vzorek právě ze sady 90/1,5, přičemž v prvním intervalu tlouštěk nebyly vzhledem k velmi nízkému signálu výsledky upřesňovány a ve zbylých třech intervalech tlouštěk neměla sada zastoupený vzorek. Reálně tedy zbývá jen interval 184–238 nm z obrázku b), kde se jeví jako nejlepší vzorek 185 nm ze sady 30/4. Ten je zároveň o 45 nm tenčí než zastoupený vzorek ze sady 90/1,5, takže k vyšší intenzitě PL vzorku sady 90/1,5 mohla přispět právě větší tloušťka vrstvy. Celkově se z výsledků PL spekter jeví jako ideální nastavit pro minimalizaci intenzity parazitní PL SiV center parametry odpovídající sadě 90/1,5.

5.3 Vyhodnocení spekter Ramanova rozptylu

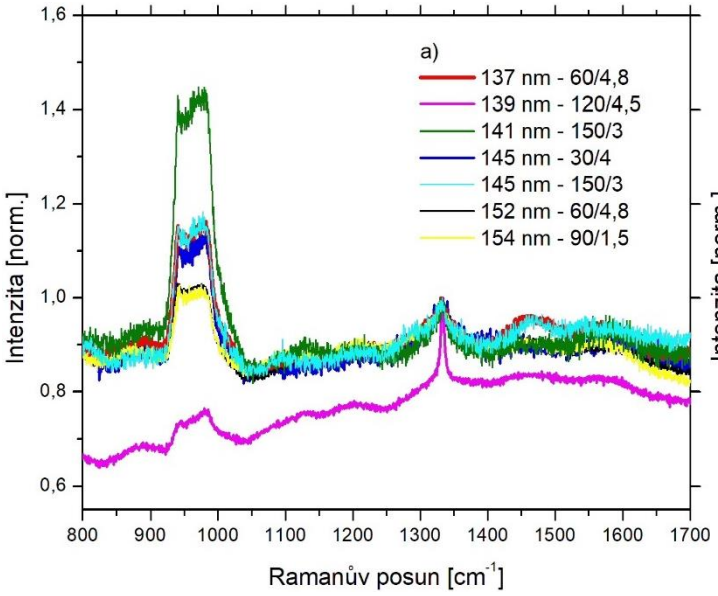
Obdobně jako u spekter luminiscence uvádím na Obr. 5.3 spektra Ramanova rozptylu, rozdělené do daných intervalů tlouštěk NCD vrstev.

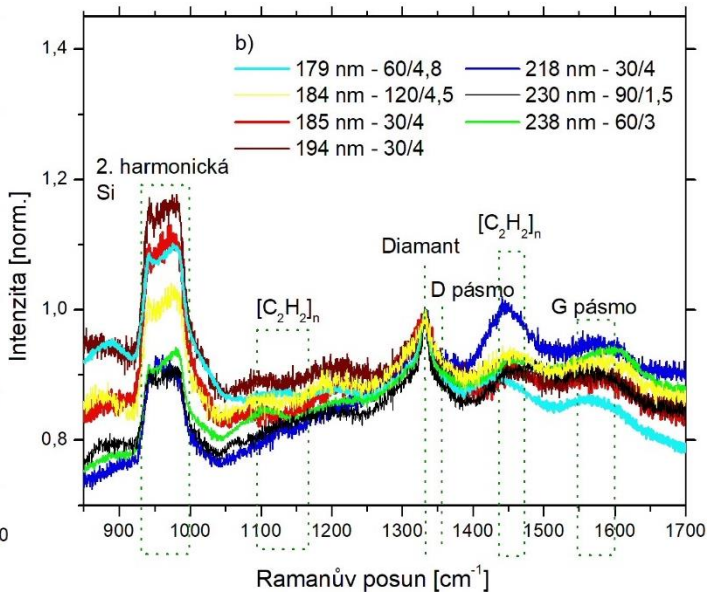
Všechna spektra byla normalizována na hodnotu intenzity diamantového maxima při Ramanovu posunu 1332 cm^{-1}, čímž se dosáhlo lepšího přehledu o tvaru spekter za účelem zjištění poměru diamantových a nediamantových fází. Maximum při 1332 cm^{-1} představuje charakteristickou vlastnost diamantu s sp^3 hybridizací uhlíku neboli s sp^3 fází. Toto maximum je ve vybraných spektrech označeno jako „Diamant“.

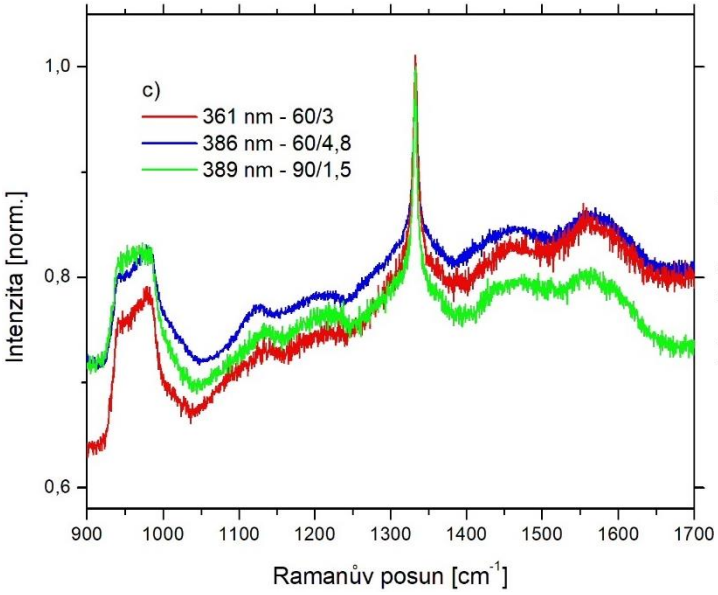
Dále se ve všech spektrech vyskytuje tzv. G pás s maximem při 1540–1560 cm^{-1}, který značí přítomnost atomů uhlíku s hybridizací sp^2 odpovídající grafitické fázi. Poloha maxima čistého grafitu by se nacházela při 1580 cm^{-1}, ale v závislosti na poruchovosti grafitových krystalků může dojít ve spektru k jeho posunu maxima. Vyznačený D pás s maximem okolo 1360 cm^{-1} odpovídá přítomnosti čistého krystalického grafitu o velmi malých nanometrových rozměrech. [44] V některých případech diamantových vrstev D pás není pozorován vůbec, a to buď z důvodu, že se ve vrstvě nenachází malý nanometrový krystalický grafit, nebo pás splyne s dominantním diamantovým maximem, které je v jeho těsné blízkosti.

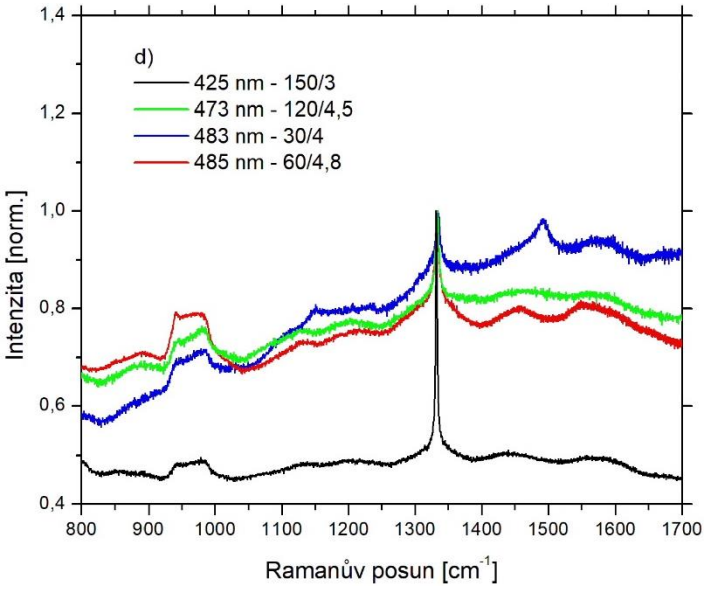
V Ramanových spektrech tenkých NCD vrstev pozorujeme ještě další dva pásy, které odpovídají trans-polyacetylenu $[C_2H_2]_n$ s hybridizací sp^2. Jedná se o pásy s maximy při 1150 cm^{-1} a při 1480 cm^{-1}. [45] Trans-polyacetylen je tvořen dlouhým řetězcem atomů uhlíku se střídáním jednoduchých a dvojných vazeb mezi nimi. Podle studie [46] $[C_2H_2]_n$ vzniká spolu s růstem nanometrových diamantových zrn a podle [45] vzniká na hranicích těchto zrn. Mimoto je $[C_2H_2]_n$ poměrně teplotně nestabilní a při žíhání tenkých NCD vrstev při teplotě 1200 °C jeho maxima vymizí, zatímco diamantové maximum při 1332 cm^{-1} zůstane. [45] To jasně ukazuje, že maxima při 1150 cm^{-1} a při 1480 cm^{-1} zhoršují kvalitu diamantové vrstvy. [45]

