

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии
наук

На правах рукописи

Седов Вадим Станиславович

**СИНТЕЗ ТОНКИХ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В СВЧ ПЛАЗМЕ**

специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д. ф.-м.н., профессор
Конов Виталий Иванович

МОСКВА 2013

Содержание

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1. УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА	16
1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА	19
1.3. ПРИМЕНЕНИЕ CVD АЛМАЗА	22
1.4. РАЗНОВИДНОСТИ CVD МЕТОДОВ	23
1.5. СТИМУЛИРОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ CVD-МЕТОДАХ СИНТЕЗА АЛМАЗА	24
1.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛМАЗНЫХ МЕМБРАН	27
1.7. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛМАЗНЫХ ДЕФЕКТОВ	31
1.8. ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ НА АЛМАЗНЫХ МЕМБРАНАХ	32
ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ	36
2.1. ОЦЕНКА НЕОБХОДИМОЙ ПЛОТНОСТИ НУКЛЕАЦИИ	36
2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПНГК И ПГК.....	39
2.3. ПОЛИ(НАФТАЛИНГИДРОКАРБИН)	47
2.4. ПОЛИ(ГИДРОКАРБИН)	53
2.5. СРАВНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	54
2.6. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ОТЖИГ НА ВОЗДУХЕ	57
2.7. ВВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРА В НАНОПОРИСТЫЕ ОБЪЕКТЫ.....	58
2.8. ЛЕГИРОВАНИЕ АЛМАЗА КРЕМНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРА ПНГК-Si.....	61
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	63
ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКОВ ДРОБЛЕННОГО АЛМАЗА	65
3.1. ПРИНЦИП ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ МЕМБРАН	65
3.2. ВЫБОР ПОРОШКА И ЗАСЕВНОЙ ЖИДКОСТИ	66
3.3. МЕТОД НАНЕСЕНИЯ СКОТЧА	67
3.4 СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК.	70
3.5 ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ CH_4/H_2 ПЛАЗМЫ	71
3.6. НАНЕСЕНИЕ АЛМАЗНОЙ МАСКИ	73
3.7. НАНЕСЕНИЕ РАБОЧЕГО АЛМАЗНОГО СЛОЯ.....	76
3.8. ЛОКАЛЬНОЕ ВЫТРАВЛИВАНИЕ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКИ	78
3.9. ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНОЙ МАСКИ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.	81
Выводы к главе 3.	87

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ МЕМБРАН.....	89
4.1 СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ MCD И NCD МЕМБРАН.....	89
4.2 ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА	91
4.3. ИЗМЕРЕНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ	93
4.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	96
4.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MCD МЕМБРАН В ЛАЗЕРЕ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ.....	98
Выводы к главе 4.....	100
ГЛАВА 5. ТОНКИЕ NCD МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КВАНТОВОЙ ОПТИКЕ.....	101
5.1. ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ МЕМБРАН	101
5.2. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ВНЕШНЕГО ЛЕГИРОВАНИЯ АЛМАЗА КРЕМНИЕМ.....	102
5.3. ЛЕГИРОВАННЫЕ КРЕМНИЕМ АЛМАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ	105
5.4. МЕТОДИКА ЗАСЕВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКИХ МИКРОМЕМБРАН	107
5.5. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ОПТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ	111
Выводы к главе 5.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

Условные обозначения

CVD (Chemical Vapor Deposition) – метод химического осаждения из газовой фазы

HPHT (High Pressure High Temperature) – метод высоких давлений и высоких температур

NCD (NanoCrystalline Diamond), **НКА** – нанокристаллический алмаз

NV (центр) - центр окраски «Азот-вакансия» в алмазе

MCD (MicroCrystalline Diamond), **МКА** – микрокристаллический алмаз

Si-V (центр) – центр окраски «Кремний-вакансия» в алмазе

КР – Комбинационное Рассеяние

ИК – Инфракрасный

ИПС – изопропиловый спирт

РЭМ – Растровая Электронная Микроскопия

УДА – ультрадисперсный алмаз

УФ – Ультрафиолетовый

ФИП – Фокусированный ионный пучок

Введение

Актуальность задачи. Алмаз является уникальным материалом, обладающим набором непревзойденных характеристик. Так, теплопроводность монокристаллического алмаза при комнатной температуре достигает 2400 Вт/м·К, что является рекордом среди объемных твердых тел и делает алмаз лучшим материалом для разного рода теплоотводов [1]. Твердость алмаза 100 ГПа также является самой высокой и обеспечивает промышленный спрос на алмаз в качестве материала для режущего инструмента, абразива, износостойких покрытий. Химическая инертность алмаза позволяет обеспечить таким покрытиям, осаждаемым из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD), дополнительную защиту при функционировании в агрессивных средах.

Электрические свойства алмаза – высокие дрейфовая скорость носителей тока и напряженность поля электрического пробоя, большая ширина запрещенной зоны (5,4 эВ) делают его серьезным конкурентом традиционным материалам, используемым в электронике [2]. Благодаря своей высокой радиационной стойкости алмаз является подходящим материалом для использования в космической и ядерной промышленности (терморезисторы, детекторы и дозиметры ионизирующих излучений и т.д.).

Ввиду сложности синтеза макроскопической фазы алмаза и относительно низких скоростей осаждения (для поликристаллического алмаза обычно ~1-10 мкм/час), его свойства часто выгодно использовать в форме тонких микро- и нанокристаллических пленок толщиной в несколько микрометров и менее. Важной задачей здесь является получение сплошных равномерных пленок минимальной толщины.

Самые распространенные, микрокристаллические алмазные пленки имеют колончатую структуру с поперечным размером зерна от единиц до сотен микрон в зависимости от толщины пленки. Особенность нанокристаллических алмазных пленок заключается в размерах зерен в

десятки – сотни нанометров. Следствием является значительно меньшая шероховатость поверхности *нано-* пленок, чем у микрокристаллического алмаза той же толщины, что, в свою очередь, может быть предпочтительным для применений в оптике и трибологии.

Так, тонкие алмазные пленки (мембраны) представляют интерес для практической реализации квантовых фотонных технологий при комнатной температуре (одnofотонные эмиттеры для квантовых вычислений) в силу высокой яркости и большого времени когерентности излучения центров окраски, в частности, комплексов «азот-вакансия» (N-V) и «кремний-вакансия» (Si-V) [3]. Все другие варианты сред для этих целей, например, одnofотонные эмиттеры на квантовых точках, требуют охлаждения до предельно низких температур. Кроме того, яркая фотолюминесценция (ФЛ) алмаза на этих и других центрах (Ni-V) [4], даже из столь малых объемов, как алмазные наночастицы (5-10 нм), позволяет их использовать в качестве оптических маркеров в биологии [5].

Si-V дефекты характеризуются высокостабильной и узкополосной люминесценцией на длине волны 738 нм с квантовым выходом $\sim 10\%$ при комнатной температуре. В работе [6] продемонстрирована возможность формирования в утоненных ионным пучком легированных алмазных пленках, отделенных от подложки (алмазных мембранах), одно- и двумерных оптических резонаторов за счет системы наноотверстий диаметром 150 нм.

Таким образом, тонкие поликристаллические пленки востребованы как защитные покрытия, диэлектрические слои с высокой теплопроводностью, среды для квантовой оптики. Изучение процессов, происходящих при формировании микро- и нанокристаллических алмазных пленок, необходимо для контролируемого получения покрытий с требуемыми параметрами: размером зерен, шероховатостью, концентрацией примесей (в том числе оптически активных).

Целью работы являлось исследование процессов роста (в особенности на начальной стадии) алмазных пленок в СВЧ разряде в смесях метан-водород с использованием частиц наноалмаза и полимерных слоев в качестве центров кристаллизации на различных подложках; развитие способов легирования алмазных пленок и изолированных кристаллитов кремнием для создания центров окраски; получение тонких алмазных мембран для создания в них фотонных структур (оптических резонаторов).

Для достижения данных целей решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное изучение возможности стимуляции зародышеобразования алмаза при осаждении из СВЧ плазмы с помощью нанесенных на подложку слоев предкерамических полимеров поли(нафталингидрокарбина) (ПНГК) и поли(гидрокарбина) (ПГК). Создание центров кристаллизации в объеме пористых материалов путем введения в них жидкого полимера.

2. Сравнение методов стимуляции зародышеобразования: отжига предкерамических полимерных прекурсоров и ультразвуковой обработки в суспензиях наноалмазных порошков.

3. Получение алмазных мембран, в том числе субмикронной толщины, изучение их структуры и свойств. Создание на основе алмазных мембран фотонных резонаторных структур.

4. Изучение способов легирования атомами Si алмазных слоев непосредственно во время роста, используя твердотельные источники легирования (кристаллический кремний и кремний-содержащие полимеры).

Научная новизна

- Обнаружено, что продукты термического распада полимеров ПГК и ПНГК в инертном газе или вакууме могут служить центрами зарождения алмаза при его осаждении из газовой фазы. Температурная обработка полимера ПНГК на подложках Si, SiO₂, Cu, Al₂O₃, Ge, Mo позволяет получить плотность центров зародышеобразования (нуклеации) алмаза

при осаждении в СВЧ плазме более 10^8 см⁻² с равномерным распределением зародышей по поверхности подложки. Впервые синтезированы алмазные пленки в СВЧ плазме в смесях метан-водород на подложках Si, покрытых слоем этих полимеров, служащим единственным источником центров кристаллизации.

- Впервые предложен и реализован способ выращивания CVD-алмаза в объеме нанопористых материалов путем создания центров кристаллизации алмаза в порах при введении в них жидкого полимера ПНГК с последующим отжигом. На примере зарастивания темплатов из пористого опала продемонстрировано получение алмазных (углеродных) реплик со структурой инвертированного опала.
- Разработан метод легирования кремнием пленок и изолированных нанокристаллов алмаза в процессе осаждения, при котором источником примеси Si являются расположенные вблизи подложки пластины кристаллического кремния, подвергаемые травлению в плазме с образованием летучих продуктов SiH_x. Метод позволяет получать алмазные пленки с равномерным по толщине распределением кремния и высокой интенсивностью свечения центров Si-V центров в спектре фотолюминесценции.

Научные положения, выносимые на защиту.

- Температурная обработка полимера поли(нафталингидрокарбин) позволяет получить плотность нуклеации алмаза при MW CVD-синтезе более 10^8 см⁻² с равномерным распределением зародышей по поверхности подложки.
- Ультразвуковая обработка подложек кремния в суспензии алмазных порошков MD20 позволяет получать сплошные пленки с минимальной толщиной от 100 нм.

- Алмазные мембраны толщиной от 100 нм и диаметром от 100 мкм возможно получить лазерным вскрытием окна в маске без использования литографии, с последующим травлением подложки.
- Помещением в камеру СВЧ-реактора при CVD-синтезе алмаза незасеянных пластин кремния можно произвести дополнительное «внешнее» легирование синтезируемой алмазной фазы кремнием.
- Самолегирование, когда поставщиков примеси Si является кремниевая подложка, обеспечивает на 2 порядка более высокую концентрацию примесного кремния, чем внешнее легирование, однако интенсивности свечения в спектре фотолюминесценции Si-V центров (нормированное к сигналу алмазной линии) данных методов одинаковы по порядку величины.

Практическая ценность работы

1. Стимулирование зародышеобразования алмаза за счет использования подслоев предкерамических полимеров, таких как ПНГК, может быть использовано для выращивания тонких алмазных пленок как на рельефных поверхностях, так и в объеме пористых материалов, в том числе нанопористых.

2. Метод легирования кремнием алмазных пленок и изолированных нано- и микрокристаллитов в процессе их роста с использованием кристаллического кремния в контакте с атомарным водородом плазмы в качестве поставщика Si в плазму может найти применение для контролируемого создания центров окраски Si-вакансия, излучающих на длине волны 738 нм, в качестве источников одиночных фотонов для применения в устройствах квантовой оптики.

3. Тонкие алмазные мембраны могут быть использованы для создания ослабителей пучков вакуумного ультрафиолетового излучения в лазерах на

свободных электронах, сенсоров давления, оптических микрорезонаторов для усиления заданных линий в спектре фотолюминесценции центров окраски в алмазе.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных конференциях: Международный форум по нанотехнологиям (Rusnano 2010 и 2011), «Высокие технологии в промышленности России» (г. Москва, 2009), «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, 2009; г. Суздаль, 2010), Intermatic-2010 (Москва, 2010), «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2010 г.), Международной конференции по химии и химической технологии (г. Ереван, 2010), Advanced Carbon Nanostructures (г. Санкт-Петербург, 2011), «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной химической природы» (г. Казань, 2012), «Нано-2013» (г. Звенигород, 2013); на международных симпозиумах «Тонкие пленки в электронике» (г. Москва, 2010, 2011); конференциях молодых ученых и специалистов «Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение» (пос. Морское, Крым, 2011), «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011).

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, большим количеством полученных и проанализированных образцов пленок, воспроизводимостью результатов экспериментов.

Личный вклад автора. Все основные результаты работы получены лично автором или в соавторстве при непосредственном его участии. Лично автором был осуществлен синтез всех алмазных пленок методом химического осаждения в СВЧ плазме (в реакторе ARDIS 100). Им были разработаны и осуществлены ряд методик по (а) химической обработке образцов для получения алмазных мембран; (б) *in-situ* легированию синтезируемого алмаза кремнием; (в) оптимизации методов нанесения,

термической обработки и алмазного синтеза для получения наибольшей плотности зародышеобразования при работе с предкерамическими полимерами – предшественниками алмазной фазы.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах и 15 тезисов и статей в сборниках трудов конференций.

Список публикаций.

1. Булычев Б., Генчель В., Звукова Т., Сизов А., Александров А., Коробов Ю., Большаков А., Герасименко В., Канзюба М., Седов В., Совык Д., Ральченко В., Ковалёв В., Хомич А. Синтез и оптические свойства тонких алмазных плёнок, осажденных с использованием прекурсора - поли(нафтилгидрокарбина) // Материалы XV Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники) и XXII Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике», Москва, Техномаш, 2009 г.
2. Булычев Б., Генчель В., Звукова Т., Сизов А., Александров А., Коробов Ю., Большаков А., Герасименко В., Канзюба М., Седов В., Совык Д., Ральченко В., Ковалёв В., Хомич А. Синтез и исследование различных углеродных фаз, полученных с использованием предкерамического прекурсора поли(нафтилгидрокарбина) // Сборник тезисов докладов 6-ой Международной конференции <Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология>, 28-30 октября 2009 г., г. Троицк Московской области, стр. 36-40.

3. Седов В., Ральченко В., Сизов А., Булычев Б., Конов В., Савин С., Звукова Т., Хомич А. Осаждение микрокристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме на подложках с полимерным прекурсором // Материалы 7-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Издательство Владимирского государственного университета, г. Владимир. 2010. С. 340-342
4. Седов В., Ральченко В., Сизов А., Звукова Т., Власов И., Булычев Б., Конов В., Савин С., Совык Д., Хомич А. Осаждение микрокристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме на подложках с полимерным прекурсором // Intermatic-2010 Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». М: Энергоатомиздат. 2010. С. 79-82.
5. Конов В., Большаков А., Власов И., Ральченко В., Савельев А., Седов В. Нанокристаллические алмазные пленки: CVD синтез, свойства и области применения // Труды международной конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'10). С.-П.: Издательство Политехнического университета. 2010. С. 425
6. Булычев Б., Звукова Т., Сизов А., Александров А., Коробов Ю., Большаков А., Герасименко В., Канзюба М., Седов В., Совык Д., Ральченко В., Ковалёв В., Хомич А. Поли(нафтилгидрокарбин) - новый предшественник алмазных фаз // Сборник материалов 2-ой Международной конференции по химии и химической технологии.

Издательство Института проблем информатики и автоматизации Национальной академии наук Республики Армения, г. Ереван. 2010. С. 87-89.

7. Седов В., Сизов А., Ральченко В., Звукова Т., Конов В. Использование полимеров ПГК и ПНГК для получения алмазных покрытий методом CVD // Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение: Тезисы докладов Пятой конференции молодых ученых и специалистов, 23-27 мая 2011 г., пос. Морское. –К.: ИСМ НАН Украины, 2011. С. 107-110.
8. Седов В., Сизов А., Ральченко В., Хомич А., Власов И., Полиновская М., Звукова Т., Конов В. Образование алмазных зародышей при термообработке полимеров поли(нафталингидрокарбина) и поли(гидрокарбина): применение для осаждения алмазных пленок // Материалы XXIV Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011, 8-10 сентября). – Москва. –ТЕХНОМАШ. – 2011. – С. 179-185.
9. Sedov V., Ralchenko V., Sizov A., Zvukova T., Khomich A., Konov V. Nucleation of CVD diamond particles and films on heat treated polymers PHC and PN HC // Abstracts of Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACN'2011, St Petersburg, Russia, July 4-8, 2011, p. 191.
10. Седов В. Легирование алмазных пленок кремнием при синтезе в СВЧ плазме // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 15-18 ноября 2011г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2011,- С. 630-631.

11. Седов В., Власов И., Ральченко В., Хомич А., Конов В., Fabbri A., Conte G. Выращивание из газовой фазы легированных кремнием люминесцирующих алмазных пленок и изолированных нанокристаллов // Краткие сообщения по физике. – 2011. - №10. - с. 14-21.
12. Данилин В., Ефименков Ю., Жукова Т., Седов В. Создание III-нитридных приборных структур на подложках из поликристаллического алмаза // Материалы X всероссийской научно-технической конференции молодых специалистов "Твердотельная электроника, сложные функциональные блоки РЭА" (12 - 14 октября 2011 г., Дубна). - 2011 г., стр. 207-209.
13. Sedov V., Ral'chenko V., Khomich A., Sizov A., Zvukova T., Konov V. Stimulation of the Diamond Nucleation on Silicon Substrates with a Layer of a Polymeric Precursor in Deposition of Diamond Films by Microwave Plasma // Journal of Superhard Materials. – 2012. – Т. 34, № 1, p. 37-43.
14. Vlasov I., Ralchenko V., Shenderova O., Shiryaev A., Khomich A., Sedov V., Komlenok M., Pavelyev V., Tukmakov K., Turner S., Jelezko F., Wrachtrup J., Konov V. Color centers in nanodiamonds of different origin // Int. Conf. "Micro- and nanoelectronics -2012" October 1-5, 2012, Moscow-Zvenigorod, Russia, Book of Abstracts, p. q2-04.
15. Седов В., Ральченко В., Комленок М., Хомич А., Конов В. Синтез нанокристаллических алмазных мембран методом химического осаждения в СВЧ плазме // Сборник материалов международной конференции «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной химической природы», 16-18 октября 2012 г., Казанский национальный

исследовательский технологический университет, г. Казань, с. 338-339.

