

УДК 691.327:666.973.6

М. А. Цысарь (г. Киев)

Исследование топологических особенностей поверхности HFCVD нанокристаллической алмазной пленки сканирующим туннельным микроскопом с алмазным острием

Рассмотрены структурные особенности нанокристаллической HFCVD алмазной пленки и построена физико-математическая модель атомной структуры ее поверхности. Пленку исследовали на воздухе на сканирующем туннельном микроскопе, оснащенный острием из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором. Фрактальный анализ СТМ-изображений поверхности пленки показал наличие монокристаллов алмаза различной ориентации со средним размером 31 нм с фрактальной размерностью 2,36 и 2,73.

Ключевые слова: нанокристаллическая алмазная углеродная пленка, физико-математическая модель, сканирующий туннельный микроскоп, острие из полупроводникового монокристалла алмаза, легированного бором.

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие большой интерес у исследователей вызывают наноструктурные алмазные пленки, что связано с уникальными эксплуатационными и функциональными свойствами их поверхности. Новые перспективы применения поликристаллического алмаза появились в результате разработки процессов его синтеза при низких давлениях из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD). Получение алмазных пленок на алмазной подложке путем термической активации углеводородной среды впервые осуществлено Б. В. Дерягиным и Б. В. Спицыным еще в середине 50-х гг. XX в. Однако значительный интерес к этому направлению возник лишь к началу 80-х годов, когда были достигнуты достаточно высокие скорости осаждения алмазных пленок на неалмазной подложке путем плазменной активации газовой смеси, состоящей из CH_4 и H_2 . В настоящее время CVD-метод позволяет получать достаточно чистые поликристаллические алмазные пленки и пластины диаметром более 100 мм и толщиной от единиц микрометров до миллиметра и более [1].

Высокая шероховатость поверхности таких пленок затрудняла их применение в большинстве областей науки и техники, поскольку последующая обработка была дорогостоящей, трудоемкой и не всегда приводила к желаемому результату. Но данную проблему можно решить еще на этапе формирования пленки, поскольку, варьируя параметры осаждения, можно регулировать средний размер зерен алмаза в пленках в диапазоне от десятков микрон до нескольких нанометров [3].

Разработка процессов получения нанокристаллических алмазных пленок является важным шагом на пути создания новых углеродных материалов. Известно, что уменьшение размера кристаллитов до наноуровня может приводить к значительному изменению свойств таких пленок [4, 5], и не только

существенно снижать шероховатость ростовой поверхности, но и изменять электрические и оптические свойства пленок [3, 6]. В настоящее время нанокристаллические алмазные пленки рассматривают как новый материал с большим потенциалом использования в трибологии, электрохимии, электронных и оптоэлектронных устройствах, медицине.

Для контроля качества производимых пленок помимо электронной микроскопии в последнее время довольно широко применяют зондовые методы, которые имеют достаточную разрешающую способность для анализа поверхности на наноуровне. Однако эти методы имеют и ряд недостатков, связанных с требованиями к исследуемому образцу. Например, для оптической микроскопии ближнего поля желательно, чтобы образец был оптически непрозрачен. Использование туннельного или атомно-силового микроскопов, оснащенных либо кремниевым, либо вольфрамовым острием, также не очень эффективно. Это связано с потенциальной возможностью контакта острия и поверхности образца. При таком контакте острие просто размажется по исследуемой поверхности, следовательно, результат будет недостоверным.

Любопытной для исследователей является электронная структура поверхности пленки, сведения о которой могут быть использованы при производстве электронных устройств. Такую информацию можно получить, применяя метод сканирующей туннельной микроскопии. Проблема возможного контакта может быть решена посредством использования острия из монокристалла алмаза, легированного бором. Его формостойкость исключает риск поломки, а значит возможность искажения экспериментальных данных [7].