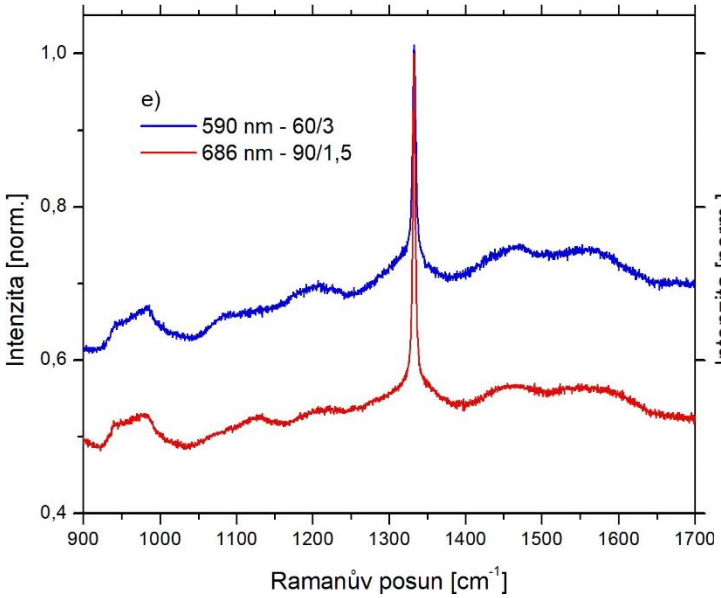
Posledním vyznačeným maximem ve spektrech na Obr. 5.3 b) a g) je druhá harmonická frekvence křemíku odpovídající odezvě od substrátu. První harmonická frekvence křemíku byla pozorována při 520,7 cm^{-1}. [47]

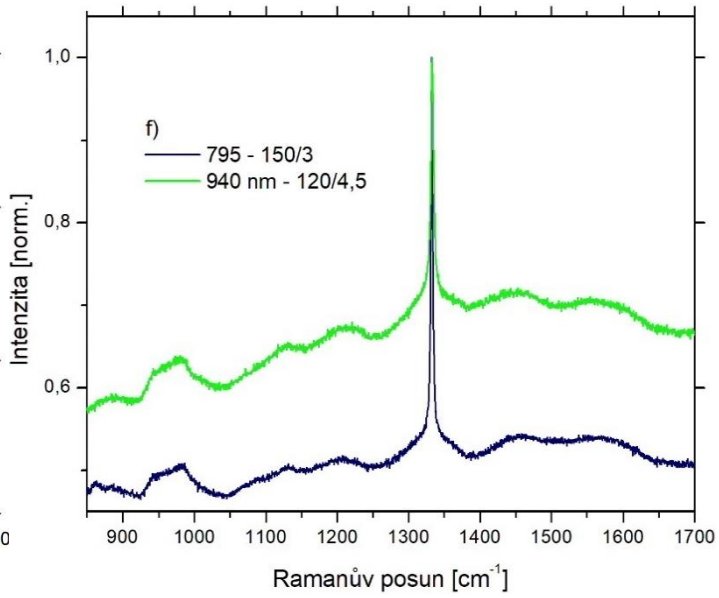

a)
137 nm - 60/4,8
139 nm - 120/4,5
141 nm - 150/3
145 nm - 30/4
145 nm - 150/3
152 nm - 60/4,8
154 nm - 90/1,5
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]

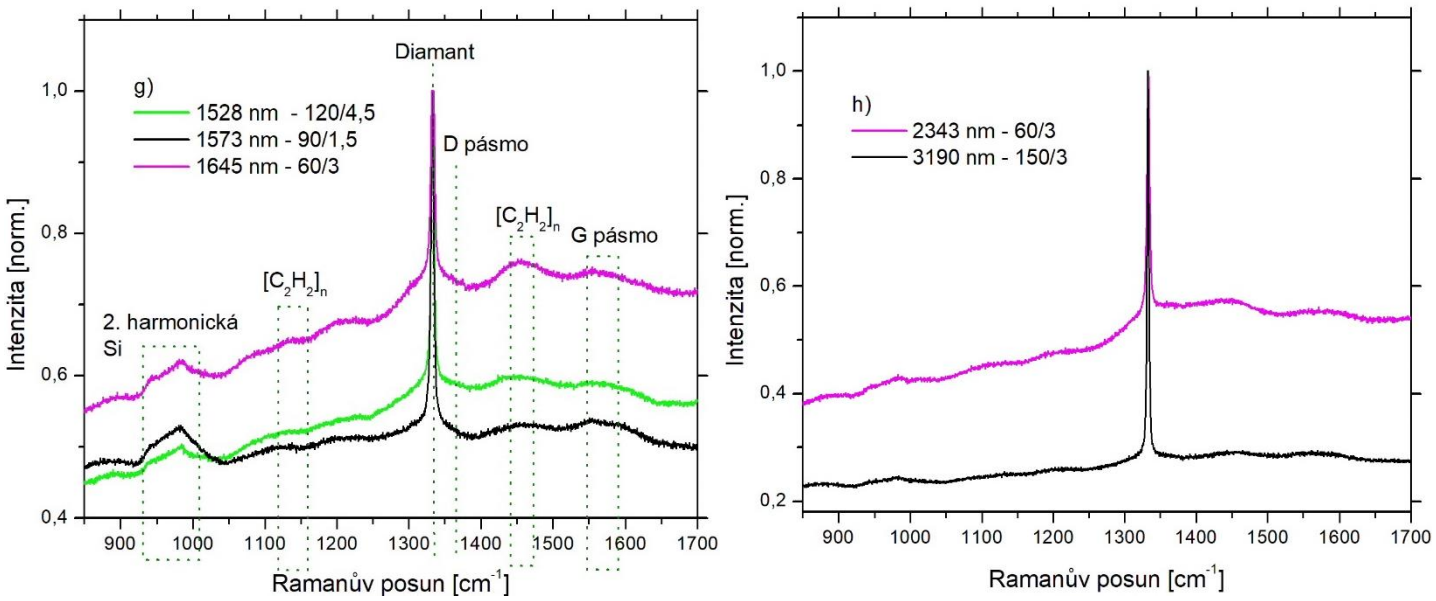

b)
179 nm - 60/4,8
184 nm - 120/4,5
185 nm - 30/4
194 nm - 30/4
218 nm - 30/4
230 nm - 90/1,5
238 nm - 60/3
2. harmonická Si
[C2H2]n
Diamant
[C2H2]n
D pásmo
G pásmo
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]


c)
361 nm - 60/3
386 nm - 60/4,8
389 nm - 90/1,5
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]


d)
425 nm - 150/3
473 nm - 120/4,5
483 nm - 30/4
485 nm - 60/4,8
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]


e)
590 nm - 60/3
686 nm - 90/1,5
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]


f)
795 - 150/3
940 nm - 120/4,5
Intenzita [norm.]
Ramanův posun [cm-1]



Obr. 5.3 Ramanova spektra NCD vrstev rozdělená podle tloušťky NCD vrstvy. Jednotlivá písmena značí intervaly v nm: a) 137–154 nm, b) 184–238, c) 361–389, d) 425–485 e) 590–636 f) 795–940 g) 1528–1645 h) 2343–3190

Opět je možné z Obr. 5.3 a) – h) vybrat vzorek, který je nejvhodnějším kandidátem pro určení ideálních depozičních parametrů ve smyslu vysoké kvality diamantové vrstvy.

Tab. 4 Vrstvy s nejvyšším podílem sp^3/sp^2 fází v daných intervalech tloušťky.

[nm]	137 - 154	184 - 238	361 - 389	425 - 485	590- 636	795 - 940	1528 - 1645	2343 - 3190
tloušťka Sada	139 nm 120/4,5	230 nm 90/1,5	389 nm 90/1,5	425 nm 150/3	686 nm 90/1,5	795 nm 150/3	1573 nm 90/1,5	3190 nm 150/3

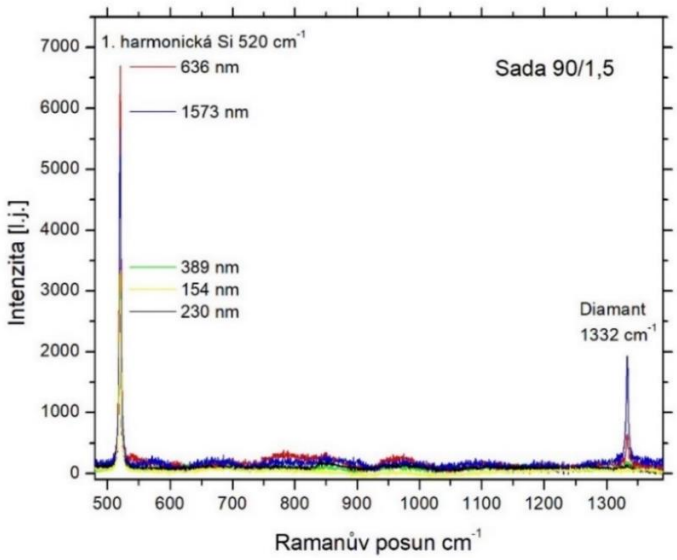
Shrnutí v Tab. 4 naznačuje jaké jsou ideální parametry depozice z hlediska kvality diamantové vrstvy, pokud chceme připravit vrstvu konkrétní tloušťky. Například pro velmi tenkou vrstvu v rozsahu 137–154 nm na obrázku a) je nejkvalitnější vzorek tloušťky 139 nm připravovaný pro 120 mbar, 4,5 kW, 850 °C s časem růstu 30 min, viz Tab.4. Z rozsahu tlouštěk 425–485 nm na obrázku d) se jako vhodný jeví vzorek 425 nm s parametry depozice 150 mbar, 3 kW, 880 °C, 120 min. Ve čtyřech intervalech tloušťky (obrázky b), c), e), g)) se zdá nejlepší volbou vzorek ze sady 90/1,5. Tato sada vykazovala ve většině intervalů i nejnižší intenzitu PL SiV center a její depoziční parametry se proto jeví jako ideální.