16. Седов В., Ральченко В., Комленок М., Хомич А., Власов И., Конов В. Синтез нанокристаллических алмазных мембран методом химического осаждения в СВЧ плазме // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - Т.15. - №24. - с. 56-58.
17. Седов В., Сизов А., Ральченко В., Звукова Т., Хомич А. Получение нано - и микроразмерных легированных алмазных частиц и пленок с использованием полимеров - предшественников алмазной фазы // V Всероссийская конференция по наноматериалам. Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013, с. 140-142.
18. Сизов А., Звукова Т., Седов В., Ральченко В., Хомич А. Новые полимеры - предшественники алмазной фазы для получения легированных алмазных частиц и пленок // V Всероссийская конференция по наноматериалам. Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013, с. 174-175.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержит 81 рисунок, 5 таблиц и библиографический список использованных источников из 92 наименований. Общий объем диссертации 126 стр.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Уникальные свойства алмаза

Механические свойства и износостойкость

Прочность и твердость алмаза связана с высокой плотностью атомов углерода в решетке и сильными ковалентными связями между ними. Твердость алмаза лежит в диапазоне 56 - 113 ГПа в зависимости от кристаллографического направления грани при измерении методом индентирования. Измерение прочности алмаза является технической проблемой, т.к. приходится использовать небольшие образцы с шероховатостью Ra порядка 1 нм. Прочность в 5,1 GPa была измерена для CVD монокристалла и около 4,5 GPa для природного алмаза типа Па [1].

Теплопроводность алмаза

Высокая теплопроводность алмаза обусловлена исключительно сильной межатомной связью, легкой массой углерода и простой структурой его кристаллической решетки со слабым ангармонизмом. В теплопроводности алмаза при комнатной температуре в отличие от многих других материалов важную роль играют нормальные трехфононные процессы и рассеяние фононов на дефектах решетки (точечных и протяженных). Теплопроводность алмаза при комнатной температуре выше, чем у любого другого объемного материала (однако, у двумерного графена она выше, чем у алмаза). Для наиболее совершенных природных кристаллов алмаза теплопроводность достигает 2400 Вт/м·К [1].

Оптические свойства

Исходя из оптического поглощения алмаз относят к одному из двух типов: тип I, в котором достаточно большая концентрация азота, и тип II, так называемый «безазотный» алмаз (содержание примесного азота $<10^{18}$ см⁻³).

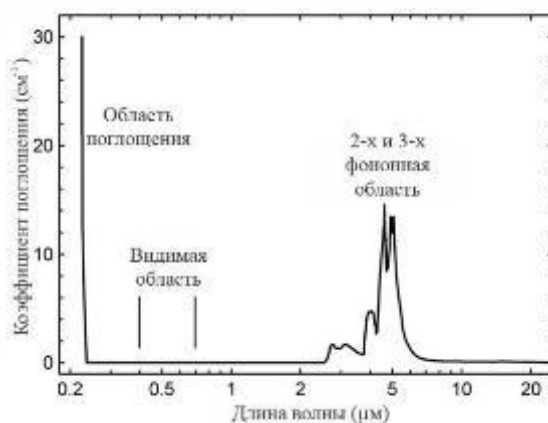


Рис. 1. Коэффициент поглощения алмаза в широком диапазоне электромагнитного излучения (0,2 – 20 мкм). [7]

Коэффициент поглощения алмаза от УФ до дальнего ИК, показан на Рис. 1. Алмаз прозрачен в видимом диапазоне и в области дальнего ИК. Поглощение в ИК связано с двух и трехфононными процессами. [7]

Алмаз имеет характерный пик на спектре КР на частоте 1333 см^{-1} . Ширина пика на полувысоте говорит о "чистоте" алмаза. Чем уже пик, тем меньше примесей неалмазной фазы в образце. Для наиболее совершенных природных кристаллов это значение может не превышать $1,6 \text{ см}^{-1}$.

У алмаза один из самых больших коэффициентов преломления в УФ части спектра с $n = 2,60$ на 266 нм с уменьшением до $n = 2,46$ на 405 нм . Благодаря кубической симметрии решетки, это фактически оптически изотропный материал: коэффициент отражения зависит от поляризации света.

CVD алмаз из-за разнообразных дефектов обладает свойством двулучепреломления, связанным, в основном, с наличием дислокаций.

Спектр люминесценции алмаза значительно изменяется в зависимости от встраивания примесей в решетку. CVD алмазные образцы, содержащие азот, обычно характеризуются широким спектром оранжево-красной люминесценции при возбуждении. Эта люминесценция, связанная с азотными вакансиями, отсутствует в очень чистых CVD образцах, в которых

преобладает голубая люминесценция, сосредоточенная на 440 нм и ассоциируемая с дислокациями [1].

Электронные свойства

Алмаз является широкозонным полупроводником с запрещенной зоной около 5,45 эВ. Подвижность электронов и дырок – 2200 и 1600 см²/В·с, соответственно. Потенциал алмаза, как материала для формирования приборов активной электроники до сих пор использован недостаточно. Это обусловлено, в первую очередь, сложностью его легирования, в особенности примесями n-типа. Единственная надежная легирующая примесь – бор образует глубокий акцепторный уровень с энергией активации $E_a = 0,37$ эВ (Таблица 1). Донорный уровень азота – 1,7 эВ – еще более глубокий и не может быть активирован при комнатной температуре. Легирование донорной примесью (фосфором) с энергией активации $E_a = 0,6$ эВ все еще находится на уровне экспериментальных исследований и не получило еще широкого распространения при создании реальных приборов.

Таблица 1. Типичные легирующие примеси в алмазе

Тип	Примесь	Энергия активации, эВ
n - тип	Азот	1,7
	Фосфор	0,6
p - тип	Бор	0,37

Известен также другой способ получения p-проводимости в алмазе путем гидрогенизации (легирования водородом) его поверхности [8]. Проводящий слой создается обработкой в водородной микроволновой плазме. Концентрации дырок в легированном слое достигают 10^{13} см⁻², и, что благоприятно, энергия активации носителей низка, всего 23 мэВ. На основе этого эффекта разными группами были созданы экспериментальные образцы полевых транзисторов с обнадеживающими характеристиками [9-12]. Считается, что атмосферное загрязнение, особенно конденсация водяных

паров на гидрогенизированной поверхности, играет ключевую роль в создании проводящего слоя.

1.2. Методы получения алмаза

Природный алмаз

Большинство ученых склоняются к магматической и мантийной теориям образования алмаза, к тому, что атомы углерода под большим давлением (как правило, 52,5-60 МТорр) и на большой (примерно 200 км) глубине формируют при температуре 1400-1600°C кубическую кристаллическую решётку — собственно алмаз [13]. Кристаллы выносятся на поверхность вулканической магмой во время формирования так называемых «трубок взрыва». Возраст алмазов, по данным некоторых исследований, может быть от 100 миллионов до 2,5 миллиардов лет.

Промышленные месторождения алмазов связаны с кимберлитовыми и лампроитовыми трубками, приуроченными к древним ядрам материков. Основные месторождения этого типа известны в Африке, России, Австралии и Канаде.

Синтетический алмаз

НРНТ

Первым промышленным методом получения алмаза был синтез при высоких давлениях и высоких температурах (High Pressure High Temperature - НРНТ метод) [14]. Он происходит в термодинамически стабильных условиях в обогащенном углеродом расплаве. В отличие от природного зарождения, здесь присутствуют растворенные металлы как катализаторы реакций, такие как: Fe, Co или Ni [15].

Большинство произведенных этим методом алмазов – малые крупинки типа Ib, используемые для огранки и других применений. Длительные периоды роста в тщательно контролируемых условиях делают возможным производство монокристаллических Ib кристаллов с размерами до 8 мм.

Добавление гетерных смесей (например, Ti, Al, Zr) в реактор позволяет получать и более чистый алмаз типа IIa [16]. При этом, в первую очередь, минимизируется присутствие азота. В таком процессе может быть достигнута высокая степень совершенства решетки при площади кристалла более $4 \times 4 \text{ мм}^2$ [17].

Метод осаждения из газовой фазы

Суть метода осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition - CVD) заключается в нагреве углеводородной газовой смеси, например, метан-водородной, до температуры активации, при которой образуются необходимые для роста частицы (радикалы, ионы, кластеры), участвующие затем в химических реакциях на поверхности подложки с образованием алмаза (Рис. 2).

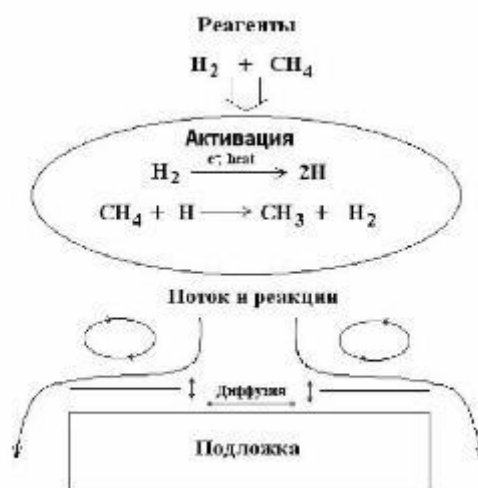


Рис. 2. Схема процесса осаждения алмаза из газовой фазы в реакционной смеси «метан-водород».

В качестве источников углерода могут использоваться различные углеродсодержащие газы, среди которых метан самый распространенный. В отличие от HPHT синтеза, который обычно осуществляется при давлениях более 5 GPa, газофазное осаждение алмаза происходит при давлениях порядка нескольких десятков или сотен Торр. [18-19] Значения скорости

осаждения алмаза методом CVD находятся в широком диапазоне от десятых долей микрона до сотен микрон в час.

Примечательно то, что процесс синтеза алмаза довольно слабо зависит от типа напускаемого углеводорода. В работе [20] изучалась разница в химическом составе газовой смеси плазмохимического СВЧ реактора при подаче исключительно метана или ацетилена. Мощность СВЧ излучения составляла 850 Вт, давление – 25 Торр, температура тестового образца – 825°C. Концентрации ацетилена, метиловых радикалов и этилена измерялись методом спектроскопии поглощения инфракрасного диодного лазера. Соотношение концентраций линейно возрастало при увеличении доли подаваемого углеводорода по отношению к чистому водороду. Соответствующие графики при подаче исключительно ацетилена или метана практически полностью совпадали. Однако соотношение концентраций сильно менялось при изменении температуры плазмы. Таким образом, ход процесса синтеза задается главным образом соотношением температуры плазмы (подаваемой мощности СВЧ излучения) и давления газовой смеси в реакторе.

Попытка теоретически разъяснить процесс роста алмазной фазы при CVD-синтезе в метан-водородной плазме была предпринята в работе [21]. В качестве стартовой площадки бралась поверхность зародышевой частицы алмаза (Рис. 3, (A)). Атомарный водород, образующийся в плазме, восстанавливается на поверхности алмазной частицы, образуя молекулу H_2 и свободную связь у одного из атомов С поверхности (B). Метильная группа из плазмы осаждается на поверхность алмазной частицы (C). Атомарный водород восстанавливается на метильной группе, оставляя на ней еще одну свободную связь и образуя еще одну молекулу водорода (D). Образовавшийся радикал CH_2 встраивается в алмазную решетку в результате вскрытия углеродного кольца ($D \rightarrow E \rightarrow F$). Таким образом, происходит

окончательное встраивание атома углерода из активированного реакционного газа в алмазную решетку.

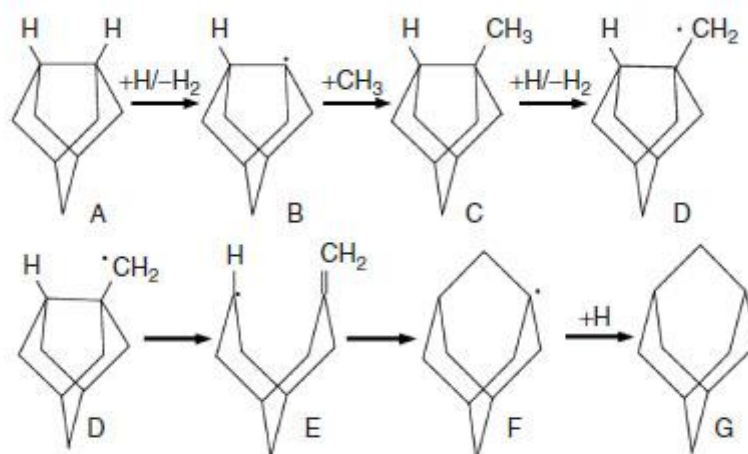


Рис. 3 Схема встраивания атома углерода из метан-водородной плазмы в алмазную решетку в процессе CVD-синтеза (точками обозначены свободные связи).

1.3. Применение CVD алмаза

В настоящее время созданы биполярные транзисторы, диоды Шоттки с рабочей температурой до 700 °С, точно-контактные транзисторы с рабочей температурой 510 °С, полевые транзисторы [10].

Алмаз имеет существенные преимущества перед Si и GaAs как материал для оптоэлектронных коммутаторов, поскольку обладает большей стойкостью к электрическому напряжению и импульсному току. Такие устройства позволяют с помощью лазерных импульсов с весьма малой энергией коммутировать мощные импульсные схемы с быстродействием не хуже 1 нс, что не достижимо ни для какого другого способа коммутации.

За счет рекордной теплопроводности алмаз является лучшим материалом для разного рода теплоотводов [22-25]. Алмаз успешно используется и в качестве пассивных элементов электроники. Например, уже достаточно давно применяются дискретные теплоотводы для полупроводниковых приборов – лавинно-пролетных, лазерных и диодов Гана.

CVD алмаз уникальный компонент и защитный материал для многих оптических применений, например, линзы и окна для лазерного излучения, рентгеновские окна, а также выходные окна гиротронов ($70 \leq \nu \leq 200$ ГГц) мощностью более мегаватта [26].

Стойкость к большим экспозициям ядерной радиации и потокам высокоэнергетичных частиц делают алмаз перспективным материалом для использования в космической и ядерной промышленности. Создана широкая гамма дискретных приборов: терморезисторы, болометры, детекторы и дозиметры ионизирующих излучений и т.д. [27-30]

1.4. Разновидности CVD методов

Метод горячей нити

Простейшим способом активации газовой фазы, состоящей из смеси водорода с углеродсодержащим газом (для $\text{CH}_4 - 0,5 \div 20$ об. %), является использование нагретой до температуры ~ 2000 °С проволоки из тугоплавкого материала, размещаемой около подложки, на которую наращивается алмазная плёнка и которая поддерживается при температуре 700-1000°С. Давление газовой фазы обычно составляет 20-60 Торр, а расстояние между проволокой-активатором и подложкой 4 - 10 мм. В качестве тугоплавких материалов обычно применяют W, Ta, Re. [31]. Скорость роста обычно составляет около 1 мкм/час. Неизбежным недостатком метода является загрязнение газовой смеси материалом нагреваемой нити. Частицы этого материала попадают на синтезируемую пленку, вызывая микро-, а иногда и макродефекты.

Активация газа в пламени горелки

Химический способ активации реализуется в методе выращивания в пламени горелки. [32]. В простейшем случае процесс проводят при атмосферном давлении. Использование кислородно-ацетиленовой горелки позволяет получать высокие концентрации радикалов и скорость осаждения алмаза может достигать 100 мкм/час.

Электродуговой плазмотрон

В электродуговом плазмотроне газ, нагреваемый в разряде постоянного тока в цилиндрическом канале, истекает через сопло, образуя высокоскоростную струю с температурой в ядре потока до 40000°C, что намного выше, чем в методах активации газа с помощью СВЧ плазмы или горячей нити. Вследствие высокой степени разложения газа-реагента, высокой концентрации атомарного водорода скорости осаждения алмаза достигают больших величин (более 900 мкм/час) [33]. Главный источник примесей в газе при электродуговых методах – «горячее» пятно катода.

СВЧ плазма

Одним из самых распространенных методов синтеза алмаза является осаждение в микроволновой (СВЧ) плазме или MPCVD [34]. СВЧ плазма «стерильна» в том смысле, что отсутствуют какие-либо распыляемые электроды, поэтому содержание примесей от компонентов реактора в алмазе наименьшее по сравнению со всеми другими известными методами [35].

Системы мощностью 5 и 8 кВт (2,45 ГГц), выпускаемые серийно, позволяют проводить процесс роста непрерывно в течение сотен часов, что необходимо для получения толстых (порядка 1 мм) алмазных пластин. Увеличить площадь осаждения можно переходом на более низкие частоты. СВЧ реактор мощностью до 100 кВт, работающий на частоте 915 МГц, обеспечивает скорости роста до 1 г/час на подложке диаметром до 30 см.

1.5. Стимулирование зародышеобразования при CVD-методах синтеза алмаза

Методом синтеза алмаза из газовой фазы (CVD-процесс) возможно выращивание алмазных пленок и пластин толщиной от долей микрометра до нескольких миллиметров и размером зерна от 5-10 нм до нескольких сотен мкм [36-37] на подложках из различных материалов. Для стимуляции роста

алмаза на поверхности подложки размещают алмазные частицы-зародыши. Для этой цели обычно используют ультрадисперсный алмаз (УДА) детонационного синтеза, приготавливая его в суспензии, в которых проводят затем ультразвуковую обработку подложки [38-39].

Альтернативой может быть нанесение в качестве промежуточного слоя затравочной пленки углеродного, например, полимерного материала, с импрегнированными частицами УДА. В одном из вариантов [40] на подложку наносится пленка наполненная частицами УДА фоторезиста, которая в процессе осаждения алмаза в разряде в смеси метан-водород подвергается деструкции и травлению, а освободившиеся наночастицы УДА служат центрами кристаллизации алмаза. Такой подход совместим с принятыми технологиями в микроэлектронике и позволяет с помощью фотолитографии формировать различные алмазные структуры.

Интересным, но недостаточно изученным вариантом, является применение таких полимеров, которые при нагревании трансформируются в сложный по составу углеродный материал, содержащий, в том числе и наноалмазные частицы и/или кластеры с sp^3 связями, которые затем могут быть эффективными центрами зародышеобразования.