В работе представлены результаты исследований на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) нанокристаллических алмазных пленок, полученных методом горячей нити (hot filament chemical vapor deposition – HFCVD). Практическая ценность этих исследований заключается в четком определении границ между фазами, что весьма важно при производстве микроэлектронных систем на основе пленочных материалов [8]. Для анализа экспериментальных данных использовали понятие поля фрактальной размерности и селективных изображений, согласно которому определяли значение фрактальной размерности и реальные размеры кристаллов, что повысило точность расчетов.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ПО HFCVD-ПЛЕНКАМ

В качестве подложки при осаждении алмазных пленок используют пластины молибдена или кремния, но можно осаждать алмазные пленки и на другую основу, стойкую к нагреву (вплоть до 1400 °С) в присутствии атомарного водорода. Для стабилизации процесса формирования алмазных пленок подложку нагревают до температуры 600–1200 °С [1, 2]. Рост алмазных пленок условно можно разделить на два периода. Вначале формируются зародыши алмазной фазы, продолжительность этого периода зависит от материала подложки и может измеряться минутами и даже часами [9, 10]. Однако этот процесс можно ускорить так называемым “засеванием” поверхности подложки микро- и нанокристаллами алмаза. Далее формируется сама пленка. Площадь поликристаллического CVD-алмаза может достигать десятков и сотен квадратных сантиметров [2].

Следует отметить тот факт, что при осаждении из аргоносодержащих смесей при предварительной ультразвуковой обработке поверхности подложек крупными частицами алмаза микронного размера число центров нуклеации увеличивается. В [11] установлено, что увеличение среднего размера частиц

алмаза от 0,125 до 45 мкм, которыми в течение 1 ч обрабатывали кремниевые подложки, приводит к увеличению на два порядка плотности образования зародышей алмаза от 10^8 до 10^{10} см⁻². При этом наблюдается снижение от 70 до 20 нм шероховатости поверхности полученных нанокристаллических алмазных пленок толщиной около 3 мкм.

Свойства поликристаллической алмазной пленки во многом определяются микроструктурой кристаллитов. В CVD алмазных пленках монокристаллы растут в виде колонн, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, причем с увеличением толщины пленки диаметр колонн увеличивается. Характерный средний поперечный размер кристаллов составляет ~ 10–20 % от толщины пленки, например, для пленок толщиной 50 мкм он может быть равен 5–10 мкм. Такие столбчатые структуры называют микрокристаллическим алмазом (microcrystalline diamond, MCD) [12]. Формирование нанокристаллических алмазных пленок, в свою очередь, сопровождается интенсивной вторичной нуклеацией, что не позволяет расти монокристаллам алмаза. Их нанометровые размеры остаются неизменными и не зависят от толщины пленки. Алмазные пленки с размером зерен менее 100 нм принято называть нанокристаллическими (nanocrystalline diamond, NCD), а с размером 3–5 нм – ультрананокристаллическими (ultrananocrystalline diamond, UNCD) [12–14].

Как правило, структура нанокристаллических пленок представляет собой хаотично ориентированные достаточно совершенные наноразмерные кристаллиты алмаза с кубической решеткой и sp^3 -связями, соединенные прослойками аморфного графитоподобного углерода с sp^2 -связями [9]. Столбчатая структура в пленках не выявляется. Строение таких нанокомпозитных пленок можно описать как структуру, состоящую из аморфной углеродной матрицы с нанокристаллическими алмазами [14–16]. Преимущество таких пленок в сочетании свойств алмаза и графита, например, высокой твердости и хорошей электропроводности. Нанокристаллические алмазные пленки, помимо размера кристаллитов, во многом определяются толщиной межзеренных границ. Управляя соотношением между фазами, можно получать нанокристаллические алмазные пленки с необходимым набором эксплуатационных свойств. Как правило, лучшие свойства имеют пленки с объемным содержанием нанокристаллической фазы более 80–90 %.

По результатам исследований можно предположить, что образование зародышей алмаза происходит не на поверхности роста, а в подповерхностном слое растущей пленки в результате твердофазных реакций. Механизм формирования аморфно-кристаллических композитов является многостадийным и включает [9]:

- формирование аморфного углерода с низкой плотностью, содержащего графитоподобные слои, перпендикулярные поверхности подложки;
- рост плотности аморфного углерода в результате насыщения поверхности растущей пленки водородом путем субимплантационных процессов;
- зарождение алмазных кластеров путем фазового перехода, приводящего к релаксации напряжений;
- рост алмазных зерен до нанометровых размеров в матрице за счет стабилизирующего эффекта высокой плотности этого слоя и бомбардировки энергетичными частицами.