Z uvedených Ramanových spekter je možné vyhodnotit, že čím byla vrstva tlustější, tím vykazovala vyšší kvalitu. Jasným úkazem toho může být porovnání dvou vzorků, a to

nejtlustějšího a nejslabšího posuzovaného pro tuto práci. Nejtlustější vzorek 3190 nm dominuje nejvyšším poměrem sp^3 diamantové fáze vůči fázi sp^2 a $[C_2H_2]_n$. Naopak vzorek 137 nm má velmi nevýrazné diamantové maximum, podobně jako celý interval 137–154 nm. Celkově nejnižší poměr diamantových ku nediamantových fází včetně trans-polyacetylenu mají právě první dva intervaly tlouštěk (obrázky a) a b)). Následující intervaly tlouštěk vykazují vyšší poměr.

Vysvětlení pozorované závislosti souvisí s tloušťkou vrstvy a zároveň s velikostí diamantových zrn, neboť podle toho můžeme usuzovat o množství sp^2 hybridizované fáze. Malá krystalická zrna mohou být diamantová s hybridizací sp^3 i grafitová s hybridizací sp^2 a podle výsledků Ramanovy spektroskopie je zřejmé, že takto tenké vrstvy z prvního i z druhého intervalu tlouštěk obsahují většinu zrn hybridizace sp^3, ale i velké množství malých nanometrových grafitických sp^2 zrn. Velikost zrn můžeme pozorovat ve výsledcích analýzy SEM a podporují výsledky Ramanových spekter.

Nutno ještě objasnit, že Ramanova spektra byla naměřena pro každý vzorek dvakrát, pokaždé za jiných měřících parametrů aparatury, především v jiném (delším a kratším) rozsahu Ramanova posunu. Účelem tohoto dvojího experimentu bylo sledovat signál pro intenzivní maximum v 520 cm^{-1} od křemíku vzhledem k diamantovému maximu při 1332 cm^{-1}, čemuž odpovídá delší rozsah spektra 450–1390 cm^{-1} na Obr. 5.4. Následně pak byly parametry měření uzpůsobeny pro oblast uhlíkových fází (kratší spektrum 800–1700 cm^{-1}) tak, aby bylo možné jednotlivé fáze diskutovat. Výše uvedená spektra společně s naznačením původu jednotlivých maxim jsou uvedena na Obr. 5.3.



Obr. 5.4 Ramanova spektra NCD vrstev po odečtu pozadí pro sadu 90/1,5 v rozsahu 450–1390 cm^{-1}.

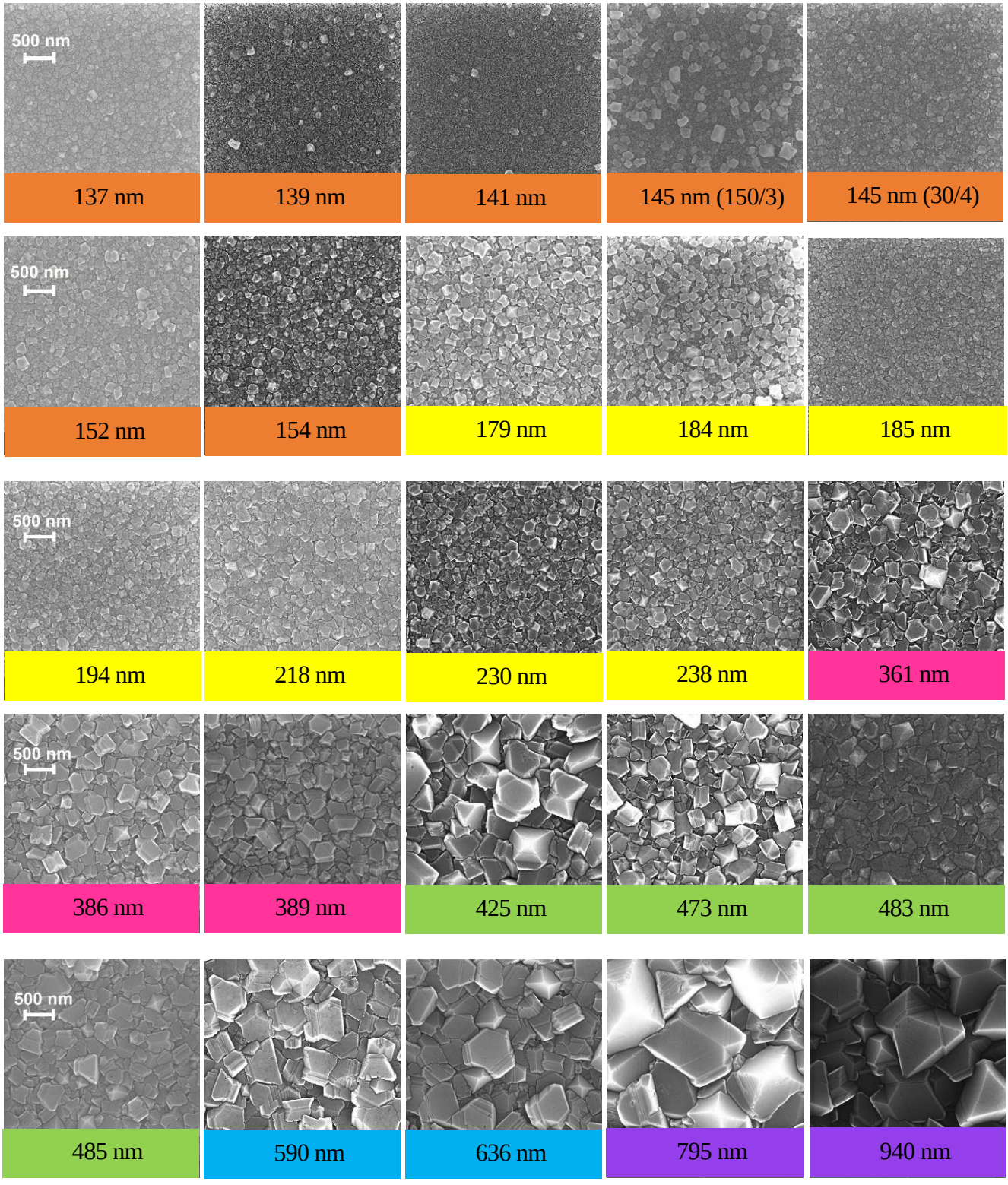
5.4 Vyhodnocení morfologie povrchu

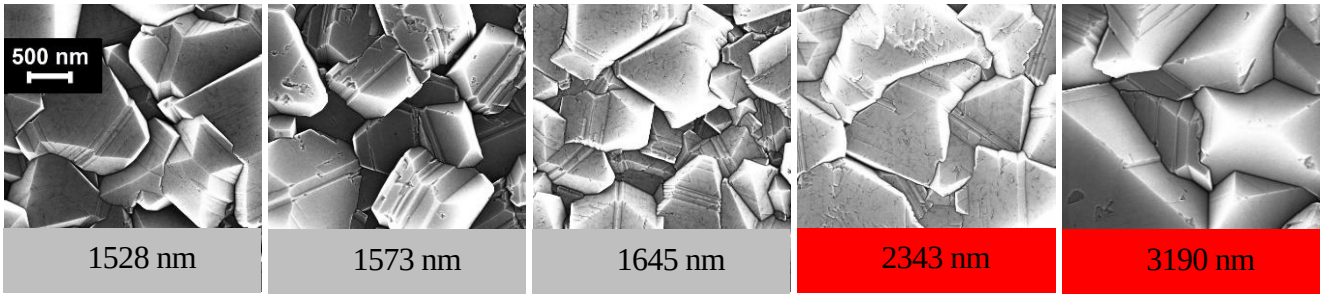
Morfologie povrchu na Obr. 5.5 a tloušťka tenkých NCD vrstev byla zjištěna pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Diamantová vrstva je tvořena diamantovými zrny tvaru mnohostěnů. Při pohledu na snímky povrchu, je na první pohled vidět, že s rostoucí tloušťkou NCD vrstvy roste i velikost zrn a zároveň rostoucí tloušťce odpovídá delší doba depozice. Velikost zrn u vrstev, které rostly jen několik málo minut a narostly do tlouštěk z intervalu 137–154 nm odpovídá podle měřítka na Obr. 5.5 velikost okolo 50–100 nm.