Исторически первые результаты по получению алмазоподобного углерода при термообработке предкерамических полимеров были получены на поли(фенилкарбине) (ПФК), в котором лишь небольшая часть атомов углерода находится в sp^3 -гибридизации [41]. Сообщалось о наблюдении алмазной фазы при термолизе ПФК [42]. Позднее этим способом были выращены нанокристаллические пленки (ПФК здесь использовался лишь как дополнение к засевным наночастицам УДА и дополнительной обработке не подвергался) [43].

Еще более перспективным в качестве прекурсора алмаза считается другой полимер - поли(гидрокарбин) (ПГК, Рис. 4), в котором подавляющая часть атомов углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Однако необходимо отметить, что в целом ПГК остается недостаточно изученным

прекурсором, что связано, прежде всего, с отсутствием удовлетворительного метода получения этого соединения.

Было показано, что термическая обработка ПФК в водороде приводит к образованию алмазных зародышей. [44] Есть данные об использовании ПФК в качестве прекурсора в процессе синтеза CVD алмаза методом горячей нити [45-46].

Были предприняты усилия по разработке нового метода синтеза ПГК [47-48], но, в настоящее время остается неясным, способен ли новый метод (технически достаточно сложный) сделать этот перспективный прекурсор более доступным. Следует также указать, что в силу особенностей синтеза ПГК, тонкие эффекты структуры этого прекурсора и связанная с ними способность эффективно образовывать алмазные зародыши сложным образом зависят от многих трудноконтролируемых факторов, что может приводить к определенной нестабильности получаемых результатов.

Недавно в качестве нового и более доступного полимерного прекурсора для синтеза алмазных пленок был использован другой полимер – поли-(нафталингидрокарбин) [49], на котором реализован синтез как отдельных кристаллитов CVD-алмаза в СВЧ плазме, так и сплошных пленок в плазме разряда постоянного тока. Особый интерес полимерные прекурсоры представляют в задачах осаждения алмаза на подложках сложной формы и в пористых материалах для получения алмазных композитов и реплик [50], так как глубина пропитки пористого объема полимером неограниченна.

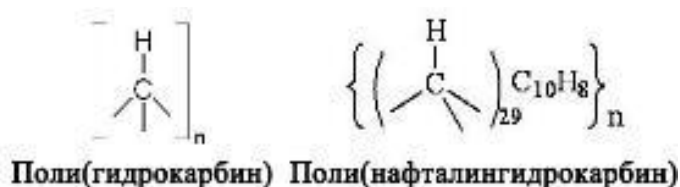


Рис. 4. Структура предкерамических полимеров ПГК и ПНГК.

В настоящей работе была исследована эффективность полимерных прекурсоров поли(гидрокарбина) (ПГК) и поли-(нафталингидрокарбина) (ПНГК) для роста алмаза в СВЧ плазме. Оба полимера имеют трехмерный сетчатый углеродный каркас, в котором атомы углерода находятся преимущественно в sp^3 -гибридизации. Особенностью ПНГК является наличие в этом каркасе ароматических (нафтильных) фрагментов (Рис. 4). В структуре этого полимера одна молекула $C_{10}H_8$ приходится на 29 звеньев СН алифатической сетки. Наличие алифатического углеродного каркаса придает полимерам свойство легко разлагаться с образованием алмазных кластеров.

Исследование особенностей формирования алмазных зародышей при термодеструкции полимеров ПГК и ПНГК может быть востребовано при синтезе тонких алмазных пленок, в том числе для создания сверхтонких алмазных мембран для задач квантовой оптики и рентгеновской техники.

1.6. Использование алмазных мембран

Участок алмазной пленки, локально освобожденный от подложки, называется алмазной мембраной. Сохранившаяся часть подложки служит каркасом для мембраны, обеспечивающим защиту и удобство транспортировки.

Первые работы по формированию алмазных мембран были осуществлены в связи с их возможным применением в области рентгеновской литографии [52]. Используя меньшие длины волн по сравнению с оптической и УФ литографией, рентгеновская литография позволяет формировать меньшие объекты с более высоким разрешением. В качестве источника излучения обычно используются синхротроны, а в качестве аналога оптических линз – коллиматорные зеркала. Маска состоит из двух элементов: поглощающий рентгеновское излучение слой (обычно из золота или сплава вольфрама и тантала), нанесенный на мембрану из прозрачного для рентгеновского излучения материала. Благодаря удачному сочетанию термодинамических, оптических, химических и механических

свойств алмаз рассматривается как наиболее подходящий материал для таких мембран [53].

Впервые поликристаллические алмазные маски, пригодные для использования для рентгеновской литографии, были получены методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме [54]. Со временем изготовление различных устройств рентгеновской техники на основе алмазных мембран получило довольно сильное распространение [55-62]. Проблемами таких мембран могут являться заметная шероховатость поверхности [63] и наличие внутренних напряжений/деформаций [54]. Методы рентгеновской литографии пока уступает методам электронной и иммерсионной (УФ) литографий по ряду параметров, в том числе экономических.

Тем не менее, алмазные мембраны различной геометрии привлекают внимание и другими возможными применениями. В статье [64] были исследованы поляризационные свойства тонких пленок алмаза. Был изготовлен компактный поляризатор с коэффициентом ослабления сигнала 1:1000 для S-поляризации, что представляет интерес для направлений оптики, в которых паразитные отраженные или прошедшие лучи крайне нежелательны (например, лазеры повышенной мощности для резки и пайки).

Уникальные механические свойства алмаза обеспечивают перспективу использования алмазных мембран в качестве основы для различных MEMS-устройств [65].

В работах [66] и [67] был изготовлен миниатюрный источник рентгеновского излучения, состоящий из двух легированных бором микрокристаллических алмазных мембран. Одна из мембран служит катодом, и имеет структурную особенность (см. Рис. 5), позволяющую под воздействием электрического поля испускать электроны. Другая мембрана покрыта тонким слоем металла, являющимся анодом. При приложении к электродам высокого напряжения (от 6 кВ) испускаемые катодом

электроны разгоняются в сторону анода, где их энергия преобразуется в рентгеновское излучение.

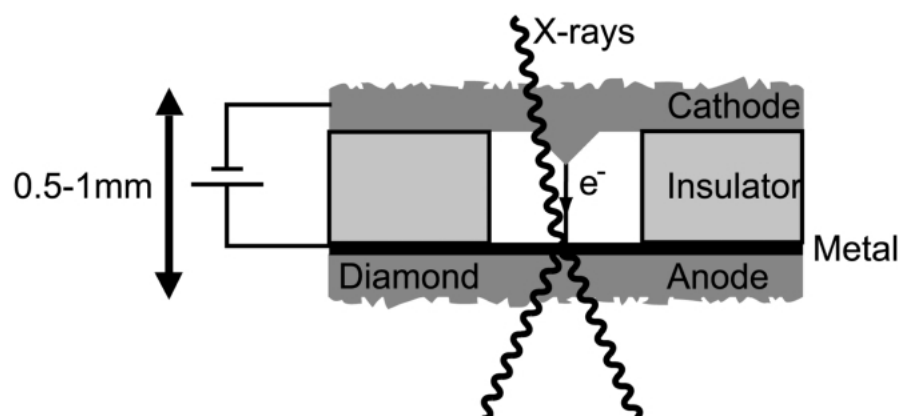


Рис. 5 Схема источника рентгеновского излучения на алмазных мембранах.

В работе [68] был предложен многоступенчатый метод формирования микрорисунка на алмазной мембране, основанный на создании на поверхности подложки мембранного участка дополнительной маской до нанесения алмазного слоя методом CVD (Рис. 6).

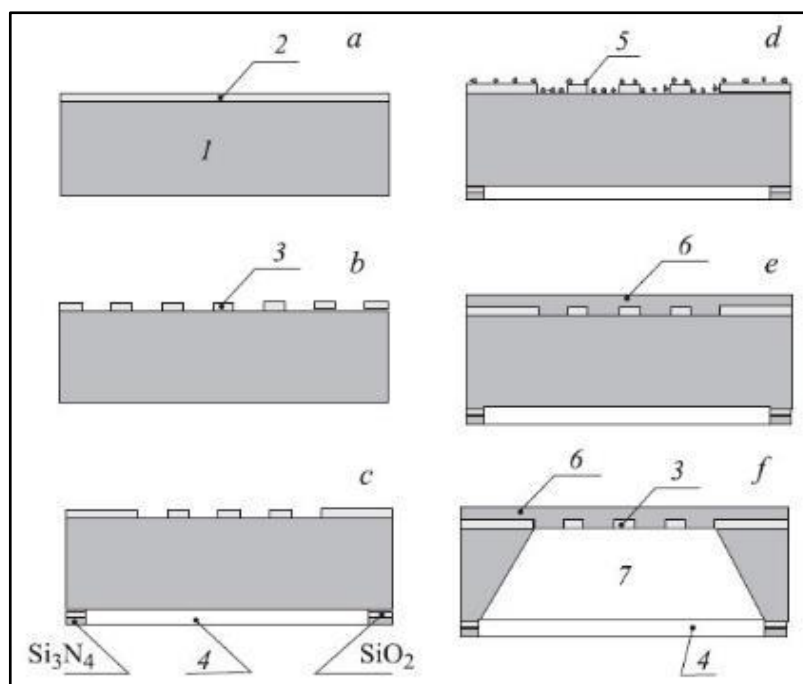


Рис. 6 Технология формирования маски: *a* — нанесение материала маски 2; *b* — проведение литографии для получения маски 3; *c* — напыление

SiO₂ и Si₃N₄ и вскрытие окна 4; *d* — нанесение на маску алмазных нанокристаллов 5; *e* — выращивание алмазной пленки 6; *f* — вытравливание полости 7.

Используя модифицированную версию данной методики в работе [69] был создан прототип модулятора электронного потока, который не только усиливает поток электронов, но и концентрирует их. Используя данную методику можно увеличить плотность тока в 20–100 раз. Усилитель-концентратор электронов представляет собой полость в форме усеченной пирамиды, стенки которой покрыты алмазной пленкой. В данном случае речь идет не об алмазной мембране, а о тонкой (6 мкм) кремниевой решетке с алмазным покрытием (Рис. 7).

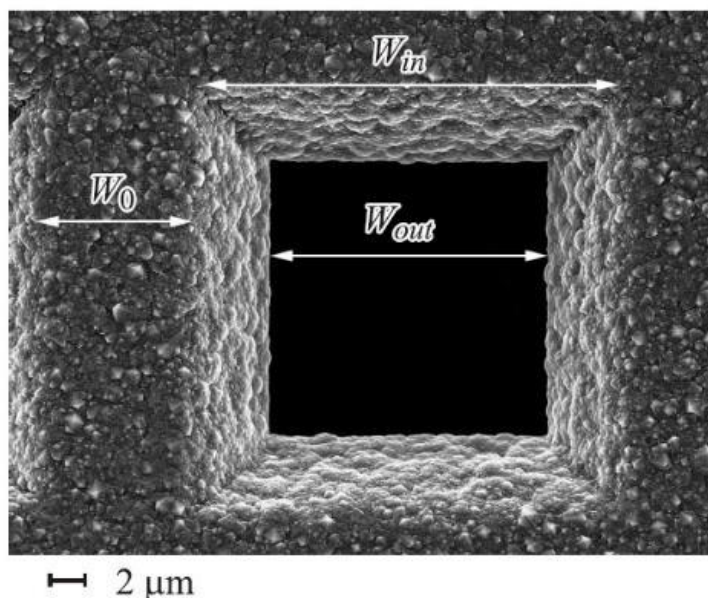


Рис. 7 Изображение РЭМ кремниевой решетки, покрытой алмазной пленкой: основные размеры отверстий, сформированные как ячейки усилителя — концентратора потока электронов.

Еще одним интересным, но еще относительно мало освещенном в литературе методом использования тонких алмазных мембран является применение их в качестве селективного разделителя сред: предотвращение одних видов обмена между двумя средами (обмен атомами, излучением в УФ-диапазоне) с сохранением других (обмен электронами, излучением в

ИК, видимом и рентгеновском диапазоне и т.д.). Алмаз обладает высоким коэффициентом пропускания электромагнитного излучения в диапазоне от микроволн до ближнего ультрафиолета, однако «жесткое» излучение (дальний ультрафиолет) эффективно поглощаются алмазной решеткой. Такое сочетание качеств востребовано, например, в лазерах на свободных электронах в материале аттенюаторов (устройств, предназначенных для снижения уровня сигналов, обеспечивающее фиксированное или регулируемое затухание) на границе раздела двух сред: источника свободных электронов и активной среды лазера. Главной функцией такого устройства было бы ослабление излучения побочно образующегося вакуумного ультрафиолетового излучения (XUV, 121 нм — 10 нм) не оказывая значительного влияния на проходящий сквозь мембрану поток высокоэнергетичных свободных электронов и/или рентгеновского излучения. Интересным новым применением таких алмазных мембран, которые в дополнение обладали бы интенсивной рентгенолюминесценцией, стало бы создание на их основе приборов-сцинтилляторов для изучения профиля пучков когерентного рентгеновского излучения. Путем решения этой задачи может стать создание в алмазной решетке оптически активных дефектов, излучающих на определенных (в видимом диапазоне) легких для регистрации длинах волн [70].

1.7. Фотолюминесценция алмазных дефектов

Синтетический алмаз, содержащий оптически активные дефекты (центры окраски), является перспективным материалом для использования в качестве источника одиночных фотонов в квантово-информационных технологиях [71], а также в качестве люминесцентных маркеров в биомедицинских технологиях [5]. До сих пор основные усилия исследователей были направлены на изучение отрицательно заряженных дефектов, состоящих из замещающего атома азота и вакансии в соседнем узле алмазной решетки (так называемых $(N-V)^-$ центров), которые дают в

спектре фотолюминесценции (ФЛ) ярко выраженную бесфононную линию (БФЛ) на длине волны 637 нм и смещенную в красную область спектра интенсивную фононную полосу, связанную с сильным электрон-фононным взаимодействием [72]. Другими известными центрами окраски, позволяющими получать интенсивную ФЛ в алмазе, являются дефекты кремний-вакансия (Si-V) с БФЛ на 738 нм и никелевые дефекты с БФЛ на 802 нм. Особенностью этих двух типов дефектов является слабое электрон-фононное взаимодействие [73].

Si-V дефекты (атом Si и вакансия находятся в соседних узлах решетки) характеризуются высокостабильной и узкополосной люминесценцией с квантовым выходом $\sim 10\%$ при комнатной температуре, что делает их перспективными для применения в качестве люминесцентных биомаркеров при условии достаточно малого размера легированных кремнием алмазных наночастиц. Численное моделирование [74] предсказывает высокую термодинамическую стабильность Si-V дефектов не только для объемного кристалла алмаза, но и для алмазных наночастиц <10 нм, что было подтверждено экспериментально в работе [5]. Атомы кремния, внедряясь в решетку алмаза, стимулируют образование вакансий в соседних узлах. Таким образом, Si-V центры эффективно образуются непосредственно при легировании алмаза кремнием. На сегодняшний день актуальной задачей является поиск контролируемого и эффективного метода легирования синтетических алмазов кремнием.

1.8. Оптические резонаторы на алмазных мембранах

Спонтанное излучение в общем случае может быть усилено за счет помещения эмиттера в оптический резонатор определенной геометрии (Перселл-эффект). [75]

Так, повышенный интерес в последнее время уделяется формированию ионным травлением в тонких алмазных мембранах структур, состоящих из нанотверстий диаметром 100-200 нм, которые способствуют

излучению в полосе длин волн, определяемых геометрическими характеристиками изготовленной структуры [76-80]. Источниками излучения являются NV и Si-V центры в алмазе. Основным показателем резонаторов различных геометрий является добротность Q резонатора. Зависимость Q от различных геометрических параметров резонаторов подробно изучена в работе [80].

Такие резонаторы с встроенными NV или Si-V центрами рассматриваются как элементная база для квантовых вычислений [81], однако главным сдерживающим фактором реализации подобных устройств является сложность изготовления подобных структур, заключающаяся в чувствительности добротности резонатора к отклонениям от идеальных пропорций, рассчитанных теоретически. Таблица 2 содержит расчетные значения отклонений параметров модифицированного резонатора МЗ для уменьшения его добротности на 20%. [81]

Таблица 2. Геометрические отклонения, вызывающие снижение Q на 20%.

Параметр	Значения для $Q \times 0,8$
Угол наклона стенок отверстий	1,95°
Диаметр отверстий	5 нм
Расстояние между отверстиями	18 нм
Толщина мембраны	35 нм

Таким образом, согласно расчетам такие резонаторы наиболее чувствительны к искажению радиуса отверстий и наличию угла расхождения, связанного с дефокусировкой ионного пучка по мере протравливания алмазной мембраны. Это налагает дополнительные требования на технологию формирования отверстий методом ФИП. Важным неучтенным фактором также является требование к низкой шероховатости пленки для обеспечения плоскопараллельности контуров мембраны. Наибольшие трудности вызывает наличие значительной шероховатости ростовой стороны (противоположный подложке), на которой имеется

тенденция образовывать в ходе синтеза ограниченные кристаллиты (см., например, Рис. 8). Для решения данной проблемы в настоящее время используют различные методы сглаживания и утонения алмазных мембран со сложным рельефом до нужных толщин методами ФИП [82-83] и плазменного травления с использованием слоев защитного резиста [79].

Первые работы на тонких поликристаллических мембранах (без легирования N или Si) позволили продемонстрировать наличие эффекта усиления определенных полос в спектре люминесценции резонатора [84]. Полученная добротность составляла всего $Q=585$, в отличие от теоретически предсказанного значения $10^3 - 10^4$. Авторы связали это с поликристаллическим строением материала, однако переход в работе [6] на тонкие монокристаллические мембраны, сопровождаемый резким усложнением изготовления каждой мембранной структуры, позволил повысить значение добротности лишь на 20% (до $Q=700$). Авторы подчеркнули, что основное ограничение на величину добротности накладывает не качество или внутренняя структура материала, а сложность изготовления nanoотверстий заданной геометрии.