Дальнейший рост покрытия зависит от кинетики процессов роста и травления сформированных таким образом алмазной и графитоподобной фаз.

Пленки, полученные при содержании 3 % CH_4 , имеют рыхлую пластинчатую структуру [17]. Рентгеноструктурные исследования и исследования с помощью рамановской спектроскопии свидетельствуют, что основной фазой в этих пленках является нанокристаллический графит. Однако пленки с подобной морфологией поверхности могут быть и наноалмазными. В [18, 19] получали пленки, состоящие из тонких нанопластинок алмаза, расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки.

Для изучения проводимости поликристаллических пленок и ее связи с кристаллической структурой применяли метод спектроскопии импеданса [18]. Полученные результаты позволили описать проводящую поликристаллическую пленку с помощью простой модели неоднородной среды. Согласно этой модели, среда состоит из регулярно расположенных плохо проводящих кристаллитов одного размера, разделенных проводящими межкристаллитными границами, которые образуют непрерывную матрицу. Такая модель, несомненно, упрощает структуру реальной пленки, в которой существует распределение кристаллитов по ее толщине, а отдельные столбчатые кристаллиты проходят сквозь пленку. С помощью описанной модели теории комплексной проводимости неоднородной среды удалось определить объемную долю граничной фазы в пленке, которая составила 5 %, согласно чего была оценена удельная проводимость кристаллитов и межкристаллитных границ – соответственно 10^{-4} и $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Как показали исследования, при получении нанокристаллических алмазных пленок присутствие в газовой фазе водорода приводит к гидрогенизации, следствием чего является изменение проводимости [20]. Проводимость таких пленок при нормальной температуре зависит от концентрации водородных связей на поверхности. Изменение проводимости наноструктурных алмазных пленок за счет гидрогенизации связано с захватом водорода межзеренными прослойками из аморфизированного углерода, которые по объему в наноструктурных алмазных покрытиях могут составлять до 10 % от общего содержания в них углерода в виде алмазной фазы [21]. Таким образом, в данном случае имеет место изменение свойств материала, действительно обусловленное его переходом к наноструктурному состоянию.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Согласно модели роста, представленной R.-J. Schirac [22], рост кристалла алмаза осуществляется в кристаллографическом направлении [111]. Что касается ориентации самого кристалла в пространстве, то она обусловлена только ориентацией зародыша. Таким образом, поверхность состоит из граней монокристаллического алмаза разной ориентации (sp^3 -фазы) и аморфного углерода (sp^2 -фазы), объемная концентрация sp^3 -фазы составляет 90–95 %, а sp^2 -фазы – 5–10 %. Согласно [23], концентрация аморфного углерода на поверхности в разы превышает концентрацию по объему, а в [24] показано, что на поверхности sp^3 -фазы могут наблюдаться соединения углерода с водородом. Таким образом, можно утверждать, что поверхность такой пленки будет обладать проводимостью.

Для численного моделирования предварительно изучим условия получения исследуемой пленки. Осаждение композитных наноалмазных пленок методом HFCVD производили в водородноаргоновой атмосфере, содержащей 7 % (по объему) метана при давлении $3 \cdot 10^3$ Па, температуре вольфрамового активатора газовой фазы 2300 К и температуре подложки 1050 К.

Анализ колебательных рамановских спектров пленок, исследованных в данной работе, позволяет достаточно хорошо идентифицировать их как наноалмазные по наличию пика в области 1150 см^{-1} . Являясь характерным только для данного типа углеродных конденсатов, этот пик связан с трансполиацетиленовыми С–Н-связями.

Проводимость полученных HFCVD наноалмазных пленок была 70 Ом, что с учетом толщины измеряемых покрытий давало величину удельной проводимости $\sim 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Такая проводимость, близкая к проводимости металлов, обусловлена наличием в межзеренных границах графитных аллотропных модификаций углерода.

Согласно разработанной в [25] методике, формирование модельного СТМ-изображения осуществляется в несколько этапов. На начальном этапе создают точную физическую модель поверхностного слоя атомов, соответствующую объемной кристаллической решетке (рис. 1) исследуемого материала с учетом таких величин, как межатомное расстояние и радиус атомов вещества. Далее формируют СТМ-изображение поверхности на основе исходных данных – величины туннельного зазора, напряжения смещения, уровня Ферми и работы выхода электрона.