Na začátku depozice NCD vrstvy krystalizuje velké množství nukleačních jader diamantu a pokryjí celou deponovanou plochu. S časem nabývají tato jádra na velikosti a zabírají více místa, které je však omezené. To vede jednak k potlačení růstu menších zrn většími zrny a za druhé ke spojování více zrn dohromady neboli k tvoření dvojčat. [48] Vzniklá dvojčata mají odlišný tvar než jednotlivá diamantová zrna, což se projeví i na rozptylovací schopnosti diamantové vrstvy a signál diamantového maxima se v Ramanových spektrech sníží.

Podle výsledků Ramanovy spektroskopie v předchozím oddíle jsou tlustější vrstvy vyšší diamantové kvality oproti tenkým vrstvám a nejnižší poměr diamantových ku nediamantových fází včetně trans-polyacetylenu mají první dva intervaly tlouštěk. To koreluje i s morfologií povrchu, kdy D a G pás sledujeme spíše u vrstev s malými zrny, které pozorujeme pro tenčí NCD vrstvy a odpovídají většímu množství hranic zrn, na kterých se tvoří $[C_2H_2]_n$. Velmi dobře je $[C_2H_2]_n$ například pozorovatelný v Ramanově spektru pro vzorek tloušťky 218 nm ze sady 30/4 na Obr. 5.3 b).

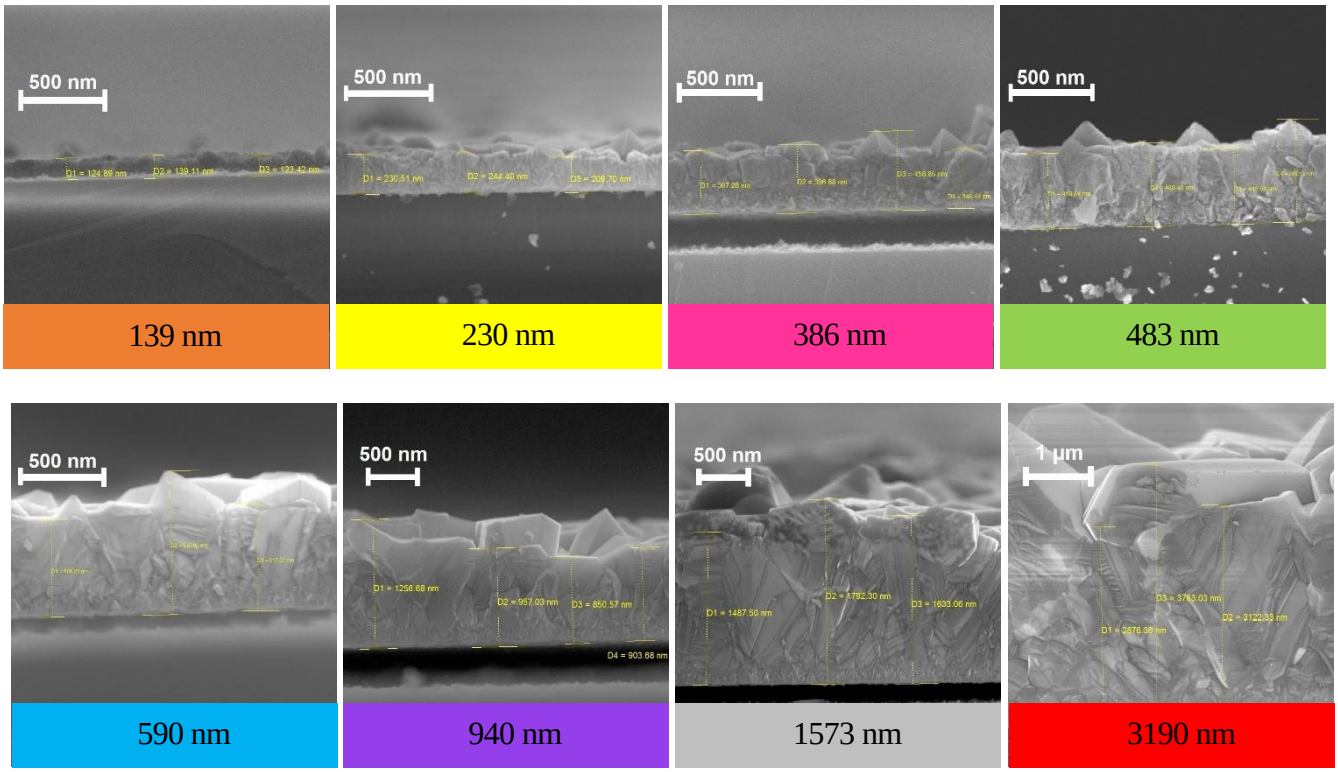
Při komplexním pohledu na všechny snímky morfologie povrchu si můžeme všimnout jedné anomálie u vzorku tloušťky 425 nm ze zeleného intervalu. Jeho zrna jsou přibližně 500 nm velká, ale u ostatních vzorků v jeho intervalu mají velikost přibližně 200–300 nm. Svou velikostí by tedy patřil spíše do světle modrého intervalu, se svou velikostí zrn je tedy na úrovni vzorků o 200 nm tlustějších. Že nejde o záměnu vzorků potvrzují i výsledky Ramanovy spektroskopie, kdy vzorek 425 nm vykazuje velmi vysoký poměr sp^3 fáze vůči nediamantovým fázím. Vysvětlení by mohl poskytnout fakt, že vzorek byl deponován za velmi vysokého tlaku 150 mbar.


500 nm
137 nm
139 nm
141 nm
145 nm (150/3)
145 nm (30/4)
500 nm
152 nm
154 nm
179 nm
184 nm
185 nm
500 nm
194 nm
218 nm
230 nm
238 nm
361 nm
500 nm
386 nm
389 nm
425 nm
473 nm
483 nm
500 nm
485 nm
590 nm
636 nm
795 nm
940 nm



Obr. 5.5 Snímky povrchu tenkých NCD vrstev ze SEM.

Pro určení tlouštěk diamantových vrstev byly všechny vzorky rozlomeny v půlce a zlom byl vyfocen pomocí SEM. Zlomy můžeme vidět na Obr. 5.6, kde je pro každý interval tlouštěk uveden jeden zástupce. Výpočet tlouštěk byl proveden z několika míst zlomu a zprůměrován. Barevné označení opět koresponduje s Tab. 2, kde byly intervaly tlouštěk definovány.



Obr. 5.6 Snímky příčného průřezu tenkých NCD vrstev ze SEM.

5.5 Shrnutí výsledků a diskuse

Tab. 5 představuje rozšíření databáze vzorků z Tab. 1 o číselné výsledky. Sloupec „ PL SiV center [l.j.]“ značí hodnotu intenzity PL SiV center při 738 nm po odečtení pozadí a výsledky odpovídají Obr. 5.2. Sloupec popsaný „Si R“ znamená výšku Ramanova maxima křemíku měřených v rozsahu 450–1390 cm^{-1} na Obr. 5.4. Sloupec „Diamant R“ značí výšku diamantového maxima ze spekter Ramanova rozptylu měřených ve stejném rozsahu. Sloupec „Diamant R detail“ značí výšku diamantového maxima ze spekter Ramanova rozptylu v užším rozsahu a bez normalizace.

Tab. 5 Databáze výsledných hodnot parametrů depozice, tloušťky, Ramanových spekter a spekter PL.