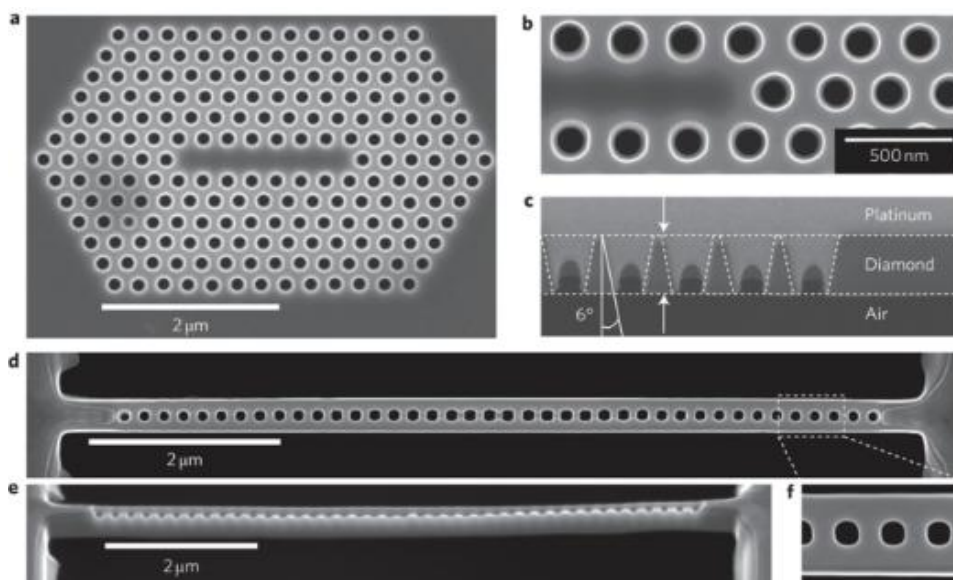


Рис. 8 Двумерные и одномерные оптические резонаторы, сформированные в тонкой (300 нм) монокристаллической алмазной мембране [6]. Диаметр отверстий 170 нм, шаг решетки – 275 нм.

Таким образом, в данной области на текущий момент неразрешенной является задача доступного изготовления алмазных мембран для экспериментального изучения закономерностей изменения добротности оптических резонаторов от геометрических параметров сформированных массивов отверстий.

Данная работа направлена на получение и изучение свойств тонких алмазных пленок с использованием различных методов стимуляции зародышеобразования и *in-situ* легирования кремнием, а также формирование из таких пленок алмазных мембран, оптимальных для использования в качестве (i) ослабителей вакуумного ультрафиолетового излучения в лазерах на свободных электронах, а также (ii) тонких мембран для формирования оптических резонаторов.

Глава 2. Использование полимерных прекурсоров

2.1. Оценка необходимой плотности нуклеации

Решение проблемы получения тонкого сплошного слоя заключается в повышении плотности нуклеации - среднего количества зародышей на единицу площади подложки. Как известно, алмаз является термодинамически стабильным материалом лишь в условиях высоких давлений и высоких температур. [85] В стандартных условиях (25 °С, 750 мм рт. ст.), как и в условиях CVD процесса (700-1000°С, 40-150 Торр) алмаз является лишь метастабильным материалом. Самозарождение алмаза в процессе осаждения из газовой фазы маловероятно из-за высокой поверхностной энергии алмазных граней. Основной эффект достигается за счет химического разрастания уже существующих зародышей-кристаллитов. Поэтому для роста поликристаллической алмазной пленки на кремнии необходима процедура «засева» - образование на неалмазной поверхности подложки центров нуклеации, в роли которых выступают обычно наночастицы алмаза, которые в ходе CVD-процесса разрастаются и образуют алмазную пленку. Без стимулирования (засева) плотность нуклеации на кремнии остается столь низкой, что сплошной пленки не образуется даже при больших толщинах выросшего алмазного слоя, превышающего сотни микрометров.

Из-за наличия неизбежного разброса в количестве частиц на единицу площади в разных участках засеваемой подложки, плотность нуклеации произведенного засева обычно указывается как некая оценка по порядку величины среднего количества частиц на квадратный сантиметр (например, 10^{10} см⁻²).

Оценим, какие минимальные значения плотности нуклеации нужны для получения сплошного слоя нужной толщины.

Допустим, что в получаемом засеве отсутствует неоднородность – зародыши располагаются в узлах квадратной сетки, а количество частиц лишь пропорционально уменьшает расстояние между частицами.

За начальный размер алмазной частицы берется диаметр 10 нм. При этом агломераты частиц (крупные скопления мелких частиц, образующие одну крупную) считаются за один зародыш.

За модель отдельного разрастающегося зародыша был взят шар с центром в плоскости подложки, что приблизительно соответствует наблюдаемым данным (см. Рис. 9). За толщину слоя брался радиус такого шара.

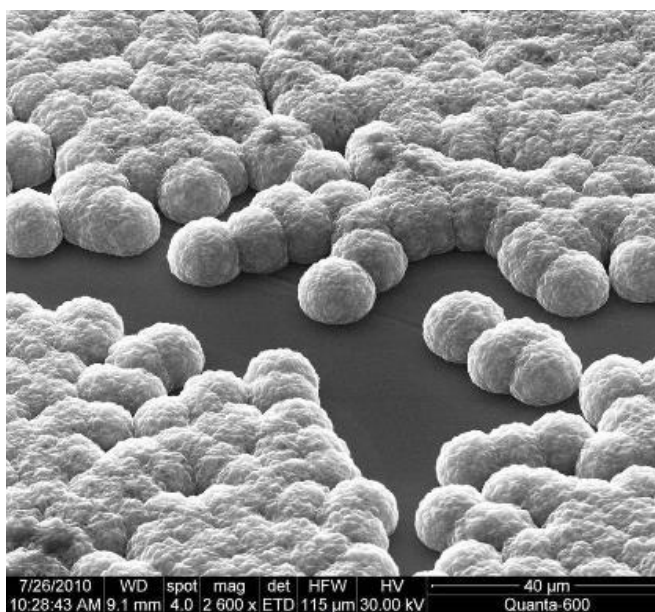


Рис. 9 Алмаз, синтезированный на кремнии. Участок с аномально низкой плотностью нуклеации.

Таким образом, при заданной плотности нуклеации сплошным можно считать слой, толщина которого равна:

$$h = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} - d$$

где

h – толщина пленки, нм;

a – сторона квадрата сетки, нм;

d – диаметр зародыша, нм.

В свою очередь,

$$a = n^{-\frac{1}{2}}$$

где

n – плотность нуклеации, нм⁻².

Таким образом:

$$h = \sqrt[3]{n} - 10$$

Зависимость толщины необходимого минимального сплошного алмазного слоя от плотности нуклеации $h(n)$ показана на Рис. 10.

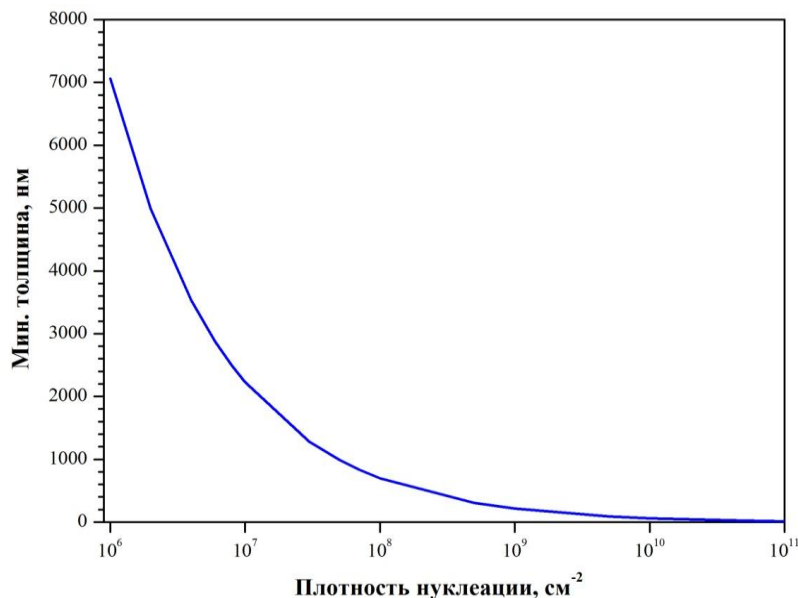


Рис. 10 График зависимости минимальной толщины сплошной пленки от плотности нуклеации засева.

Как мы видим, для получения пленок субмикронной толщины нужны значения плотности нуклеации больше 10^8 см^{-2} . Отметим также, что данная оценка дает значение минимальной пленки «0» для значения плотности нуклеации $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Это значение (в рамках данной модели) – максимальная плотность нуклеации для алмазных частиц 10 нм, при которой сама процедура равномерного нанесения частиц образует сплошной слой (с условием, что частицы не связаны с подложкой и могут сами лежать на других частицах).

Уточним график в интересующем нас субмикронном диапазоне (Рис. 11):

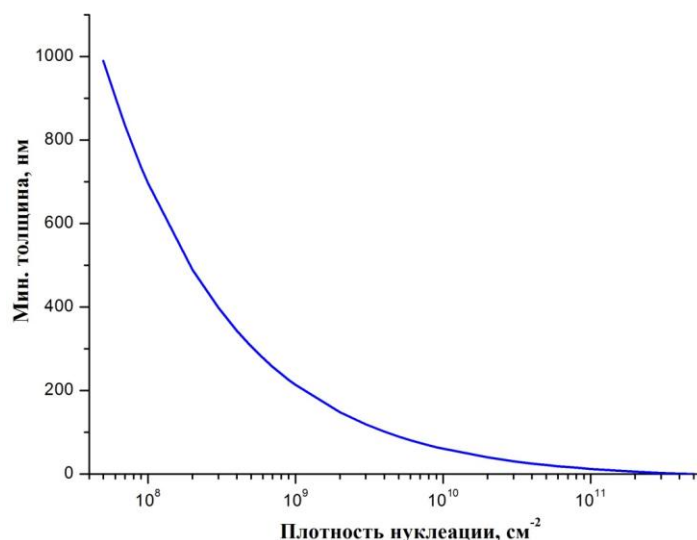


Рис. 11 График зависимости минимальной толщины сплошной пленки от плотности нуклеации засева для субмикронного размера слоев.

Таким образом, для получения пленок толщиной 100-300 нм плотность нуклеации должна составлять более 10^{10} см⁻². Реальные плотности нуклеации должны быть в несколько раз выше оценочных значений ввиду поправок на неравномерный засев и для получения более равномерной пленки.

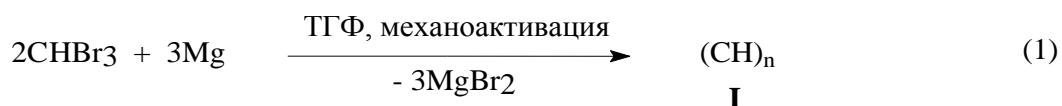
2.2. Получение полимеров ПНГК и ПГК

Идея использования полимерных прекурсоров упоминалась в обзоре литературы (см. п. 1.5.). Упрощенная схема процесса получения алмазных пленок из полимеров изображена на Рис. 12. Стоит добавить, что с помощью данного метода можно рассчитывать избежать главного недостатка порошковой технологии – образования агломератов из алмазных наночастиц и связанных с ними дефектов.



Рис. 12 Схема процесса получения алмазной пленки с использованием полимерных прекурсоров.

Синтез полимеров поли(гидрокарбина) (ПГК) и поли(нафталингидрокарбина) (ПНГК) проводился в лаборатории химии высоких давлений Химического факультета МГУ. Полимер ПГК был получен как классическим способом, с использованием соединений KNa, так и с использованием нового метода путем восстановительной конденсации три- и полигалоидалкилов при действии активных металлов с использованием механической активации. [86] Так, например, приемлемый (около 70%) выход и высокая чистота получаемого прекурсора могут быть достигнуты путем взаимодействия компонент системы бромформ – магний с использованием в качестве растворителя тетрагидрофурана (схема 1).



После выделения из реакционной смеси и предварительной очистки полимер I представляет собой светло-коричневый рентгеноаморфный порошок.

Строение полимера I было изучено с помощью ряда физико-химических методов. Так, в спектре ¹H ЯМР в области δ = 0 – 2.5 м.д. наблюдается широкая полоса (в ней сосредоточено около 90% интегральной интенсивности спектра), относящаяся к резонансу алифатической сетки полимера с пиками алкильных групп при 0.88, 1.26 и 1.75 м.д. Это близко параметрам спектра полимера, синтезируемого по реакции CHBr₃ и сплава NaK в ультразвуке (широкая полоса 0 – 3.0 м.д. с пиками 0.98, 1.25 и 1.59 м.д.). В спектре I также присутствуют слабая широкая полоса с максимумом при 3.76 м.д., по-видимому, относящаяся к примеси. В ИК – спектре полимера I присутствуют интенсивные полосы поглощения при 2929 и 2871 см⁻¹, относящиеся к C-H, а при 1056, и 919 см⁻¹ - к C-C колебаниям алифатического каркаса. Полосы средней интенсивности при 1440 и 1375 см⁻¹ можно отнести к колебаниям концевых алкильных групп, а полосы при 1635, 3374 и 3305 см⁻¹, можно отнести к сигналам примесей ненасыщенных

связей углерод-углерод. Элементный анализ I показывает широкий разброс значений и в целом заниженное содержание углерода в веществе. Это явление хорошо известно для поли(карбинов) и обычно его объясняют неполным сгоранием образца из-за частичного образования устойчивых к окислению форм углерода.

Таким образом, изучение физико-химических характеристик полученного по реакции 1 полимера I показывает, что они в целом близки характеристикам полимеров, получаемых другими методами.

Для синтеза полимера ПНГК была использована реакция (Рис. 13), в которой в качестве гомогенного конденсирующего агента используется нафталид натрия. Такой подход свободен от недостатков, свойственных гетерогенным реакциям и позволяет получать целевой продукт высокой чистоты с хорошим выходом.

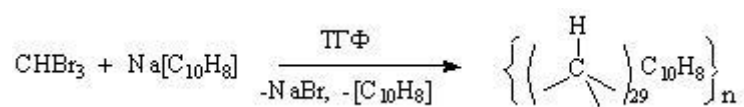


Рис. 13 Схема синтеза ПНГК

Полученный полимер ПНГК представлял собой светло-коричневый рентгеноаморфный порошок, хорошо растворимый в полярных органических растворителях. Данные элементного анализа полученного образца соответствуют брутто- формуле $\text{C}_{39}\text{H}_{36}$ (или $(\text{CH})_{29}\text{C}_{10}\text{H}_7$), что согласуется с данными ^1H -ЯМР (Рис. 14), а также с данными ИК – спектроскопии (Рис. 15) [86].

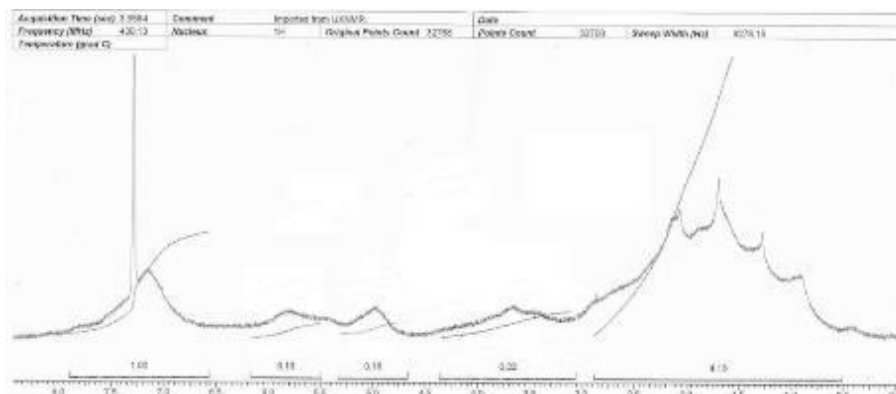


Рис. 14 ^1H -ЯМР спектр ПНГК (растворитель – CDCl_3).

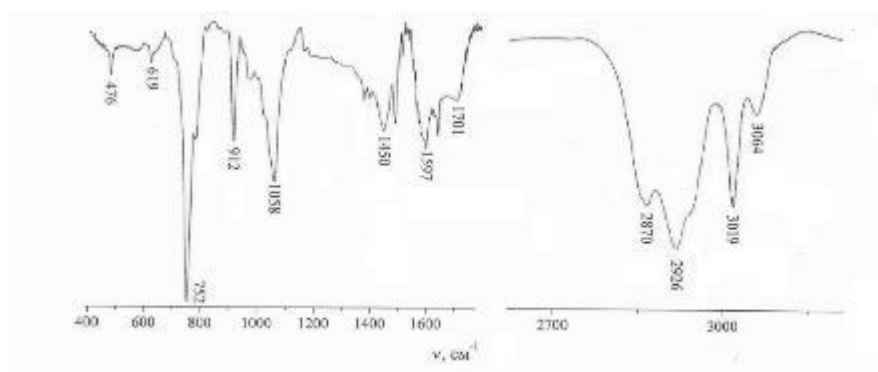


Рис. 15 ИК- спектр поглощения ПНГК.

Полимерный слой толщиной до 8 мкм наносили на очищенную от оксида в HF поверхность полированной пластины Si в виде раствора в смеси тетрагидрофурана (ТГФ) и диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима). На поверхности полимерных пленок при исследовании в растровом электронном микроскопе (РЭМ) отмечено образование ячеистого рельефа с размером ячеек порядка 10 мкм (Рис. 16).