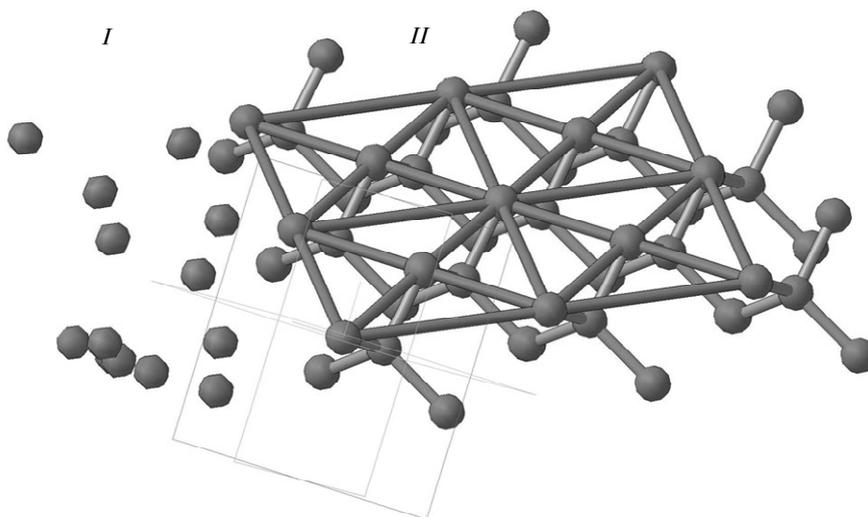


Рис. 1. Модельное представление комбинации аморфного графитоподобного углерода с sp^2 -связями (I) и решетки sp^3 -гибридизации в плоскости (011) (II).

Для определения перепада высот, связанного с неоднородностью структуры, сделаем следующие предположения:

- поверхности обеих фаз считаются плоскими; граница соединения является прямой;
- рассматриваются только прилегающие участки к границе фаз.

Атомная модель поверхностного слоя HFCVD-пленки представлена на рис. 2.

Предварительные исследования образца показали, что проводимость пленки близка к металлической. Однако в sp^3 -фазе HFCVD-пленки преобладает p -тип проводимости, и только в аморфном углероде может наблюдаться проводимость близкая к металлической. Работа выхода электрона для аморфного углерода всегда направлена по нормали к поверхности, ее величина

равна 4,67 эВ. Для алмазной фазы с помощью математических расчетов, представленных в [25], получена величина работы выхода электрона в нормальном к поверхности направлении, равная 0,69 эВ.

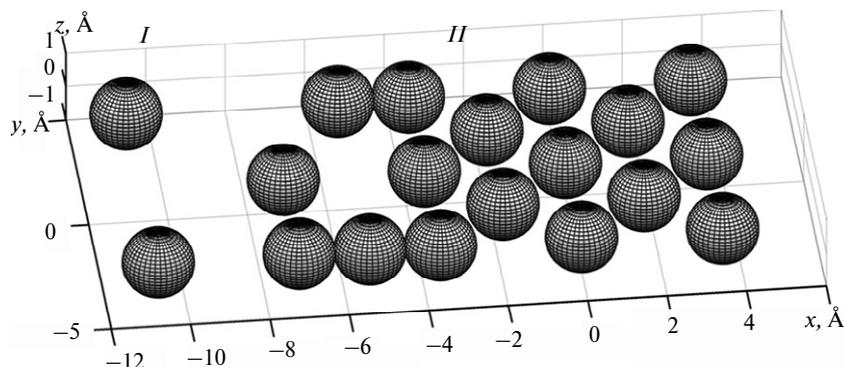


Рис. 2. Атомарная модель поверхности HFCVD-пленки на границе аморфного углерода (I) и sp^3 -фазы (II).