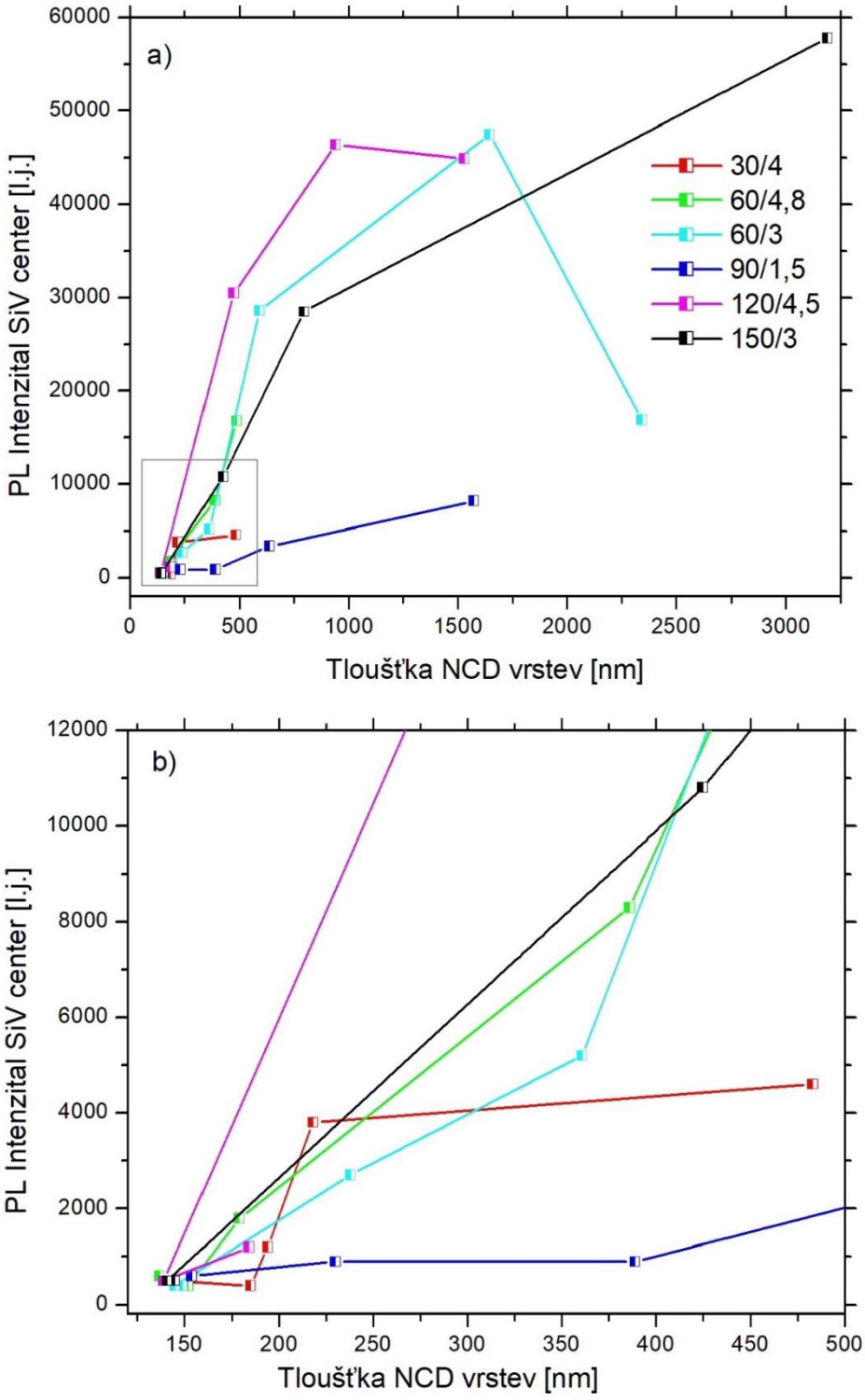
Čas [min]	Tloušťka NCD vrstev [nm]	Označení sady	PL SiV center [l.j.]	Si R [l.j.]	Diamant R [l.j.]	Diamant R detail [l.j.]
480	483	Sada 30/4	4 600	17 920	530	1 900
240	218		3 800	17 820	350	640
120	194		1 200	22 000	150	620
60	185		400	21 000	150	630
30	145		400	12 100	50	310
120	485	Sada 60/4,8	16 800	27 570	1 490	4 180
90	386		8 300	21 790	840	4 670
50	179		1 800	31 520	500	1530
30	152		400	37 530	220	0
10	137		600	15 760	30	910
960	2343	Sada 60/3	16 900	27 290	9 700	43 000
480	1645		47 500	21 450	6 450	21 000
240	590		28 600	24 320	2 810	12 700
120	361		5 200	24 050	520	2 690
60	238		2 700	18 970	70	1 090
30	145		400	20 540	90	740
10	149		400	15 980	80	560
240	1573	Sada 90/1,5	8 200	5 700	1 840	29 280
120	636		3 400	6 610	490	21 440
60	389		900	3 320	90	3 420
30	230		900	2 700	80	1 360
10	154		600	3 300	40	1 020
240	1528	Sada 120/4,5	44 900	3 630	930	25 530
120	940		46 400	6 280	800	16 430
60	473		30 500	3 410	140	3 540
30	139		5 00	2 150	20	630
10	184		1 200	2 290	40	630
480	3190	Sada 150/3	57 800	2 460	4 140	72 940
240	795		28 500	7 040	1 550	26 910
120	425		10 800	6 420	820	23 670
60	141		500	1 950	10	290
30	145		500	2 940	10	270

Číselné hodnoty výsledků jsou užitěčné pro vzájemné srovnávaní a pro případ, že v jednotlivých PL nebo Ramanových spektrech se jednotlivé linie graficky překrývají, a není tak na první pohled jasná jejich hodnota intenzity maxim. Dalším přínosem Tab. 5 je rychlý přehled všech výsledků na jednom místě a jejich vzájemná korelace. Pro někoho, kdo by chtěl zopakovat depozici tenkých NCD vrstev konktrétních vlastností, tato tabulka spolu s dalšími komentáři může být návodem, jak při příravě vrstev postupovat a následně i jaké parametry použít při charakterizaci vrstev optickými metodami.

Ve výsledcích měření PL a Ramanových spekter a analýzy SEM, tj. oddíly 5.2–5.4 byl proveden výběr ideálních parametrů pro účely této práce. Jako nejlepší se jevila sada 90/1,5 z důvodu nízké hodnoty intenzity PL SiV center ve většině intervalů tlouštěk a z důvodu vysoké diamantové kvality ve většině intervalů tlouštěk. Nízká hodnota PL a vysoká kvalita vrstvy včetně morfologie povrchu spolu souvisejí v tom smyslu, že pro vznik aktivního SiV centra je zapotřebí poměrně vysoká kvalita diamantové vrstvy, aby byla zachována struktura diamantu jako nosného prostředí pro přenos energie k SiV centru. Ve struktuře grafitu nebo tran-polyacetylenu aktivní SiV centrum nevznikne. Možství sp^2 fází bylo pozorováno pomocí Ramanových spekter a morfologie povrchu tyto výsledky podporuje zejména pozorovanou velikostí zrn daných vrstev. Na druhou stranu je zapotřebí pro každé SiV centrum vytvořit v krystalové struktuře diamantu dvě vakance, tedy poruchu diamantu na atomární úrovni, která se také může projevit ve spektrech Ramanova rozptylu a snížit tak velikost diamantového maxima. Nastavením depozičních parametrů pro sadu 90/1,5 se podařilo připravit vrstvy, které vykazují minimální PL pocházející z kontaminace a zároveň jsou dostečné diamantové kvality pro následnou řízenou dopaci, při které bude již cílené zabudovaní aktivních SiV center žádoucí.

Tento výběr depozičních parametrů potvrzuje následující vyhodnocení závislosti PL intenzity SiV center při 738 nm na tloušťce NCD vrstev na Obr. 5.7 a). Písmenem b) je pak označen detail oblasti grafu, kvůli lepší rozeznatelnosti. Každá křivka odpovídá jedné sadě a strmost této křivky vyjadřuje vývoj PL intenzity pro SiV cenrum v rámci dané sady. Čím je křivka strmější, tím více je aktivních SiV center v NCD vrstvě. Nejnižší strmost vykazuje právě sada 90/1,5 vyznačená tmaně modrou barvou. Otázkou zůstává, jak by se sada 90/1,5 chovala pro větší tloušťky vrstev, ale z průběhu závislostí u ostatních sad lze očekávat, že nenastane náhlý skokový nárůst. Spíše než skok v růstu se u velmi tlustých vzorků pozoruje skokový pokles, konktrétně pro 2 vzorky

1528 nm a hlavně pak pro 2343 nm. Tyto dva vzorky nemají žádný společný parametr, pokles intenzity je tedy nejasný a při dalším výzkumu by bylo vhodné trend prověřit.