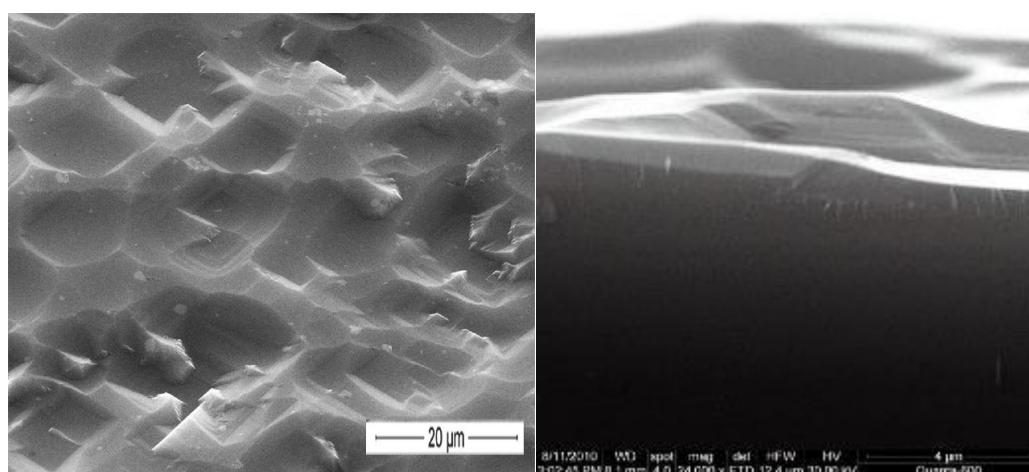
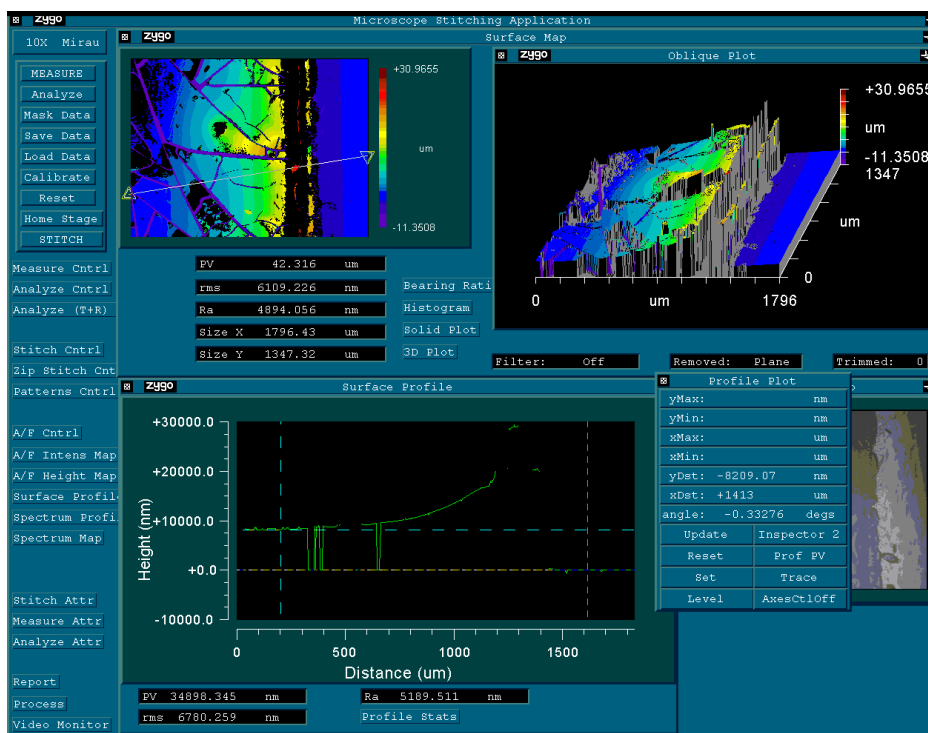
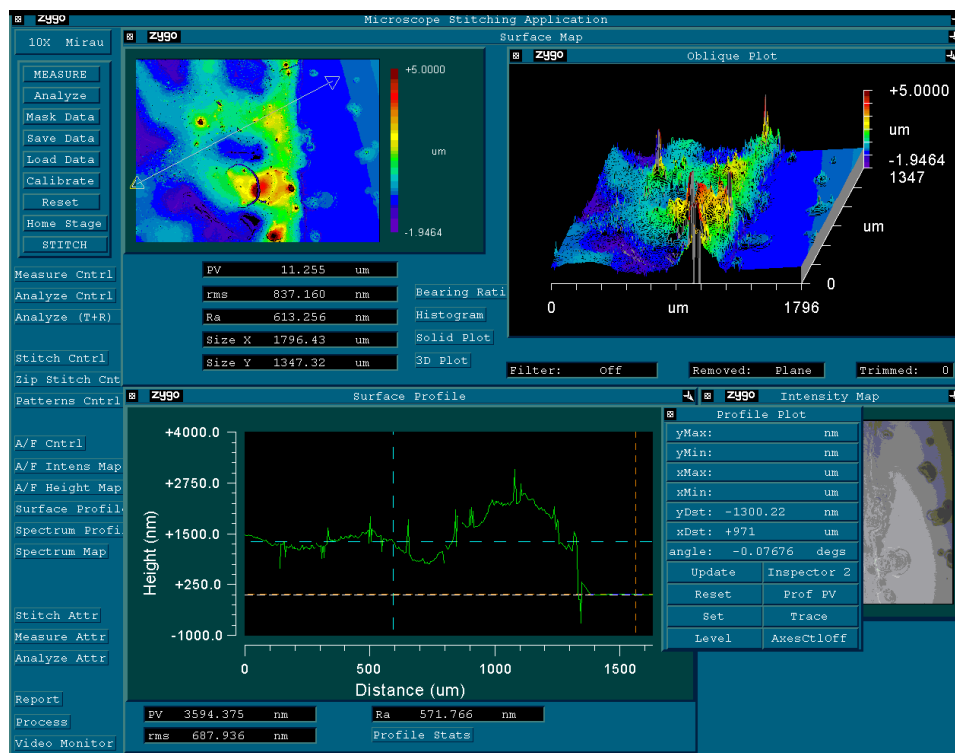


Рис. 16 Слой полимера ПНГК толщиной 10 мкм, нанесенный на подложку Si (изображение РЭМ до отжига).

После сушки образцы подвергали термообработке в атмосфере аргона, поднимая температуру в течение 2-х часов до 700°C для разложения полимера с образованием алмазных зародышей, а затем переносили в СВЧ реактор для осаждения алмаза из газовой фазы. В процессе отжига полимер значительно терял в объеме материала. На одну половину подложки кремния был нанесен скотч. Далее на подложку был нанесён слой полимера ПНГК, после чего скотч был удален. Таким образом, покрыта была только половина подложки. Высота «ступеньки», то есть толщина слоя полимера промерялась на оптическом профилометре – интерференционном микроскопе (Рис. 17а). Далее проводилась термическая обработка полимера (плавный нагрев до 700°C в течение 2-х часов), и толщина слоя была измерена вновь (Рис. 17б). Таким образом, выяснилось, что в процессе отжига полимер теряет значительную часть своей массы (толщина уменьшилась с 10 мкм до 1,5 мкм).



(a)



(б)

Рис. 17 Изображение интерференционного микроскопа резкой границы слоя ПНГК до (а) и после (б) термической обработки.

Также, в большинстве случаев, такой отжиг приводил к существенному растрескиванию слоя полимера (Рис. 18). Средняя ширина трещин составляла от 5 до 30 мкм, «островки» продуктов разложения полимера были размером в несколько сотен мкм (оба параметра случайным образом варьировались от образца к образцу).

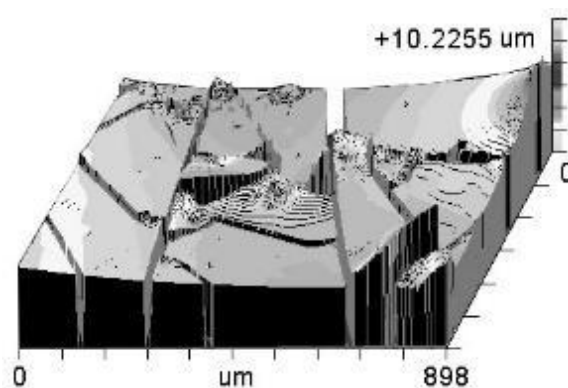


Рис. 18 Рельеф полимерного слоя ПНГК после отжига в аргоне (2 часа, 700°C). Изображение получено в интерференционном микроскопе ZYGO

NewView 5000 на площади 900×900 мкм².

При более длительном отжиге (плавный нагрев в аргоне до 700°C в течение 8 часов) эффект растрескивания усиливался: островки продуктов разложения полимера уменьшались в размере, а расстояние между ними увеличивалось.

Эксперименты по непосредственному синтезу алмаза проводились на плазмохимическом СВЧ-реакторе ARDIS-100, разработанном в ЦЕНИ ИОФ РАН совместно с ООО «Оптосистемы». [22] (Рис. 19).

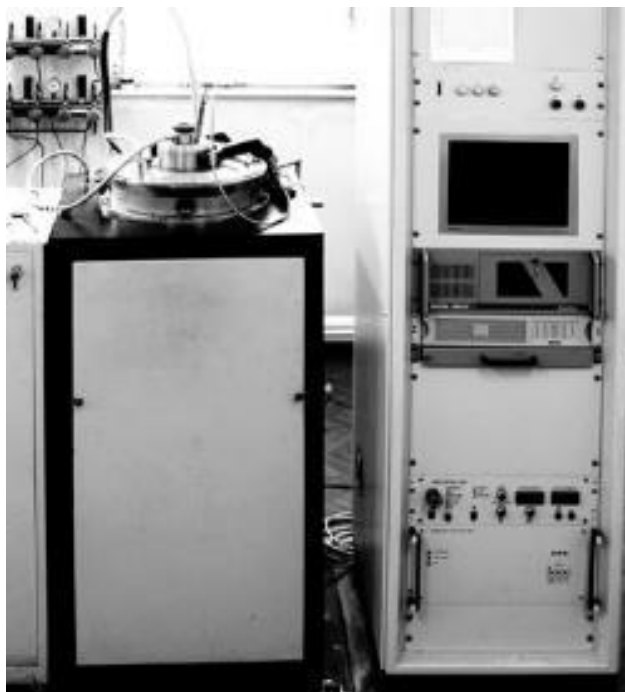


Рис. 19 СВЧ-реактор ARDIS-100.

Схема установки ARDIS-100

Установка состоит из трех основных, отдельно стоящих блоков (Рис. 20) – (1) вакуумной камеры из нержавеющей стали, источника СВЧ излучения (магнетрон) и волноводной линии для ввода излучения в камеру; (2) газо-вакуумного блока (контроль давления и расхода газов) и (3) стойки управления от компьютера, в которой находятся также источник питания магнетрона; (4) системы охлаждения.

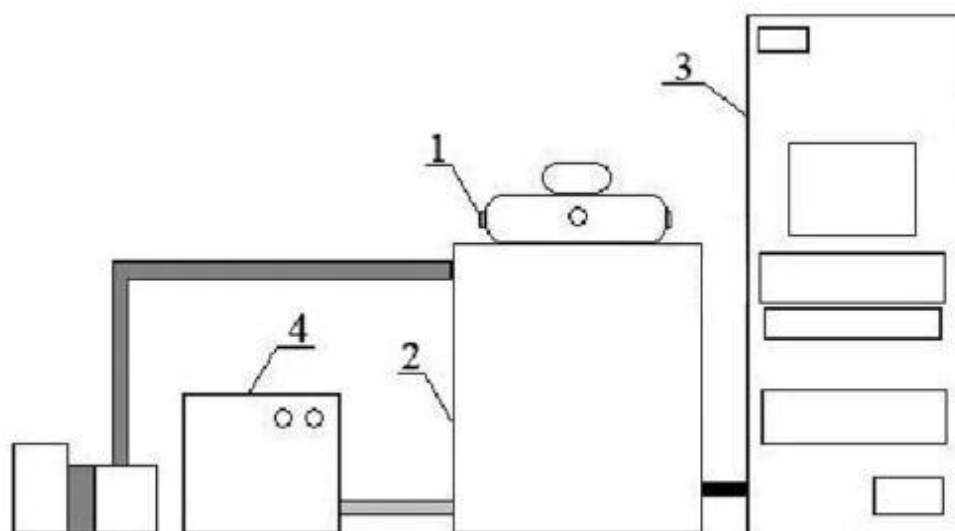


Рис. 20 Схема установки ARDIS-100.

Таблица 3 отображает основные параметры установки.

Таблица 3. Технические характеристики установки ARDIS-100.

Потребляемая мощность, кВт	20
Максимальная СВЧ-мощность,	5
Рабочая частота, ГГц	2,45
Рабочее давление, Торр	20-150
Температура подложки, °С	700-
Количество независимых газовых	4

Схема СВЧ-плазменного реактора показана на Рис. 21. СВЧ излучение мощностью до 5 кВт подается в камеру через коаксиальный волновод. В камере реализуется радиальная мода электромагнитного поля с максимумом интенсивности в центре, где размещается подложкодержатель, выполненный из молибдена или вольфрама, в который помещается подложка. Газовая смесь подается сверху, типичные расходы газа составляют 0,2 - 1 л/мин. Предусмотрена возможность подачи одновременно 4-х различных газов: водорода, метана, кислорода, а также аргона или азота. Установка управляется компьютером, процесс роста может поддерживаться в течение сотен

часов непрерывно. Для получения особо чистого алмаза используется водород чистотой 99,9999% и метан чистотой 99,99%.

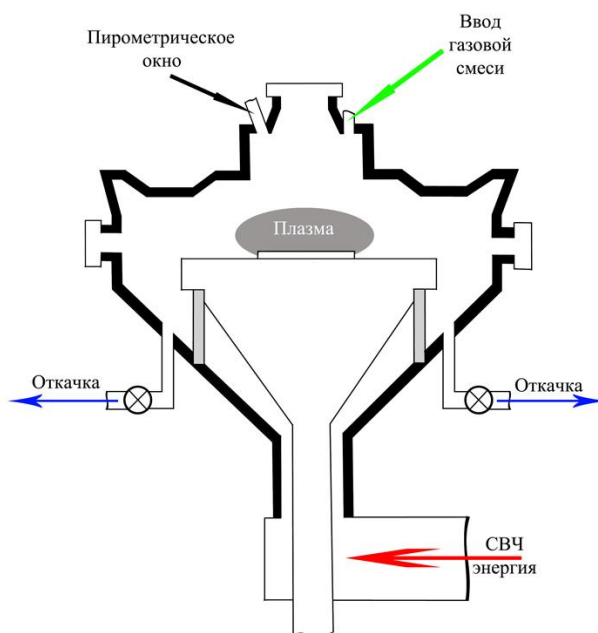


Рис. 21 Схема реактора установки ARDIS-100.

Процесс осаждения CVD-алмаза проводили при общем расходе газа 500 станд.см³/мин и давлении в камере 87 Торр. Концентрация метана в момент поджига плазмы составляла 15%, и постепенно (за время порядка 2 минут) доводилась до 4% с одновременным повышением мощности СВЧ излучения (до 2,35 кВт) и температуры подложки (до 850°C). Такой прием позволял сохранить зародышевые частицы от выгорания в плазме и значительно увеличил итоговую плотность нуклеации (число зародышей на единицу площади) до значений $\sim 10^9$ см⁻² и более. Время осаждения составляло от 30 минут до 2 часов. Скорость осаждения алмаза составляла 50-60 нм/мин.

2.3. Поли(нафталингидрокарбин)

В зависимости от условий зажигания плазмы для полимера ПНГК удавалось получать как островковые микрокристаллические алмазные пленки, так и сплошные пленки (Рис. 22) с размером ограниченных

кристаллитов около 2 мкм при толщине пленки 6-8 мкм (Рис. 23). Анализ полученных пленок методом РЭМ показал, что полимер ПНГК может обеспечить плотность нуклеации более 10^9 см⁻². Растрескивание полимерного покрытия при отжиге в аргоне может оставлять не заросшие CVD-алмазом участки подложки на месте трещин, где резко снижается локальная плотность нуклеации.

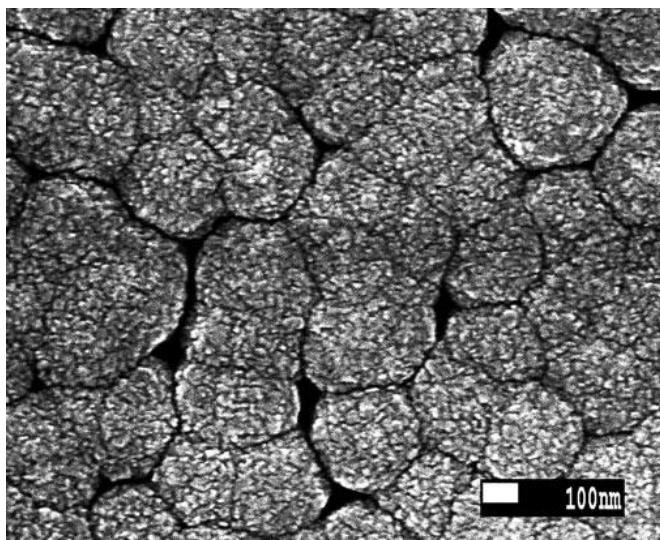


Рис. 22 Изображения РЭМ алмазных пленок, выращенных на подложке Si из полимерного прекурсора ПНГК. Толщина пленки менее 200 нм.

Плотность нуклеации на уровне 10^9 см⁻².

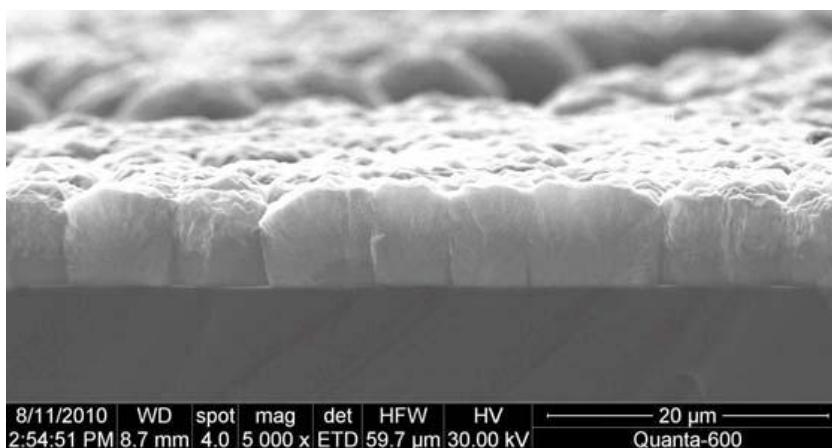


Рис. 23 Изображения СЭМ скола алмазной пленки толщиной 8 мкм, выращенной на полимерном прекурсоре ПНГК на подложке Si.

Как упоминалось ранее, для задачи выращивания мембран желательны не только высокая плотность нуклеации, но и высокая

равномерность засева и отсутствие агломератов частиц, которые в процессе CVD-синтеза образуют крайне нежелательные дефекты пленки – бугры высокодефектного алмаза (Рис. 24а). Особенностью метода засева с помощью полимерных прекурсоров является высокая степень равномерности распределения зародышей по образцу и практически полное отсутствие дефектов синтезируемого алмазного слоя (Рис. 24б).