Согласно атомной модели поверхности HFCVD-пленки формируется модельное СТМ-изображение поверхности в области границы перехода, исходными параметрами являются величина зазора $\Delta z = 2$ нм и напряжение смещения $V = 0,7$ В. Скачок туннельного тока, обусловленный изменением работы выхода электрона для границы раздела алмаз–графит, соответствует скачку в изменении координаты z на 10 \AA (рис. 3). Таким образом, поверхность монокристаллов алмаза будет более гладкой по сравнению с поверхностью межкристаллитной границы из аморфного углерода. Исследования с помощью электронного микроскопа показали, что наноалмазы выступают над поверхностью, но изменение координаты z для них не было определено.

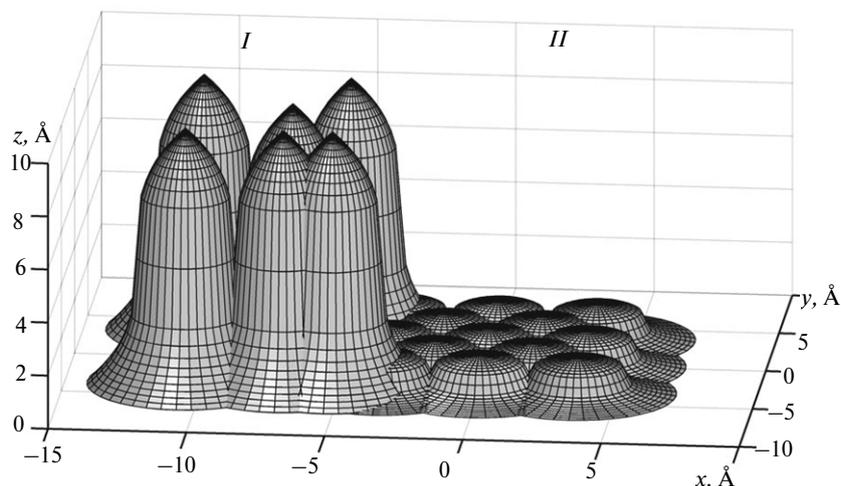


Рис. 3. Модельное СТМ-изображение поверхности HFCVD-пленки на границе раздела фаз аморфного углерода (I) и sp^3 -фазы (II).

Исследование поверхности HFCVD-пленки проводили на сканирующем туннельном микроскопе с острием из монокристалла алмаза, легированного бором. Поверхность HFCVD-пленки имеет мозаичную структуру, состоящую

из нанодIAMONДОВ различной ориентации, размер которых находится в пределах нескольких десятков нанометров, поэтому сканирование с различным (вплоть до 1 нм) шагом делает сканирующий туннельный микроскоп весьма эффективным исследовательским инструментом. Измерение морфологических особенностей поверхности проводили на воздухе. На основе модельного представления об исследуемом материале, а также учитывая возможности прибора, были определены условия эксперимента. Основной задачей являлось получение сведений о размерах и ориентации нанокристаллов алмаза на поверхности. Поскольку эти данные неизвестны, то предварительно проводили сканирование поверхности с разным (от 68 до 1 нм) шагом, это давало возможность определить оптимальный шаг сканирования. Далее проводили сканирование поверхности с заданным шагом. Для более детального изучения топографических особенностей использовали фрактальные методы анализа – построение полей фрактальной размерности и селективных изображений, что в свою очередь позволяло более четко выделить границу между фазами и определить размер зерна нанокристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно поставленным задачам, эксперимент был разделен на два этапа. Результатом первого этапа были СТМ-изображения, полученные при разном шаге сканирования, при этом площадь сканирования изменяли от 60×60 до 4080×4080 нм. Сканирование поверхности проводили в режиме постоянного зазора при следующих параметрах: положительная полярность, напряжение смещения – 700 мВ, ток стабилизации – 2 нА, время съема данных в одной точке – 1 мс. Детальный анализ показал, что оптимальный шаг сканирования равен 5 нм. СТМ-изображение, полученное при таком шаге сканирования, представлено на рис. 4.