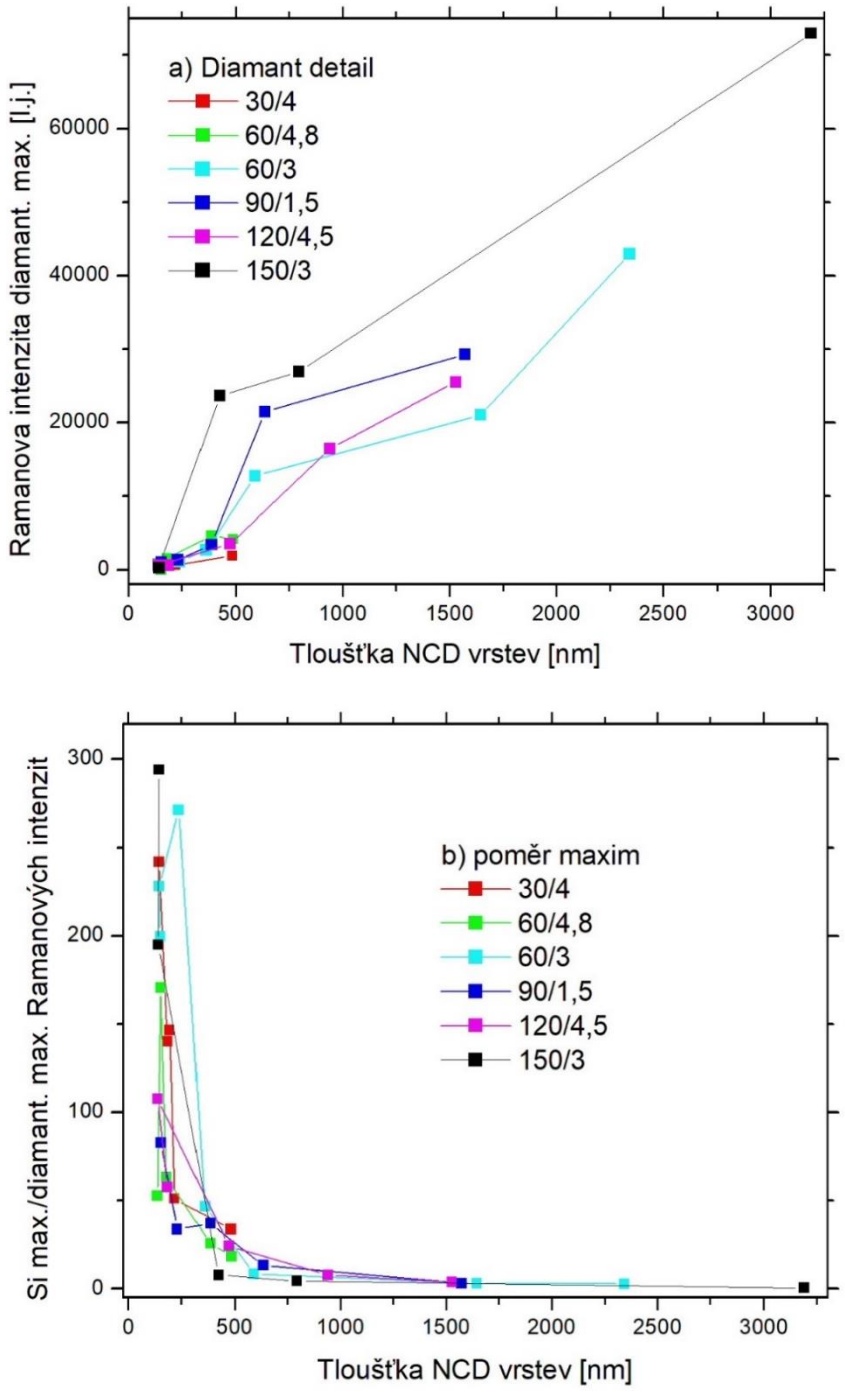


Obr. 5.7 Závislost PL intenzity SiV center při 738 nm na tloušťce NCD vrstev. a) Celkový přehled se všemi vzorky, b) detail oblasti do 500 nm, který je v a) vyznačen šedým čtvercem.

Obdobně jako u spekter PL na Obr. 5.7., můžeme na Obr. 5.8 sledovat vyhodnocení spekter Ramanova rozptylu pro jednotlivé sady. Jedná se o závilost intenzity diamantového maxima na tloušťce NCD vrstev. Na první části Obr. 5.8 a), kde vynesené hodnoty intenzity odpovídají sloupci „Diamant R detail“ v Tab. 5, roste intenzita diamantového maxima pro všechny zastoupené sady s rostoucí tloušťkou NCD vrtev. Tento trend odpovídá tomu, že při měření Ramanových spekter docházelo u tlustějších vzorků k ozáření většího množství NCD vrtstvy oproti tenčím vrstvám. Mimo to je možné opět z Obr. 5.8 sledovat strmost křivek pro jednotlivé sady, která vyjadřuje rychlost růstu intenzity diamanového maxima. Z grafu a) je tedy na první pohled vidět, že nejvyšší tlak 150 mbar spolu s výkonem 3 kW znamenal nejstrmější nárůst intenzity. Tomu z velké části odpovídá i tabulka Tab. 4, kde byly vyhodnoceny pro tuto sadu nejkvalitnější NCD vzorky v daném intervalu tloušťky. Vzorky ze sady 150/3 vykazovaly nejlepší poměr sp^3 diamantové fáze ku nediamantovým fázím ve třech intervalech tloušťky. V dalších čtyřech intervalech tloušťky vykazovaly nejlepší kvalitu vzorky ze sady 90/1,5, což koreluje i s tmavě modrou křivkou z části a), který dominuje druhou největší strmostí po sadě 150/3. Obě tyto sady měly poměrně vysoký tlak a poměrně nízký výkon MW generátoru. Sada 120/4,5, která svým výkonem leží mezi sadou 90/1,5 a 150/3 nevedla k tak příznivým výsledkům, což je pravděpodobně způsobeno příliš vysokým výkonem 4,5 kW, který mohl podpořit růst sp^2 fází a vyšší kontaminaci křemíkem. Vyšší kontaminace atomy Si je přičítána závislosti velikosti a polohy lokálních maxim plazmatu v reakční komoře na velikosti výkonu MW generátoru. Při vyšších výkonech totiž dochází ke zvětšování plazmatických maxim a k leptání reakční komory případně i okolí substrátu.

Na Obr. 5.8 b) je vynesen poměr intenzit maxima diamantu a křemíku z Ramanových spekter v delším rozsahu 450–1390 cm^{-1}. Z tohoto grafu lze usuzovat na odhad tloušťky připravené diamantové vrstvy a současně vypovídá i o její kvalitě. První tři křivky (červená, zelená, světle modrá) vykazují u nejnižších tlouštěk spíše vyšší poměr maxim křemíku ku diamantu z Ramanových spekter. To částečně odpovídá i výsledkům grafu a), kde pozorujeme, že nižší tlak znamenal i nižší kvalitu NCD vrstvy. Trochu překvapivý je průběh prvních dvou bodů sady 150/3, které vykazují vysoký poměr křemíkového ku diamantovému maximu. Hlavní roli u všech průběhů jistě hraje fakt, že první dva body odpovídají velmi tenkým vrstvám a při měření Ramanových spekter došlo k silnému sběru signálu ze substrátu. Další tři černé body již korelují s výsledky z Obr. 5.8 a).

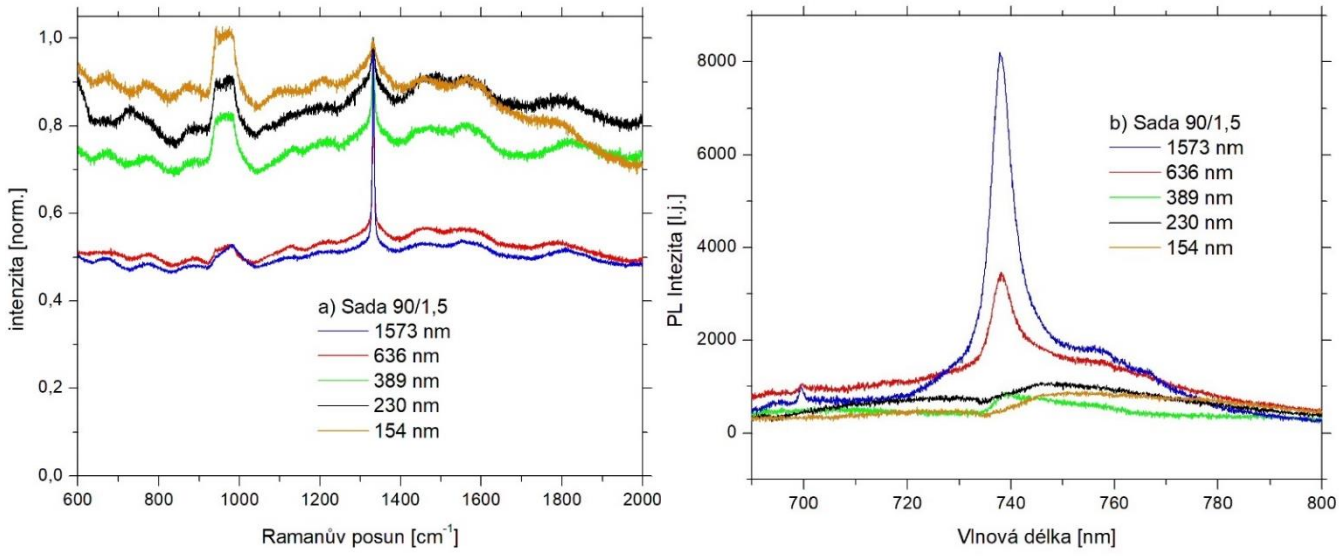
Za povšimnutí opět stojí sada 90/1,5, kde můžeme pozorovat, že její první bod je nejníže v porovnaní s prvními body všech ostatních sad. To stejné lze konstatovat i o dalším bodu a pro všechny ostatní tloušťky jsou hodnoty poměru maxim také poměrně nízko. Tento fakt svědčí o tom, že v porovnání s dalšími sadami je kvalita vrstev sady vysoká.