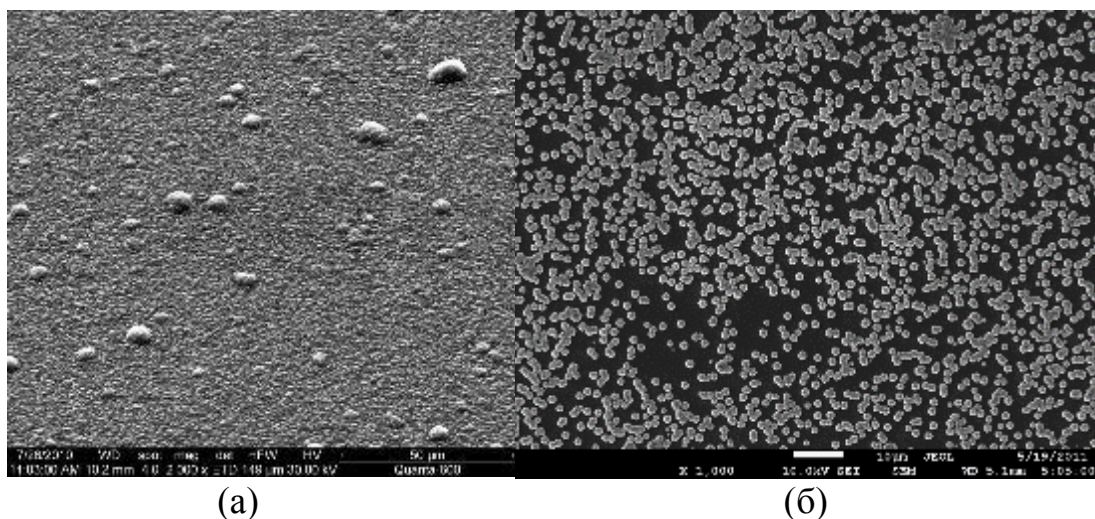


Рис. 24 Распределение центров нуклеации по образцу в случае засева: (а) порошком УДА в ацетоне, 15 мин обработки ультразвуком (рост в СВЧ плазме 2 часа); (б) полимером ПНГК, нагрев в аргоне до 700 °С в течение 2 часов, дополнительный отжиг на воздухе при 500 °С – 30 минут, рост в СВЧ-плазме 30 минут).

Особый интерес представляет начальная стадия осаждения алмаза из плазмы (первые несколько минут процесса роста), когда неалмазная компонента продуктов деструкции полимера травится в атомарном водороде, а зародыши (алмазные кластеры, наночастицы, их агрегаты) увеличиваются в размерах. Для полимера ПНГК была проведена серия экспериментов по осаждению алмаза в фиксированных условиях с изменением времени синтеза от 1 до 20 минут (Рис. 25).

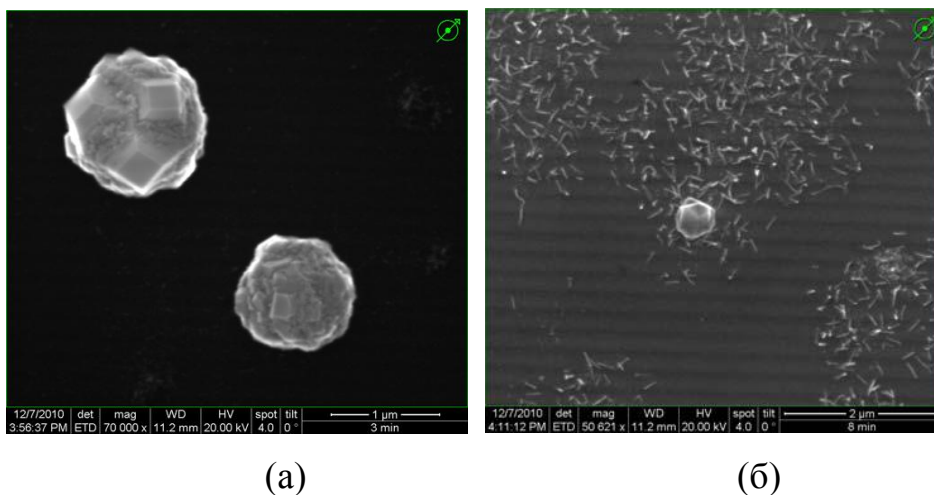


Рис. 25 Изображения РЭМ алмазных кристаллитов, выращенных в СВЧ плазме на прекурсоре ПНГК в течение 3 мин (а) и 8 мин (б).

Изучение осадков методом РЭМ (Рис. 26) показало, что уже через 1-3 минуты на поверхности образуются изолированные оgranенные кристаллиты алмаза размером $D_{obs}=200-400$ нм, т.е. значительно большими, нежели можно было бы ожидать при скорости роста 50 нм/мин ($D_{calc}=100-300$ нм). Можно предположить поэтому, что размер образовавшихся алмазных частиц (или их агрегатов) в термообработанном полимере составляет порядка 100-200 нм. При этом на поверхности подложки помимо отдельных алмазных частиц наблюдались нановолокна диаметром около 15 нм и длиной до 300 нм (Рис. 27).

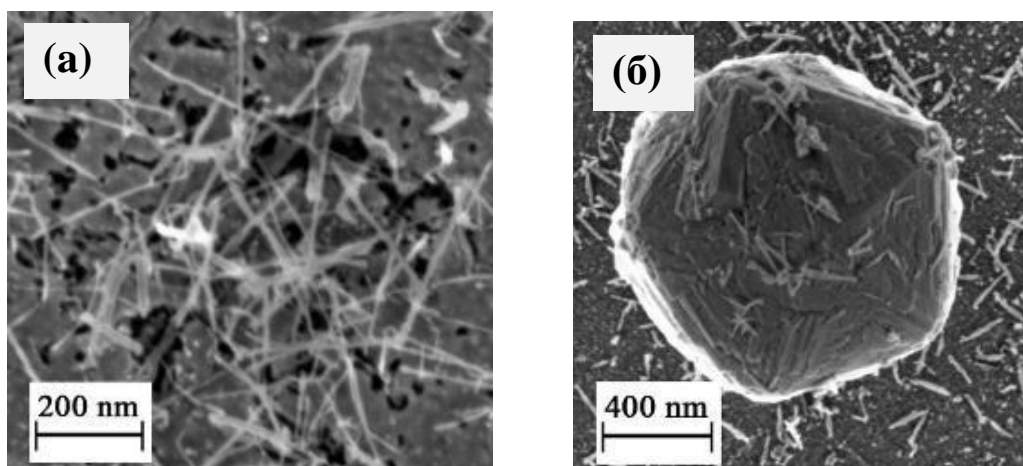


Рис. 26 Углеродные нановолокна (а) и кристаллит алмаза (б), сформированные в первые минуты после начала CVD-процесса.

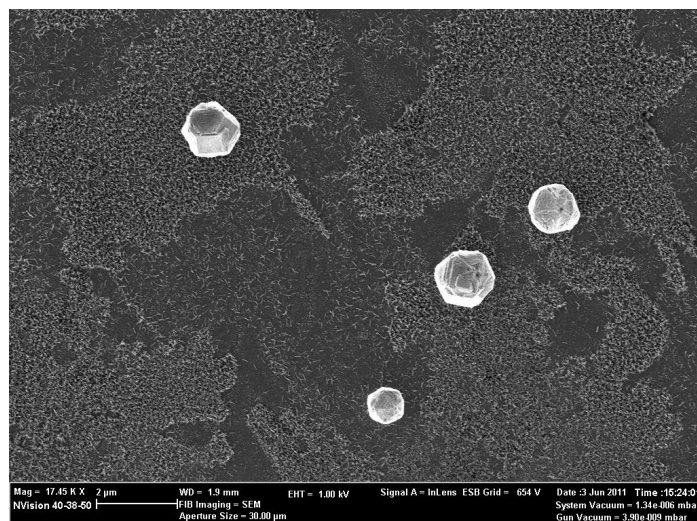


Рис. 27 Распределение алмазных частиц и углеродных нановолокон по подложке после CVD-синтеза.

Элементный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света указывают на то, что они состоят из графитоподобного углерода (по другой версии – карбина). Поскольку после отжига полимера, но до его экспозиции в плазме, наличия нановолокон обнаружено не было, можно предположить, что формирование нановолокон происходит в ходе дальнейшей деструкции остатков полимера в СВЧ плазме. Тем не менее, концентрация волокон снижается со временем CVD-процесса. Так, при малых временах синтеза (менее 5 минут) нановолокна покрывают всю подложку почти сплошным слоем. После 30 минут осаждения алмаза были обнаружены только немногочисленные отдельные нановолокна, а после 2 часов роста алмаза нановолокон обнаружено не было.

Анализ фазового состава образцов проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) на установке LABRAM HR (Horiba) с длиной волны возбуждающего излучения 488 нм и диаметром пятна Ar^+ лазера на образце около 1 мкм. Точность определения центральной линии пика КР составляла $0,3 \text{ см}^{-1}$. В

спектральном интервале $1150-1700\text{ см}^{-1}$ в спектре КР полимера ПНГК, прошедшего температурную обработку в аргоне, обнаруживаются два максимума: 1344 см^{-1} (D-пик) и 1602 см^{-1} (G-пик) (Рис. 28), характеризующие углеродные связи с sp^2 гибридизацией (нанокристаллический графит).

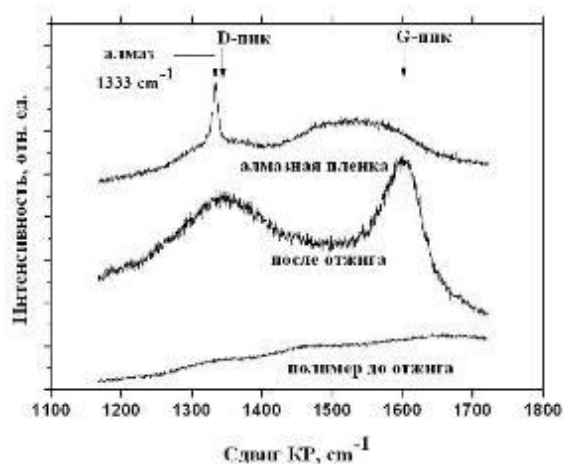


Рис. 28 Спектр КР полимерной пленки ПНГК до и после отжига, а также выращенной на ней алмазной пленки.

В спектре выращенной затем в CVD-процессе алмазной пленке появляется узкий пик на частоте 1333 см^{-1} , обусловленный алмазной кристаллической структурой. Обнаруживаются также примеси аморфного углерода (D и G пики) и транс-полиацетилена (широкая полоса вблизи 1530 см^{-1}). Графитовая компонента может быть связана с «замурованными» в пленке остатками продуктов деструкции полимера, в то время как транс-полиацетилен часто присутствует на границах зерен, и в особенности хорошо виден в спектрах КР нанокристаллических алмазных пленок [37].

В спектрах КР (Рис. 29) от нанотрубок (Рис. 26) обнаруживаются лишь две линии: 1354 см^{-1} (D-пик) и 1596 см^{-1} (G-пик), характеризующие углеродные связи с sp^2 гибридизацией (нанокристаллический графит).

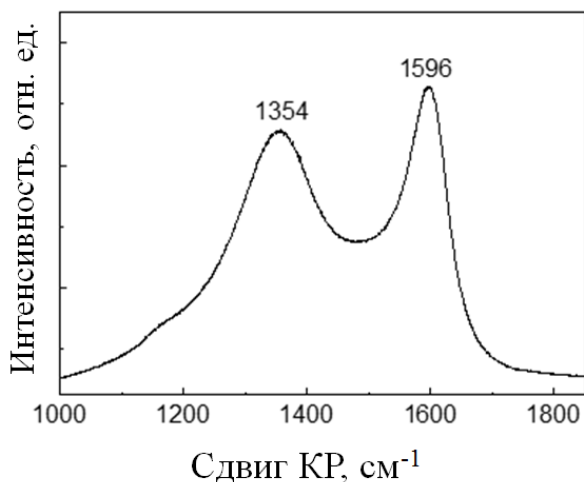


Рис. 29 Спектр КР от нанотрубок, выращенных в СВЧ плазме. Линии 1354 см^{-1} и 1596 см^{-1} принадлежат нанокристаллическому графиту.

2.4. Поли(гидрокарбин)

Для ПГК были получены лишь островковые алмазные пленки, что может свидетельствовать о меньшем количестве частиц алмаза при термолизе этого полимера по сравнению с ПНГК. Плотность нуклеации в разных частях подложки была сильно неоднородной и составляла от 10^6 до 10^8 см^{-2} . Этот факт пока не находит своего объяснения, поскольку, как упоминалось выше, ПГК по своему составу соответствует более эффективному прекурсор алмазной фазы, чем ПНГК. Для подтверждения этих данных, по-видимому, требуются дополнительные эксперименты с различными образцами ПГК.

Изображения поверхности и спектр КР для участка алмазной пленки, выращенной из полимера ПГК, приведены на Рис. 30. Кристаллиты размером около 2 мкм имеют, в основном, ориентацию (100). Спектр КР помимо узкой линии от алмазной структуры на 1333 см^{-1} , выявляет широкие полосы на 1340 и 1500 см^{-1} , от примеси аморфного (графитоподобного) углерода. Ввиду прозрачности алмазной пленки для лазерного излучения сигнал от неалмазной фазы может быть обусловлен не только включениями графита или

аморфного углерода, но и остатками sp^2 углерода на границе пленка-подложка.

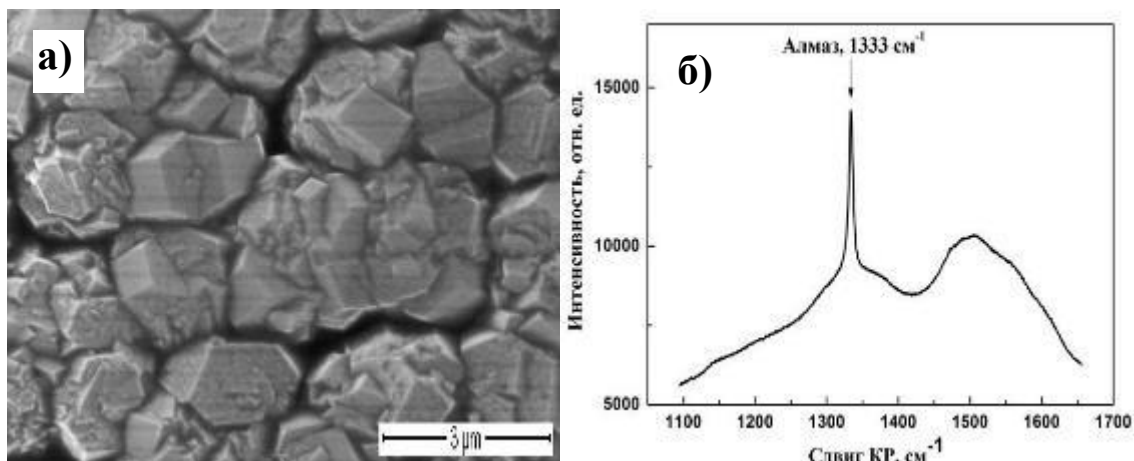


Рис. 30 Структура алмазной пленки, осажденной на полимерном прекурсоре ПГК (а) и ее спектр КР (б).

2.5. Сравнение полимеров

Для уточнения природы возникновения зародышей при использовании полимерного засева был проведен ряд экспериментов по сравнению полимеров ПНГК и ПГК с другими полимерами схожего состава. Так, например, было произведено сравнение с уровнем нуклеации, созданным слоем парафина.

В камеру СВЧ-реактора были помещены два образца:

1. подложка кремния с нанесенным слоем ПНГК и последующей температурной обработкой;
2. подложка кремния с нанесенным слоем парафина.

Условия роста составили: мощность СВЧ 2,4 кВт, 15% CH_4 в водороде на момент поджига плазмы с дальнейшим снижением до 4% в течение 2 минут, суммарный поток газов 500 ссст в минуту, температура образцов ≈ 850 °С. Время роста составляло 1 час. При этом плотность нуклеации на парафине была на несколько порядков ниже плотности нуклеации, созданной полимером ПНГК, и находилась на уровне плотности самонуклеации незасеянного полированного кремния

(Рис. 31). Проведение отжига (плавный нагрев до 700 °С в аргоне) для парафина не приводило к заметному увеличению плотности нуклеации.

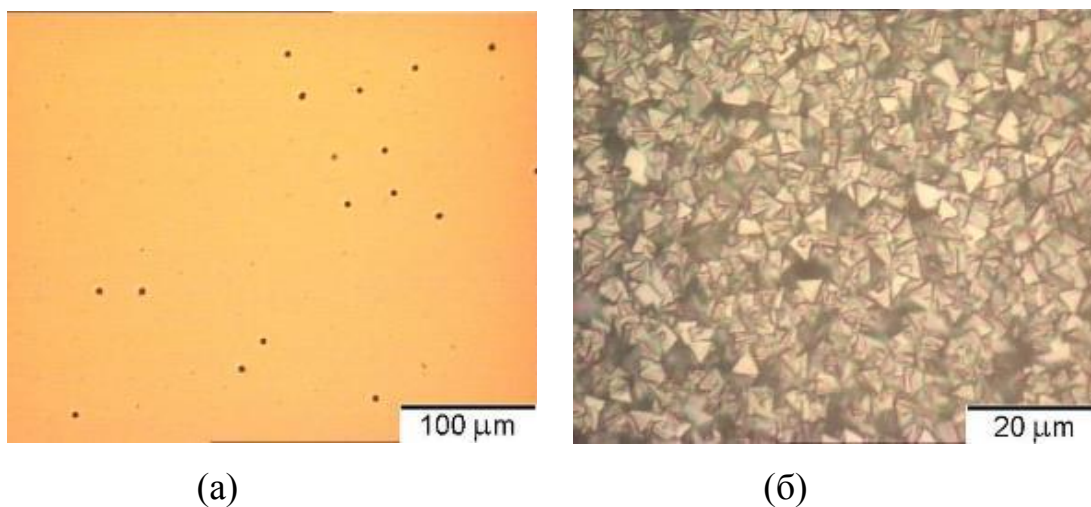


Рис. 31 Фотографии оптического микроскопа образцов после CVD-синтеза: (а) на слое парафина на кремнии (отдельные точки являются алмазными частицами с размером до 2 мкм), (б) на слое ПНГК на кремнии.

Другой распространенный полимер, полиэтилен, также не проявил признаков стимуляции зародышеобразования (Рис. 32).