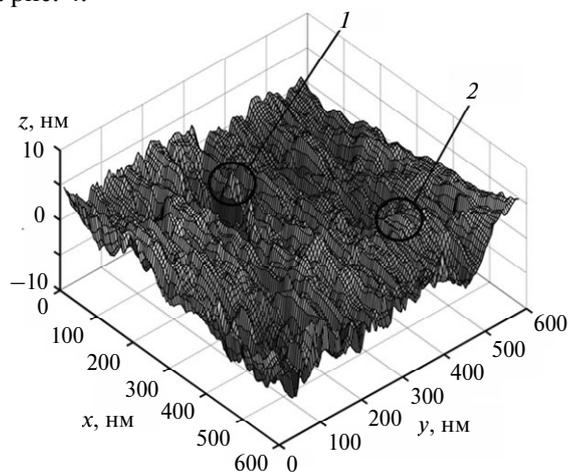


Рис. 4. СТМ-изображение HFCVD-пленки, размер кадра – 600×600 нм, напряжение смещения – 0,7 В, ток стабилизации – 2 нА; монокристаллы алмаза в кристаллографических направлениях $[111]$ (1) и $[011]$ (2).

На втором этапе было проведено исследование четырех произвольно выбранных участков по десять сканов на каждом. Для обработки экспериментальных данных использовали фрактальные методы – построение поля фрактальной размерности и селективных изображений. Размер СТМ-изображения составил 600×600 нм (рис. 5, а). На основе специально разработанной программы были построены поля фрактальной размерности, которые позволяют

выделить специфические зоны. Таким образом, последовательное сканирование одного и того же участка, имеющего некоторое смещение за счет температурного дрейфа или погрешности прибора, дает возможность при последующем наложении более точно определить границу раздела между фазами.

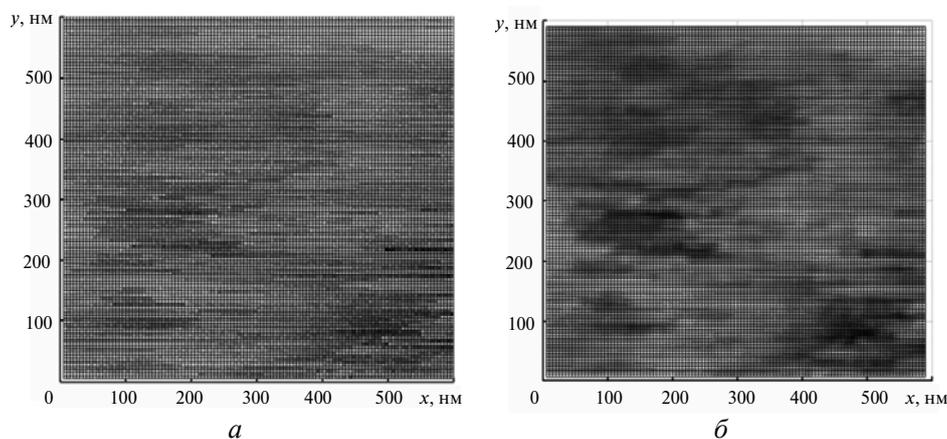


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности HFCVD-пленки (а) и селективное изображение (б).

На рис. 5, б представлено селективное изображение, которому соответствует диапазон фрактальной размерности $D = 2,26-2,68$. Использование скользящего окна 3×3 точки при построении селективного изображения по исходному СТМ-изображению [26] позволяет значительно усилить резкость границы между фазами. Такой аналог графического дифференцирования при последовательном прохождении скользящего окна позволит более точно определить периметр исследуемых зерен, а следовательно, и их размер.

Для определения границы типа зерно–зерно или зерно–связка–зерно можно также использовать построчный фрактальный анализ исходного изображения. Различия методов заключается в том, что скользящее окно заменяют на некую импровизированную линейную размерность [26]. Последующий анализ с использованием линейной размерности проводят либо с шагом равным шагу сканирования (в этом случае используется двухточечная прямая), либо с уменьшением шага результирующего фрактального изображения (тогда число точек изображения увеличивается пропорционально количеству точек прямой).

На рис. 6, а, соответствующему участку 1 на рис. 4, фрактальная размерность изменяется в пределах 2,2. Это значение было получено для линейной размерности в 9 точек [26], таким образом, шаг был уменьшен до 0,7 нм. Фрактальная размерность зерна, в свою очередь, увеличивается до $D = 2,36$. Построенное аналогично изображение (см. рис. 6, б), соответствующее участку 2 на рис. 4, имеет фрактальную размерность зерна $D = 2,73$, минимальное ее значение – на межзеренной границе ($D_{\min} = 2,1$). Помимо фрактальных параметров определяли также параметры, характеризующие шероховатость поверхности, а именно S_a , S_z и S_y [27]. Параметры шероховатости, а также среднее значение размера зерна приведены в таблице.