Obr. 5.8 a) Závislost velikosti intenzity diamantového maxima při 1332 cm^{-1} na tloušťce NCD vrstev pro spektra měřená v kratším rozsahu 800–1700 cm^{-1}. b) Poměr křemíkového ku diamantovému maximu ze spekter v delším rozsahu 450–1390 cm^{-1}.

Ze všech uvedených výsledků se jednoznačně jeví sada 90/1,5 jako sada, která nejlépe splňuje požadavky této práce. Ve srovnání s ostatními sadami vykazuje sada 90/1,5 celkově minimální hodnotu PL SiV center a zároveň poměrně vysokou kvalitu diamantových vrstev. Takového výsledku bylo dosaženo díky vhodné kombinaci parametrů při přípravě vrstev metodou MW PECVD. Poměrně vysoký tlak v reakční komoře 90 mbar spolu s poměrně nízkým výkonem MW generátoru 1,5 kW přispěly k vysokému poměru sp^3 ku sp^2 hybridizované fázi uhlíku, tedy ke vzniku kvalitní diamantové vrstvy, díky vhodnému rozložení lokálních maxim plazmatu v reakční komoře, a tím k nízké kontaminaci křemíkem ze stěn reakční komory případně ze substrátu.

Na Obr. 5.9 jsou pro výslednou sadu 90/1,5 vynesena Ramanova spektra normalizovaná na hodnotu diamantového maxima (Obr. 5.9 a)) a v části b) pak PL spektra po odečtu pozadí. Z Obr. 5.9 a) vidíme, že dvě nejtlustější vrstvy 1573 nm a 636 nm vykazují velmi vysoký podíl diamantu, ale zároveň v porovnání se třemi slabšími vrstvami také vyšší PL SiV center. To koresponduje s faktem, že pro vznik aktivního SiV centra je zapotřebí poměrně kvalitní diamantová struktura. Pokud by se měl vybrat jeden konkrétní vzorek, který se jeví svými parametry jako nejoptimálnější pro přípravu NCD vrstev pro řízené dopování, byl by zvolen vzorek s tloušťkou 389 nm, který vyvažuje požadavky na kvalitu vrstvy a PL aktivitu SiV center.



Obr. 5.9 a) Normovaná spektra Ramanova rozptylu a b) spektra PL pro sadu 90/1,5.

6 ZÁVĚR

Tato práce přináší kritické shrnutí poznatků v oblasti přípravy tenkých diamantových vrstev metodou MW PECVD se zaměřením na vznik center křemík–uhlíková vakance. Nutnou podmínkou pro vznik SiV centra je přítomnost Si atomu a následně jeho zabudování na atomární úrovni ve struktuře diamantu. Zdroj atomů křemíku při přípravě vrstev metodou MW PECVD případně obecně metodou CVD může být přiváděný reakční plyn (řízená dopace), nebo prostředí samotné depoziční komory, tedy kontaminace z reaktoru, substrátu nebo jeho okolí, na který je diamantová vrstva nanášena (neřízená dopace).

Za účelem studia vlivu depozičních parametrů na neřízené dopování diamantu křemíkem byla v této práci pro depozici vrstev použita směs plynů bez přítomnosti křemíku. Vzniklá SiV centra jsou důsledkem kontaminace, kterou bylo požadováno minimalizovat. Za tímto účelem vzniklo 6 sad vzorků lišící se depozičními parametry, které mají zásadní vliv na vznik SiV center a to: depoziční tlak, výkon, teplota, čas a složení reakční směsi plynů.

Prostředky pro nalezení ideálních depozičních parametrů byly výsledky získané analýzou spekter fotoluminiscence, Ramanova rozptylu a výsledky ze snímků SEM. Jejich vzájemnou korelací došlo k vyhodnocení sady s tlakem 90 mbar a výkonu generátoru1,5 kW jako nejvhodnější z hlediska nízké hodnoty intenzity PL SiV center a vysoké diamantové kvality ve srovnání s ostatními sadami depozičních parametrů. Při přípravě tenkých diamantových vrstev metodou MW PECVD se tedy jeví optimální nastavit pracovní tlak v reakční komoře na 90 mbar a výkon MW genrátoru na 1,5 kW. Této kombinaci odpovídá výsledná teplota substrátu 850 °C. V rámci této výsledné sady byl určen nejlepší vzorek s časem depozice 1 h a tomu odpovídající tloušťkou 389 nm.

Výsledkem studia nastavení depozičních parametrů z pohledu minimalizace parazitní tvorby SiV center ve studovaném systému je vodítkem pro přípravu dalších diamantových vrstev s řízenou tvorbou SiV center procesem dopování z plynných prekurzorů.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CVD ..... chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition)

MW PECVD ..... mikrovlným plazmatem podpořená chemická depozice z plynné fáze (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)

NCD ..... nanokrystalický diamant (nanocrystalline diamond)

NV ..... dusík–uhlíková vakance (NV center)

PL ..... fotoluminiscence (photoluminescence)

QT ..... kvantové technologie (quantum technologies)

RT ..... pokojová teplota (room temperature)

SEM ..... skenovací elektronový mikroskop (scanning electron microscopy)

SiV ..... záporně nabité křemík–uhlíková vakance (SiV center)

ZPL ..... nulfononová linie (zero phonon line)

8 REFERENCE

[1] COLLINS, Alan T. Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology. Edited byKarl E. Spear andJohn P. Dismukes, Wiley, Chichester, UK 1994, XV, 663 pp., hardcover, £74.00, ISBN 0-471- 53589-3. Chemical Vapor Deposition [online]. 1995, 1(1), 33-33 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0948-1907. Dostupné z: doi:10.1002/cvde.19950010109

[2] Jan Rosa a Milan Vaneček: Diamantové vrstvy – Příprava a charakterizace. Fyzikální ústav AV ČR, Fyzikální ústav AV ČR, Praha, 2004.

[3] MOCHALIN, Vadym N., Olga SHENDEROVA, Dean HO a Yury GOGOTSI. The properties and applications of nanodiamonds. Nature Nanotechnology [online]. 2012, 7(1), 11-23 [cit. 2021-5-7]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2011.209

[4] SUSSMANN, Ricardo S., ed. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009 [cit. 2021-5-7]. ISBN 9780470740392. Dostupné z: doi:10.1002/9780470740392

[5] Zheng, Dingwei. Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond. Other [cond-mat.other]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan; East China normal university (Shanghai), 2010. English. ffNNT : 2010DENS0031ff.

[6] WU, E, Vincent JACQUES, Heping ZENG, Philippe GRANGIER, François TREUSSART a Jean-François ROCH. Narrow-band single-photon emission in the near infrared for quantum key distribution. Optics Express [online]. 2006, 14(3) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.14.001296

[7] AHARONOVICH, Igor, Stefania CASTELLETTO, Brett C. JOHNSON, Jeffrey C. MCCALLUM, David A. SIMPSON, Andrew D. GREENTREE a Steven PRAWER. Chromium single-photon emitters in diamond fabricated by ion implantation. Physical Review B [online]. 2010, 81(12) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.81.121201

[8] D'HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., A. M. EDMONDS, B. L. GREEN, M. E. NEWTON, G. DAVIES, P. M. MARTINEAU, R. U. A. KHAN a D. J. TWITCHEN. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. Physical Review B [online]. 2011, 84(24) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.84.245208

[9] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminiscenční spektroskopie. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.

[10] DEKKER, Adrianus J. Nonpolar Semiconductors. DEKKER, Adrianus J. Solid State Physics [online]. London: Macmillan Education UK, 1981, 1981, s. 319-347 [cit. 2021-5-7]. ISBN 978-0-333-10623-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-349-00784-4_13

[11] Kateřina Dragounová: Optická spektroskopie příměsí a defektů v materiálech perspektivních pro optoelektronické aplikace, disertační práce, KIPL FJFI ČVUT v Praze, 2019.

[12] ZAITSEV, Alexander M. Optical Properties of Diamond [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0. ISBN 978-3-642-08585-7.

[13] KRAUS, Ivo. Struktura a vlastnosti krystalů. Praha: Academia, 1993. ISBN 80-200-0372-x.