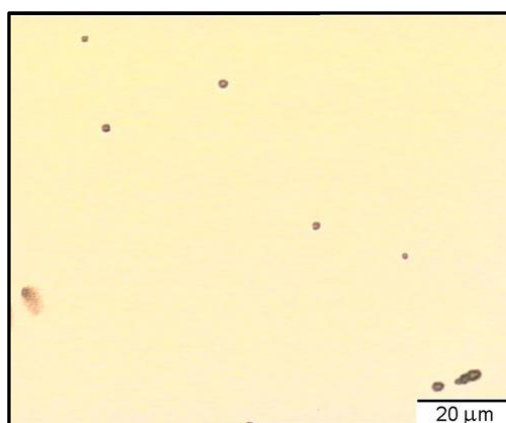


Рис. 32 Изображение в оптическом микроскопе поверхности подложки кремния с нанесенным слоем парафина после 1 часа CVD-синтеза в метан-водородной плазме (4% CH₄).

Нужно отметить, что в обоих случаях (в случае парафина и полиэтилена) полимер наносился в виде растекшейся капли. Дополнительным свидетельством того, что нанесение полимера не влияет на нуклеацию, является отсутствие видимых различий между

областью нанесения и не покрытой этими полимерами областью подложки.

Полимер ПНГК, в свою очередь, проявлял явное соответствие зоны высокой нуклеации зоне нанесения полимера (Рис. 33-Рис. 34)

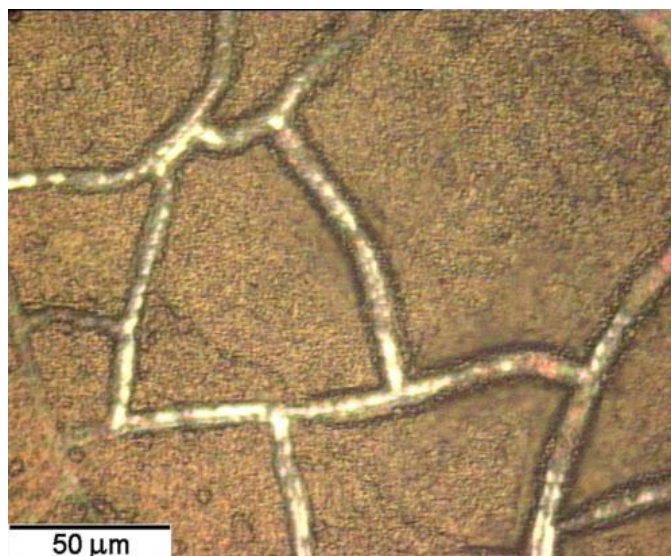


Рис. 33 Алмазная пленка, синтезированная с использованием толстого слоя полимера ПНГК (30 мкм). Толщина алмазной пленки 5 мкм. На изображении видны следы от трещин, образовавшихся в слое полимера в ходе температурной обработки.

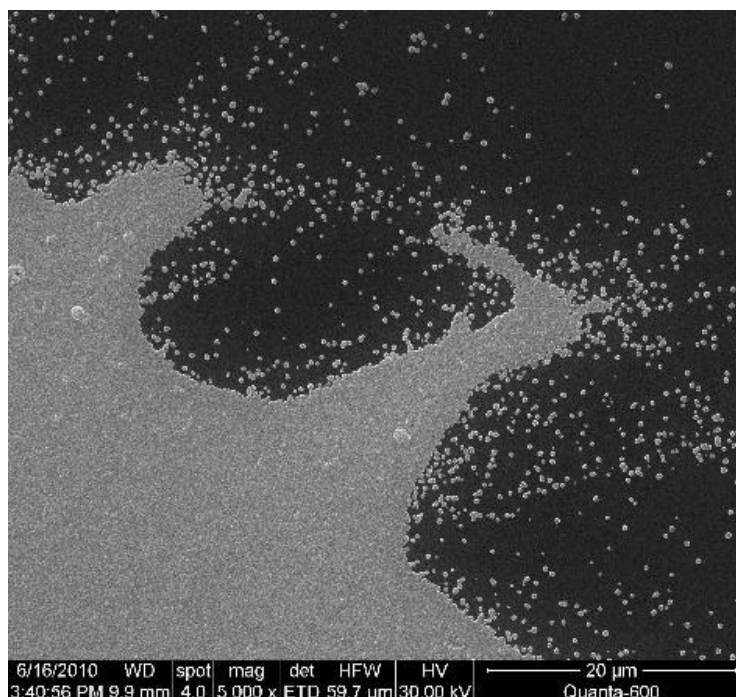


Рис. 34 Изображение РЭМ алмазной пленки, полученной на полимере ПНГК, на границе нанесения капли.

2.6. Дополнительный отжиг на воздухе

Известно, что при нагреве на воздухе при температуре ниже 600°C алмаз остается инертным, в то время как графитоподобный материал уже подвержен травлению, что позволяет осуществлять избирательное удаление графитовой компоненты. С этой целью после отжига ПНГК в аргоне проводили его дополнительный отжиг (травление) на воздухе при различных температурах (от 350 до 750°C). С ростом температуры окисления интенсивность линий D и G в спектрах КР от отжигаемого полимера убывает (Рис. 35), что указывает на удаление графитовой компоненты. После отжига при 500°C D- и G-пики в спектре вовсе исчезают. Линию 1332 см^{-1} от алмазных зародышей наблюдать не удастся даже в этом случае, по-видимому, ввиду малости их доли в продуктах деструкции.

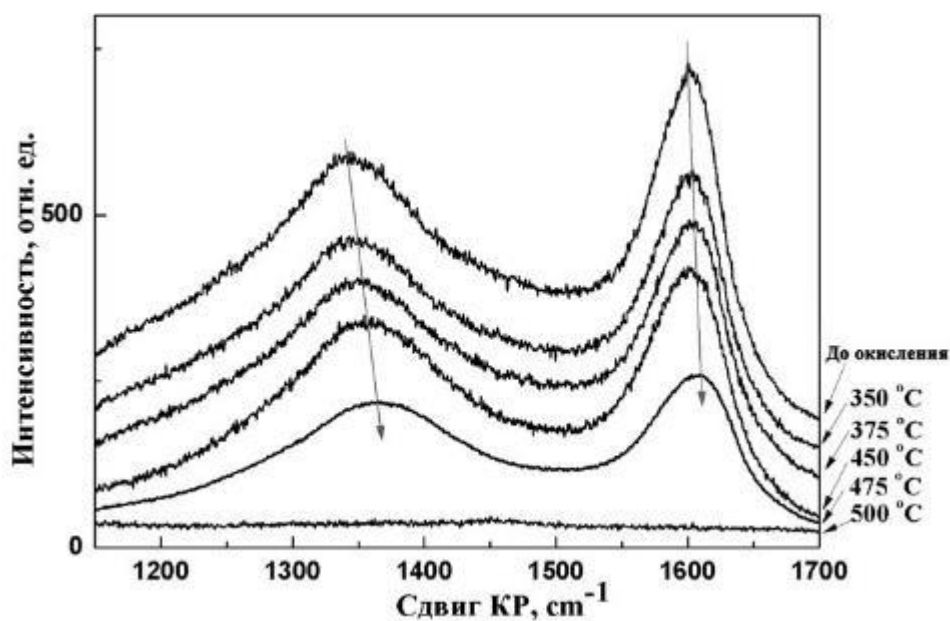


Рис. 35 Эволюция спектра КР полимерной пленки ПНГК после отжига в аргоне при 700°C в ходе дополнительного окисления на воздухе при различных температурах.

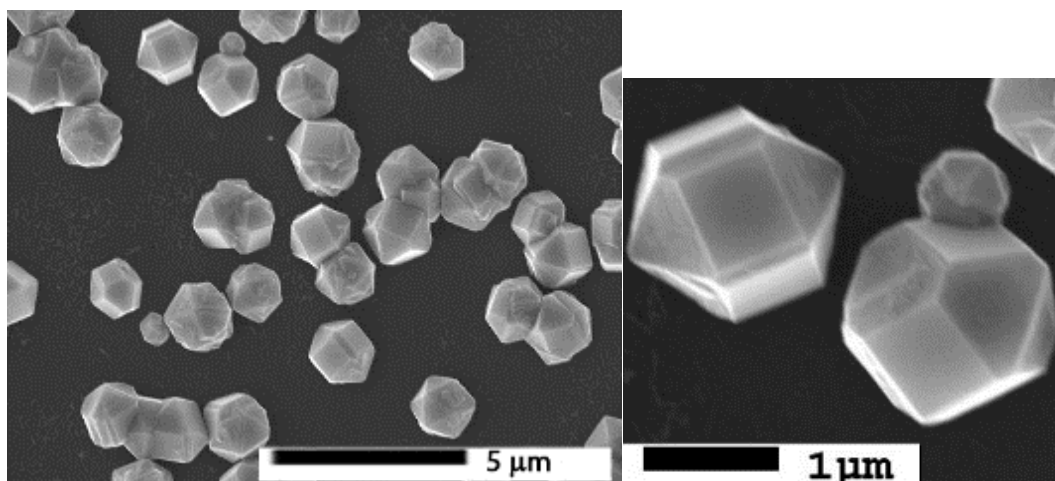


Рис. 36 Алмазные кристаллиты, выращенные в плазме на полимере ПНГК после отжига на воздухе при 500°C (время роста 30 минут).

Осаждение CVD-алмаза на окисленных образцах показало, что мягкий отжиг на воздухе (до ~450 °C) слегка повышал плотность нуклеации алмазной пленки, а при более высоких температурах окисления происходило постепенное ухудшение плотности нуклеации алмаза. На Рис. 36 показан пример островковой алмазной пленки с хорошо ограниченными кристаллитами, синтезированной на слое ПНГК, окисленном при 500°C. Тем не менее, даже после отжига при 750 °C полимер сохранял способность образовывать после CVD-роста отдельные алмазные частицы с плотностью нуклеации $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$. Заметим, что для порошка УДА критичной является температура в 430°C, при которой происходит полное выгорание алмазной фазы.

2.7. Введение полимера в нанопористые объекты

Так как посредником при нанесении предкерамических полимеров на подложку является жидкость с относительно малой вязкостью, то очевидным преимуществом данного метода перед другими методами засева (ультразвуковая обработка в суспензиях нанопорошков) заключается в возможности равномерно формировать центры зародышеобразования

алмазной фазы на рельефных и даже в пористых материалах, в том числе крайне хрупких.

Подобная проблема, например, возникает при синтезе инвертированного алмазного опала для различных применений в оптике [50].

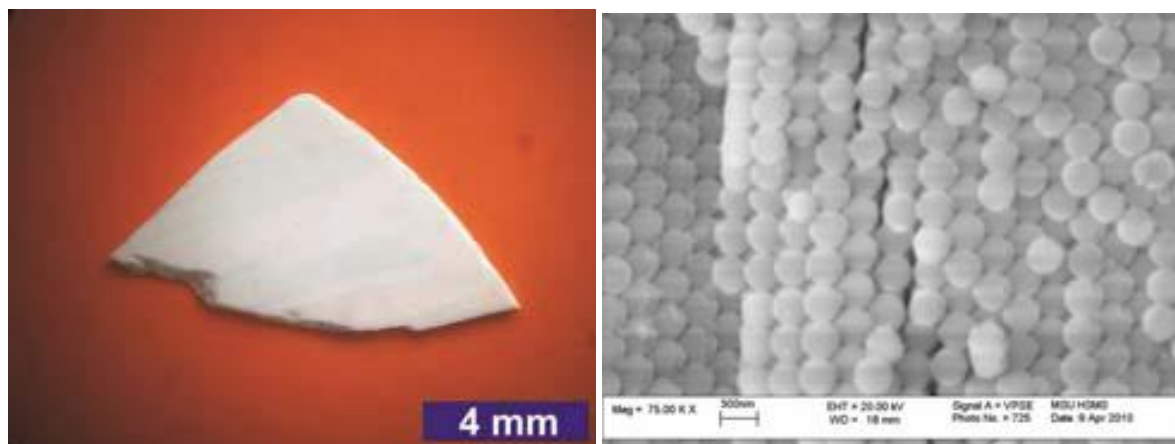


Рис. 37 Фотография образца опала (диаметр шаров 300 нм) и его изображение РЭМ.

Пористые опаловые структуры, использованные в качестве темплатов для заполнения алмазом, представляли собой упорядоченную 3-х мерную кубическую решетку из сфер SiO_2 диаметром 300 нм. Опал является примером фотонного кристалла, существующего также в природе. Опаловые темплаты являются сейчас чрезвычайно популярной подложкой для создания новых композитов или периодических структур путем введения нужного вещества в поры. Так, в опалах можно вырастить алмаз из газовой фазы и получить структуру обратного опала [51]. На первом этапе изучали возможность введения полимера ПНГК в пористый опал. Сначала темплат (диаметр шаров 300 нм, Рис. 37) был подвергнут температурной обработке до 150°C для удаления из пор адсорбированной воды. Далее он был помещен в раствор полимера на 24 часа, после чего высушен и обработан в аргоне плавным нагревом до 700°C . Для удаления образовавшейся sp^2 фазы образец был дополнительно отожжен на воздухе при температуре 500°C в течение 2 (Рис. 38).

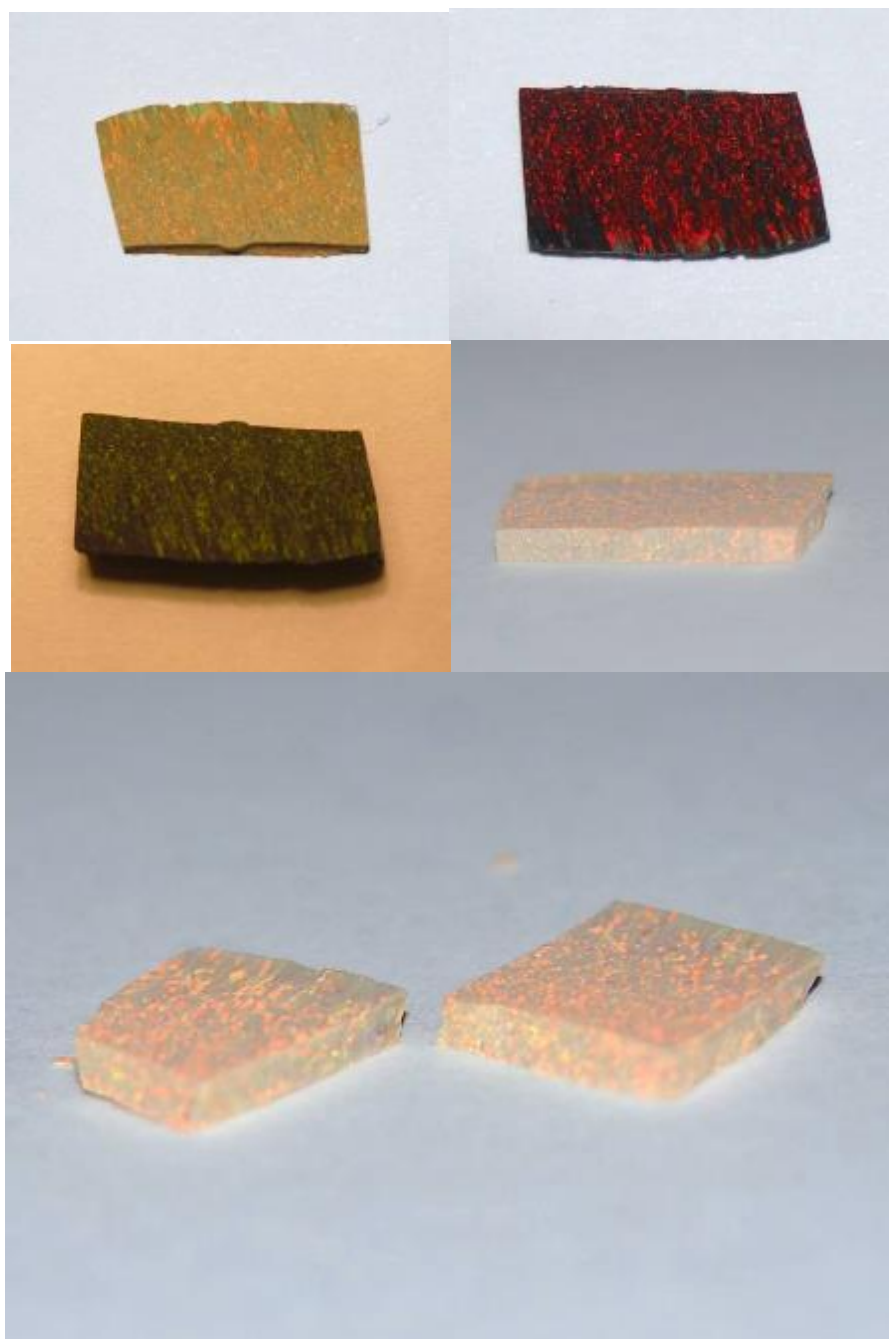


Рис. 38 (а) Опал после удаления воды из пор (б) Опал пропитанный полимером ПНГК (в) Опал с полимером после отжига в аргоне (г) Опал после дополнительного отжига на воздухе при 500 °С (д) скол, демонстрирующий сквозную пропитку образца полимером.

Далее проводили CVD-синтез алмаза в СВЧ плазме, предполагая, что наночастицы алмаза были сформированы в процессе отжига. Параметры CVD процесса: СВЧ мощность 1,85 кВт, давление 50 Торр, температура образца 1200 °С, газовая смесь 3% метана в водороде. Время роста – 13

часов. В результате роста на образце образовалась алмазная пленка толщиной ~36 мкм. После удаления (травления в плавиковой кислоте) исходной опаловой матрицы, была обнаружена структура обратного опала (Рис. 39).