Значения параметра S_a подтверждают предположение про атомарную гладкость пленки, а перепад высот S_y , в свою очередь, показывает, что поверхность весьма разнородна.

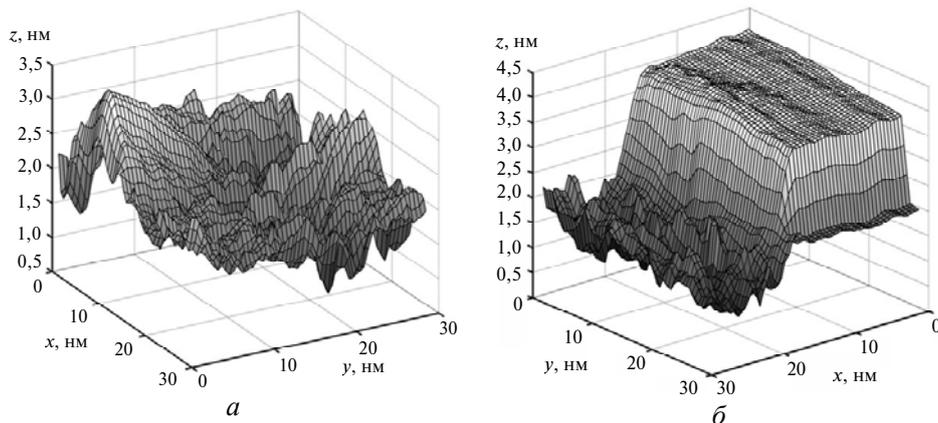


Рис. 6. СТМ-ізображення монокристалів алмаза в кристаллографічних напрямках [111] (а) і [011] (б).

Параметри шероховатости и средний размер зерна на поверхности HFCVD-пленки.

S_a , нм	S_z , нм	S_y , нм	Размер зерна, нм
0,315	2,163	4,436	32
0,242	3,150	9,212	37
0,328	1,967	5,941	22
0,297	1,775	6,371	29

ВИВОДЫ

Результаты сканирования, обработанные методом построения поля фрактальной размерности и селективных изображений, выявили наличие монокристаллов алмаза разной ориентации, которым соответствуют два типа фрактальной размерности: $D = 2,36$ и $D = 2,73$. Минимальное ($D_{\min} = 2,1$) значение наблюдали на межзеренной границе.

Поверхность HFCVD-пленки, согласно параметрам, характеризующим шероховатость S_a , имеет шероховатость близкую к атомарной, что отлично коррелируется с результатами физико-математического моделирования. Перепад высот S_y имеет величину на порядок большую, что, в свою очередь, указывает на значительную неоднородность поверхности. Размер монокристаллов алмаза на поверхности изменялся от 22 до 37 нм.

Розглянуто особливості структури і властивостей нанокристалічних HF-CVD алмазної плівки та побудовано фізико-математичну модель атомної будови її поверхні. Плівку досліджували на повітрі методом сканівної тунельної мікроскопії з вістрям з напівпровідникового монокристалу алмазу, легованого бором. Фрактальний аналіз СТМ-зображень показав наявність монокристалів алмазу різної орієнтації з середнім розміром 31 нм з фрактальною розмірністю 2,36 і 2,73.

Ключові слова: нанокристалічна алмазна вуглецева плівка, фізико-математична комп'ютерна модель, сканівний тунельний мікроскоп, вістря з напівпровідникового монокристалу алмазу, легованого бором.

Structural features of HFCVD nanocrystalline diamond films have been considered and a physicomathematical model of the atomic structure of its surface has been constructed. The film has been studied in air using a scanning tunneling microscope with a tip of

a boron-doped semiconducting diamond single crystal. Fractal analysis of images of the film surface from scanning tunneling microscope has shown the presence of diamond single crystals of different orientations having a mean size of 31 nm with a fractal dimensionality of 2.36 and 2.73.