[14] Nextnano. Tight-binding band structure of C (diamond). Dostupné z https://www.nextnano.com/nextnano3/images/tutorial/1DTightBinding_bulk_GaAs_GaP/BandStructureC_Vogl.jpg

[15] TSUGAWA, Kazuo, Masato ISHIHARA, Jaeho KIM, Yoshinori KOGA a Masataka HASEGAWA. Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 ° C from low-temperature plasma. Physical Review B [online]. 2010, 82(12) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.82.125460

[16] GRUEN, Dieter M. NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS. Annual Review of Materials Science [online]. 1999, 29(1), 211-259 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0084-6600. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.211

[17] CAO, Limin, Cunxiao GAO, Haiping SUN, et al. Synthesis of diamond from carbon nanotubes under high pressure and high temperature. Carbon [online]. 2001, 39(2), 311-314 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00243-8. ISSN 00086223. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622300002438

[18] PALYANOV, Yuri N., Igor N. KUPRIYANOV, Alexander F. KHOKHRYAKOV a Victor G. RALCHENKO. Crystal Growth of Diamond. Handbook of Crystal Growth [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 671-713 [cit. 2021-5-7]. ISBN 9780444633033. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63303-3.00017-1

[19] KOIZUMI, Satoshi, Christoph NEBEL a Milos NESLADEK, ed. Physics and Applications of CVD Diamond [online]. Wiley, 2008 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1002/9783527623174. ISBN 9783527408016.

[20] ACHARD, J, V JACQUES a A TALLAIRE. Chemical vapour deposition diamond single crystals with nitrogen-vacancy centres: a review of material synthesis and technology for quantum sensing applications. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. 2020, 53(31) [cit. 2021-5-7]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/ab81d1

[21] CHOY, K. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science [online]. 2003, 48(2), 57-170 [cit. 2021-5-7]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6425(01)00009-3

[22] GRACIO, J J, Q H FAN a J C MADALENO. Diamond growth by chemical vapour deposition. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. 2010, 43(37) [cit. 2021-5-7]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/43/37/374017

[23] FÜNER, M., C. WILD a P. KOIDL. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis. Applied Physics Letters [online]. 1998, 72(10), 1149-1151 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.120997

[24] ROY, M., V.C. GEORGE a A.K. DUA. In-depth analysis of impurities in HFCVD diamond thin films grown from acetone/hydrogen mixtures. Diamond and Related Materials [online]. 2003, 12(9), 1569-1575 [cit. 2021-5-7]. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-9635(03)00246-2

[25] FÜNER, M., C. WILD a P. KOIDL. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition. Surface and Coatings Technology [online]. 1999, 116-119, 853-862 [cit. 2021-5-7]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/S0257-8972(99)00233-9

[26] Jan Rosa a Milan Vaneček: Diamantové vrstvy – Příprava a charakterizace. Fyzikální ústav AV ČR, Fyzikální ústav AV ČR, Praha, 2004.

[27] Butler, Aragon. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications. isbn: 978-1-4377-3465-2.

[28] HEI, L.F., Y. ZHAO, J.J. WEI, J.L. LIU, C.M. LI, W.Z. TANG a F.X. LU. Interface features of the HPHT Ib substrate and homoepitaxial CVD diamond layer. Diamond and Related Materials [online]. 2016, 69, 33-39 [cit. 2021-5-7]. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2016.07.005

[29] Producing Fluorescent Nanodiamonds. CHANG, Huan-Cheng, Wesley Wei-Wen HSIAO a Meng-Chih SU. Fluorescent Nanodiamonds [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2018, 2018-09-14, s. 91-112 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1002/9781119477099.ch6. ISBN 9781119477099. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/9781119477099.ch6

[30] NEU, Elke, David STEINMETZ, Janine RIEDRICH-MÖLLER, Stefan GSELL, Martin FISCHER, Matthias SCHRECK a Christoph BECHER. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. New Journal of Physics [online]. 2011, 13(2) [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025012. ISSN 1367-2630. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/13/2/025012

[31] AHARONOVICH, Igor a Elke NEU. Diamond Nanophotonics. Advanced Optical Materials [online]. 2014, 2(10), 911-928 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1002/adom.201400189. ISSN 21951071. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201400189

[32] RONDIN, L., G. DANTELLE, A. SLABLAB, et al. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. Physical Review B [online]. 2010, 82(11) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.82.115449

[33] GAEBEL, T., M. DOMHAN, C. WITTMANN, et al. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. Applied Physics B [online]. 2006, 82(2), 243-246 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0946-2171. Dostupné z: doi:10.1007/s00340-005-2056-2

[34] D'HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., A. M. EDMONDS, M. E. NEWTON, et al. EPR of a defect in CVD diamond involving both silicon and hydrogen that shows preferential alignment. Physical Review B [online]. 2010, 82(15) [cit. 2021-5-7]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.82.155205

[35] D'HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., A. M. EDMONDS, B. L. GREEN, M. E. NEWTON, G. DAVIES, P. M. MARTINEAU, R. U. A. KHAN a D. J. TWITCHEN. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. Physical Review B [online]. 2011, 84(24) [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245208. ISSN 1098-0121. Dostupné z: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.245208.

[36] DRAGOUNOVÁ, Kateřina, Tibor IŽÁK, Alexander KROMKA, Zdeněk POTŮČEK, Zdeněk BRYKNAR a Štěpán POTOCKÝ. Influence of the growth temperature on the Si-V photoluminescence in diamond thin films. Applied Physics A [online]. 2018, 124(3) [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1007/s00339-018-1643-0. ISSN 0947-8396. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s00339-018-1643-0

[37] LEIFGEN, Matthias, Tim SCHRÖDER, Friedemann GÄDEKE, et al. Evaluation of nitrogen- and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution. New Journal of Physics [online]. 2014, 16(2) [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1088/1367-2630/16/2/023021. ISSN 1367-2630. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/16/2/023021

[38] SINGH, Sonal a Shane A. CATLEDGE. Silicon vacancy color center photoluminescence enhancement in nanodiamond particles by isolated substitutional nitrogen on {100} surfaces. Journal of Applied Physics [online]. 2013, 113(4) [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1063/1.4783958. ISSN 0021-8979. Dostupné z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4783958

[39] SEDOV, V. S., I. I. VLASOV, V. G. RALCHENKO, A. A. KHOMICH, V. I. KONOV, A. G. FABBRI a G. CONTE. Gas-phase growth of silicon-doped luminescent diamond films and isolated nanocrystals. Bulletin of the Lebedev Physics Institute [online]. 2011, 38(10), 291-296 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.3103/S1068335611100034. ISSN 1068-3356. Dostupné z: http://link.springer.com/10.3103/S1068335611100034

[40] POTOCKÝ, Štěpán, Tibor IŽÁK, Marian VARGA a Alexander KROMKA. Influence of gas chemistry on Si-V color centers in diamond films. Physica status solidi (b) [online]. 2015, 252(11), 2580-2584 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1002/pssb.201552222. ISSN 03701972. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.201552222

[41] SAKAGUCHI, Isao, Mikka NISHITANI-GAMO, Kian Ping LOH, Hajime HANEDA, Shunichi HISHITA a Toshihiro ANDO. Silicon incorporation into chemical vapor deposition diamond: A role of oxygen. Applied Physics Letters [online]. 1997, 71(5), 629-631 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1063/1.119812. ISSN 0003-6951. Dostupné z: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.119812

[42] POTOCKÝ, Štěpán, Tibor IŽÁK, Marian VARGA a Alexander KROMKA. Influence of gas chemistry on Si-V color centers in diamond films. Physica status solidi (b) [online]. 2015, 252(11), 2580-2584 [cit. 2020-08-21]. DOI: 10.1002/pssb.201552222. ISSN 03701972. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.201552222

[43] Kromka, A., Babchenko, O., Izák, T., Potocký, Š., Davydova, M., Néda, Kozak, H., Remes, Z., Hruška, K., & Rezek, B. (2011). PULSED LINEAR ANTENNA MICROWAVE PLASMA – A STEP AHEAD IN LARGE AREA MATERIAL DEPOSITIONS AND SURFACE FUNCTIONALIZATION.

[44] SOLOPOVA, N. A., N. DUBROVINSKAIA a L. DUBROVINSKY. Raman spectroscopy of glassy carbon up to 60 GPa. Applied Physics Letters [online]. 2013, 102(12) [cit. 2021-5-7]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4798660

[45] PFEIFFER, R., H. KUZMANY, P. KNOLL, S. BOKOVA, N. SALK a B. GÜNTHER. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. Diamond and Related Materials [online]. 2003, 12(3-7), 268-271 [cit. 2021-5-7]. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-9635(02)00336-9

[46] LÓPEZ-RÍOS, T., É. SANDRÉ, S. LECLERCQ a É. SAUVAIN. Polyacetylene in Diamond Films Evidenced by Surface Enhanced Raman Scattering. Physical Review Letters [online]. 1996, 76(26), 4935-4938 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.76.4935

[47] BOROWICZ, Paweł, Mariusz LATEK, Witold RZODKIEWICZ, Adam ŁASZCZ, Andrzej CZERWINSKI a Jacek RATAJCZAK. Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology [online]. 2012, 3(4) [cit. 2021-5-7]. ISSN 2043-6262. Dostupné z: doi:10.1088/2043-6262/3/4/045003

[48] SHECHTMAN, D., A. FELDMAN a J. HUTCHISON. High-order twin boundaries in CVD diamond films. Materials Letters [online]. 1993, 17(5), 211-216 [cit. 2021-5-7]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/0167-577X(93)90001-E