Keywords: *nanocrystalline diamond carbon film, physicomathematical model, scanning tunneling microscope, tip of a boron-doped semiconducting diamond single crystal.*

1. Стрельницький В. Е., Аксенов И. И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков: ИПП “Контраст”, 2006. – 344 с.
2. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2007. – № 4. – С. 58–67.
3. Gruen D. M. Nanocrystalline diamond films // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – **29**. – P. 211–259.
4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – **48**. – P. 1–29.
6. Huang S. V., Hsu H. C., You M. S., Hong F. C. Growth of diamond films with high surface smoothness // Diamond Relat. Mater. – 2006. – **15**. – P. 22–28.
7. Лысенко О. Г. Применение сканирующего зондового микроскопа с алмазным острием в качестве нанотехнологического инструмента // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 6. – С. 40–46.
8. Выровец И. И., Грицына В. И., Дудник С. Ф. и др. Газофазное химическое осаждение нанокристаллических алмазных пленок // Нанотехнологии: Сб. докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи–2008. – Харьков: НТЦ ХФТИ, 2008. – Т. 1. – С. 248–255.
9. Выровец И. И., Грицына В. И., Опалев О. А. и др. Использование микро- и нанодисперсного алмаза для осаждения поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – **5**, № 2. – С. 87–93.
10. Stacey A., Aharonovich I., Praver S., Butler J. Controlled synthesis of high quality micro/nanodiamonds by microwave plasma chemical vapor deposition // Diamond Relat. Mater. – 2009. – **18**. – P. 51–55.
11. Cicala G., Bruno P., Benedic F. et al. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films // Ibid. – 2005. – **14**. – P. 421–425.
12. Barbosa D. C., Almeida F. A., Silva R. F. et al. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 1283–1288.
13. Wang C. S., Chen H. C., Cheng H. F., Lin I. N. Synthesis of diamond using ultrananocrystalline diamonds as seeding layer and their electron field emission properties // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 136–140.
14. Popov C., Favaro G., Kulisch W., Reithmaier J. Influence of the nucleation density on the structure and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 151–154.
15. Popov C., Bliznakov S., Kulisch W. Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films // Ibid. – 2007. – **16**. – P. 740–743.
16. Gouzman I., Fuchs O., Lifshitz Y. et al. Nanodiamond growth on diamond by energetic plasma bombardment // Ibid. – 2007. – **16**. – P. 762–766.
17. Show Y., Swope V. M., Swain G. M. The effect of the CH₄ level on the morphology, microstructure, phase purity and electrochemical properties of carbon films deposited by microwave-assisted CVD from Ar-rich source gas mixtures // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 1426–1434.
18. Chen H. G., Chang L. Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 141–145.
19. Raina S., Kang W. P., Davidson J. L. Nitrogen incorporated nanodiamond film with ‘ridge’ surface morphology for detection of bio-analyte // Ibid. – 2009. – **18**. – P. 574–577.
20. Доцанов К. М. Теория переноса заряда в поликристаллических полупроводниках с глубокими примесными центрами // Физика и техника полупроводников. – 1998. – **32**, № 6. – С. 690–695.

21. *Милнс А.* Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 562 с.
22. *Schirach R.-J., Kolbesen B. O., Aderhold D. D., Comes F. J.* Characterization of crystal faces of polycrystalline HFCVD diamond films by STM/STS // *J. Anal. Chem.* – 1997. – **358**, N 2. – P. 335–338.
23. *Fan Y., Fitzgerald A. G., John Ph. et al.* Scanning probe microscopy and spectroscopy of CVD diamond films // *Microchimica Acta.* – 2000. – **132**, N 2, art. 053115 (9 p.).
24. *May P. W., Mankelevich Yu. A.* Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size // *J. Appl. Phys.* – 2007. – **101**. – P. 1–9.
25. *Цысарь М. А.* Компьютерное моделирование формирования трехмерного изображения поверхности пиролитического графита в методе сканирующей туннельной микроскопии с использованием алмазного острия, легированного бором // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 55–64.
26. *Претт У.* Цифровая обработка изображений: Пер. с англ. / Под ред. Д. С. Лебедева. – М.: Мир, 1982. – 312с.
27. *Арутюнов П. А., Толстихина А. Л., Демидов В. Н.* Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 1998. – **65**, № 9. – С. 27–37.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 21.09.11