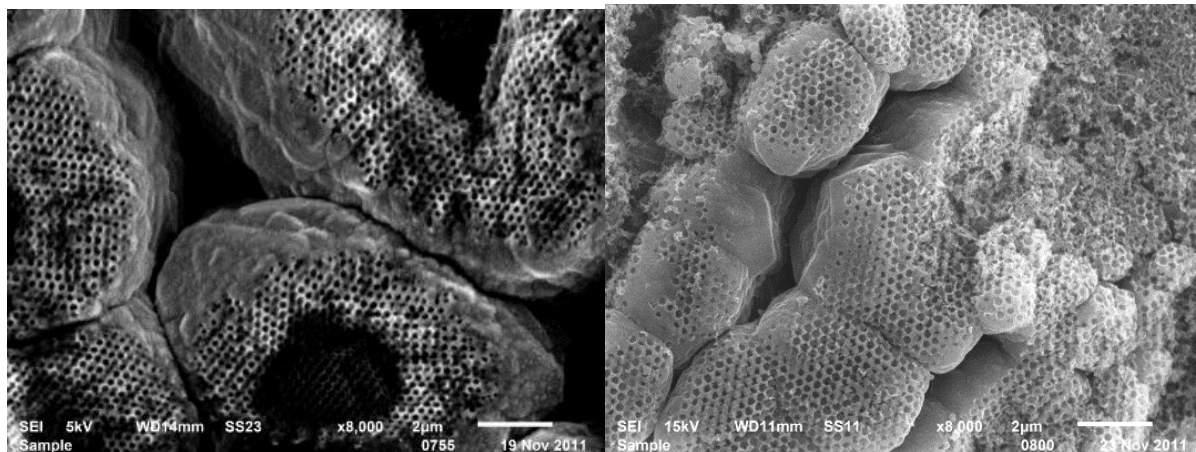


Рис. 39 Структура обратного опала, полученная с использованием полимерного прекурсора ПНГК.

2.8. Легирование алмаза кремнием с использованием полимера ПНГК-Si

Полимерные прекурсоры ряда поли(нафталигидрокарбина) состава $\{Si_{0,3}(CH)_{29}C_{10}H_8\}_n$, в которых гетероатомы Si распределены в углеродной полимерной цепи были синтезированы на Химическом факультете МГУ путем восстановительной соконденсации трибромметана с галогенопроизводными BBr_3 или $SiBr_4$ осуществляемой в ТГФ при действии ион-радикального комплекса натрий-нафтлина (Рис. 40).

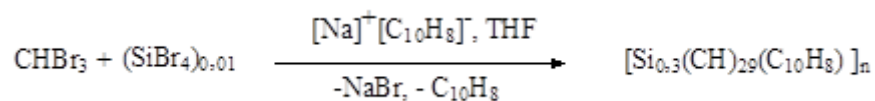


Рис. 40 Схема модификации полимера ПНГК гетероатомами Si.

Для демонстрации возможности легирования алмаза кремнием из полимеров, слои ПНГК и ПНГК-Si были нанесены на подложки меди и отожжены до 700 °С в атмосфере аргона (плавный нагрев в течение 2 часов).

Отметим, что подложки кремния нежелательны для решения поставленной задачи ввиду возможности получить недостоверные данные в результате влияния других механизмов встраивания кремния из подложки (в результате ее травления атомарным водородом плазмы) в алмазную фазу (см. п. 5.2. Осуществление внешнего легирования алмаза кремнием). Рост алмаза производился в СВЧ плазме в течение 15 минут. Синтез осуществлялся независимо для каждого образца, что исключало возможность попадания кремния из полимера ПНГК-Si на образец с полимером ПНГК. Итоговый размер частиц составлял не более 1000 нм.

Анализ фазового состава образцов проводился методами спектроскопии КР и фотолюминесценции (ФЛ) на установке LABRAM HR. Алмазное строение частиц подтверждается пиком на 520 нм (Рис. 41), который для длины волны 488 нм соответствует сдвигу КР 1332 см⁻¹. Линия 738 нм в спектре ФЛ соответствует свечению центров окраски кремний-вакансия (Si-V) в алмазе.

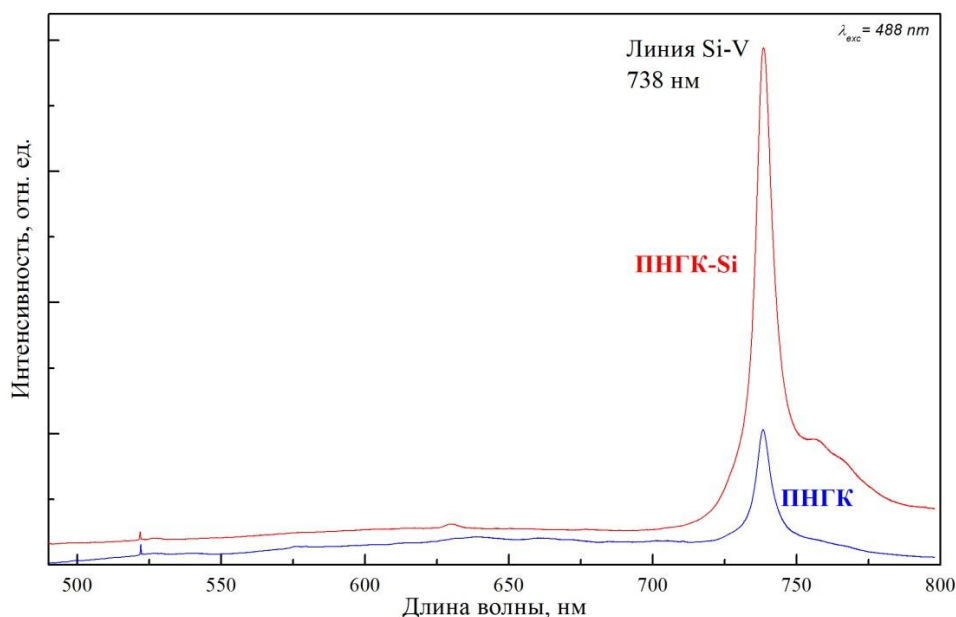


Рис. 41 Спектр ФЛ алмазных пленок, синтезированных на медной подложке с использованием полимеров ПНГК (синий) и ПНГК-Si (красный).

В спектре ФЛ частиц, полученных на основе кремний-содержащего полимера ПНГК-Si, имеется интенсивная линия на 738 нм, которая соответствует свечению центров окраски кремний-вакансия (Si-V) в алмазе.

Таким образом, произошло легирование алмаза при котором источником Si явился сам полимер. Легирование могло идти двумя путями: (а) встраивание Si в алмазные зародыши на стадии отжига прекурсора, и (б) через травление полимера и Si плазмой. Важно, что кристаллиты CVD алмаза, полученные на полимере ПНГК (т.е. не содержащего Si) демонстрировали в спектрах ФЛ лишь слабую линию Si-V, наличие которой, по-видимому, вызвано попаданием в плазму остаточного кремния со стенок камеры.

Выводы по главе 2.

- Для создания тонкого сплошного алмазного слоя необходима высокая плотность нуклеации. В случае равномерного распределения зародышей по подложке сплошная пленка толщиной 1 мкм требует плотность нуклеации не менее 10^8 см^{-2} . Для создания сплошного алмазного слоя толщиной 200 нм плотность нуклеации должна составлять более 10^9 см^{-2} .

- Полимеры ПГК и ПНГК в процессе температурной обработки образуют слой прекурсора алмаза, служащие центрами нуклеации для последующего CVD-синтеза. Отсутствие алмазного пика в спектре КР полимера, подвергнутого нагреву в инертном газе (аргоне), по-видимому, связано с малым размером алмазных частиц и относительно большим количеством графитоподобной фазы в отожженном материале.

- Осаждение CVD алмаза на углеродных материалах (композитах) со сложным фазовым составом, в которых есть основание ожидать присутствие микрокристаллитов алмаза, и особенно, наночастиц алмаза, может применяться как одно из средств обнаружения и выделения таких частиц-зародышей путем эпитаксиального наращивания алмаза из газовой фазы.

- Полимерные прекурсоры могут быть использованы для создания центров нуклеации для последующего синтеза алмаза из газовой фазы.

Представляется, что особенно эффективным может быть применение таких предкерамических полимеров при введении их в нанопористые материалы, (опалы, цеолиты, и др.) с последующей деструкцией для формирования алмазных частиц в объеме. Стимулирование зародышеобразования («засев») с использованием предкерамических прекурсоров способно обеспечить плотность нуклеации до 10^9 см^{-2} . Использование метода центрифугирования (нанесение капли на вращающуюся подложку) позволяет получить равномерный засев по поверхности подложки. Сочетание этих двух качеств позволяет синтезировать сплошные алмазные пленки с минимальной толщиной 1 мкм.

- Использование полимера ПНГК-Si позволяет синтезировать алмазные частицы, легированные кремнием, на некремниевых подложках. Наличие примесного кремния установлено по интенсивному свечению Si-V линии в спектре ФЛ.

Глава 3. Использование порошков дробленого алмаза.

3.1. Принцип получения алмазных мембран

Исходными подложками для получения алмазных мембран являлись пластины кремния размерами 19 x 19 x 0,5 мм³, полированные с двух сторон.

Важный шаг в получении алмазных мембран состоял в создании алмазной маски на обратной стороне кремниевой подложки (противоположной стороне с алмазной пленкой, которая и послужит в дальнейшем основой для алмазной мембраны). Впервые алмазная маска для получения мембран была использована С.М. Пименовым (ИОФ РАН) еще в 90-е годы. Такая маска позволила бы произвести стравливание кремния локально, то есть исключительно в тех местах образца, которые не были бы закрыты алмазом. Универсальность метода состоит в том, что он подходит для любого метода удаления кремния, безопасного для алмаза, так как алмаз сам по себе является как рабочим, так и защитным компонентом. Такой метод возможно распространить и на другие типы подложек, способ удаления которых не приводит к разрушению или деградации алмазного слоя.

Рассматриваемый метод получения алмазных мембран на кремнии предполагает их поликристаллическое строение. Такой материал состоит из относительно крупных (от десятков нанометров до сотен микрон, в зависимости от толщины) алмазных зерен и межзеренного пространства, заполненного, как правило, sp² фазой. Прочность такого материала мала относительно монокристаллического алмаза. Тонкие мембраны из поликристаллического алмаза особо чувствительны к механическим воздействиям и легко могут быть разрушены при механическом воздействии. Как прочностные, так и оптические свойства мембран требуют сплошного строения исходного «рабочего» алмазного слоя (т.е. отсутствие участков не закрытой алмазом подложки), максимальной его равномерности и низкой шероховатости.

В результате, проблема создания тонкой алмазной мембраны сводится к решению двух независимых задач: создание тонкого сплошного алмазного слоя

(микро- или нанокристаллического) и создание окна на обратной стороне подложки защитной алмазной маски, дающими локальный доступ травителю к кремниевой подложке.

3.2. Выбор порошка и засевной жидкости

В Главе 2 были изучены методы получения прекурсора алмаза с использованием полимеров ПГК и ПНГК. Достигнутая локальная плотность нуклеации является удовлетворительной для синтеза пленок толщиной от 200 нм и более, однако образование трещин в процессе сушки полимера и при его дальнейшем термическом разложении являлось критическим фактором при изготовлении мембран, приводя к их фрагментации. Таким образом, для получения алмазных пленок, описанных в главах 3-5 применялся метод засева подложек ультразвуковой обработкой суспензий порошков наноалмаза.

Порошки представляли собой раздробленные частицы алмаза, полученного методом НРНТ. Измельченные частицы проходили процедуру сепарирования по размеру. В работе были опробованы порошки MD200, MD100, MD50, MD20, MD10 со средним размером алмазных частиц 200, 100, 50, 20 и 10 нм соответственно. Порошки предоставлены Tomei Diamond Inc, Япония. Наибольший интерес представляли порошки с минимальным размером частиц. Крупные частицы имели меньшую склонность к образованию агломератов и давали большую равномерность нанесения засева, однако размер частиц напрямую влияет на максимально возможную плотность нуклеации (см. гл. 2.1.). В свою очередь, порошок MD10 слабо растворялся как в ИПС, так и в ацетоне. Он имел хорошую растворимость в воде и диметилсульфоксиде (ДМСО), однако сушка такой суспензии занимала относительно большое время (несколько минут), что негативно сказывалось на засеве в результате ре-агломерации разбитых в ультразвуке частиц и неравномерном высыхании капель суспензии. Оптимальным выбором стал порошок MD20 (размер частиц 20 нм).

Помимо используемого порошка, важными параметрами суспензии являются тип используемой засевной жидкости и концентрация алмазного порошка в суспензии.

Типичными засевными жидкостями являются ацетон, изопропиловый спирт, ДМСО, этиловый спирт, вода. Предварительные опыты показали, что для получения максимальной плотности нуклеации алмаза на кремнии с использованием порошков дробленого алмаза MD20 предпочтительной засевной жидкостью из перечисленных является ИПС. Отметим, что для других типов порошков оптимальной может оказаться иная засевная жидкость.

Концентрация алмазного порошка в засеве должна быть достаточной для обеспечения необходимого количества алмазной фазы в суспензии, однако излишнее её увеличение приводит к образованию многочисленных агломератов, создающих микродефекты в синтезируемой пленке. Такое образование можно связать с недостаточной мощностью ультразвуковой обработки и ре-агломерацией в процессе высыхания суспензии. Экспериментально было найдено, что оптимальная концентрация порошка MD20, которая позволяла получать сплошные пленки с минимальной толщиной 100 нм, но при этом не давала сильных дефектов от наличия большого количества агломератов, находилась в диапазоне $0,4 \div 1$ мг/мл.

3.3. Метод нанесения скотча

Как упоминалось ранее, сплошная алмазная пленка образуется лишь на участках, на которых была произведена стимуляция зародышеобразования. Если такую стимуляцию проводить локально или научиться локально влиять на произведенный засев, то после CVD-процесса образуется неоднородная алмазная пленка, имеющая различные особенности вплоть до отсутствия пленки на определенном участке.

Одним из методов получения алмазной маски с окном большого размера (несколько миллиметров) является закрытие участка кремниевой подложки на время процедуры засева. Схема метода приведена на Рис. 42.

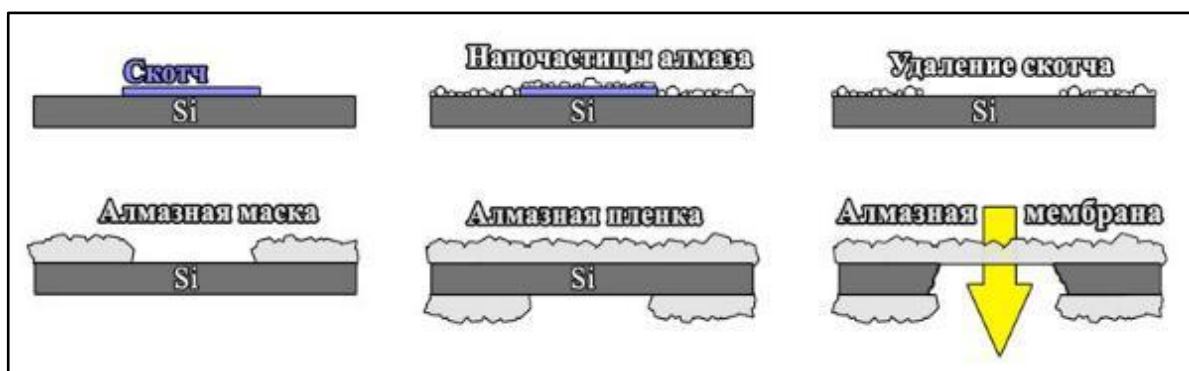


Рис. 42 Схема получения алмазной мембраны методом нанесения скотча (геометрические пропорции не соблюдены).

Одна из сторон кремниевой пластины частично закрывается скотчем, после чего в CVD-процессе образуется неоднородная алмазная пленка (маска). Далее на другую сторону кремниевой подложки осаждается алмазная пленка требуемых толщины и качества (этап повторного засева на схеме пропущен). Финальным этапом получения алмазной мембраны является локальное травление кремния через не покрытые алмазом участки подложки.

Ультразвуковая обработка – необходимый этап процесса засева. Несмотря на то, что размер отдельных алмазных частиц в современных порошках обычно составляет несколько нанометров, средний размер частиц в суспензии без дополнительной обработки составляет от сотен нанометров до нескольких микрон (в зависимости от используемой жидкости, концентрации порошка и других факторов) в результате процесса агломерации. Ультразвуковая обработка позволяет «разбивать» комки наночастиц, что способствует более равномерному и плотному засеву.

Одним из сложных моментов в процессе получения алмазных мембран методом нанесения скотча является воздействие засевной жидкости (обычно – органического растворителя) на клеящее вещество скотча. Так, например, попытки использовать неполированный кремний, имеющий шероховатость поверхности порядка десятков микрон, приводили к быстрому (несколько секунд) отделению скотча до изъятия из суспензии. Это связано с тем, что засевная жидкость довольно быстро по микроканалам подложки проникает под

поверхность скотча, растворяя клеящее вещество одновременно по всей площади. Таким образом, полировка подложки кремния для нанесения скотча является одним из главных требований для успешного применения данного метода. При этом засевная жидкость медленно растворяет клеящее вещество вдоль границы скотча. Этот процесс серьезно ограничивает время возможного нахождения подложки с нанесенным скотчем в засевной жидкости. Полное отделение скотча от полированной подложки кремния происходило за 8-10 минут, однако и при гораздо меньших временах обработки наблюдались заметные подтравы под поверхность скотча, что крайне негативно сказывалось на качестве наносимой в дальнейшем маски и вносило серьезные дефекты в геометрию полученной алмазной мембраны.

Таким образом, засев масочной стороны подложки нужно производить с минимальным временем нахождения подложки с нанесенным скотчем в засевной жидкости. При этом необходимо, чтобы на момент засева все или большинство алмазных агломератов были разбиты ультразвуком. Используемый нами метод состоял в следующем:

1. Суспензия алмазного порошка MD20 в ИПС в течение 15 минут обрабатывалась ультразвуком для разбивания агломератов алмазных наночастиц;
2. В суспензию без отключения ультразвука на 3 секунды помещалась подложка с нанесенным скотчем;
3. Подложка вынималась из суспензии и высушивалась струей воздуха за время 2-4 секунды.

Следует отметить, что при временах ультразвуковой обработки подложки в суспензии более 10 секунд приводило к заметным подтравам под поверхность скотча. К заметным подтравам также приводит сушка на воздухе без использования воздушной струи – среднее время засыхания «капли» ИПС, покрывающей поверхность 19x19 мм при нормальных условиях составляет более минуты, что является достаточным для реакции взаимодействия ИПС с клеящим веществом скотча.

Также, использование в качестве засевной жидкости воды (или других слабых растворителей) малоэффективно ввиду слабой способности к химическому разделению агломерировавшихся алмазных наночастиц даже при стимулировании мощным ультразвуком. Работа с другим популярным для засева подложек наночастицами растворителем, ацетоном, крайне затруднялись его сильной растворяющей способностью. К примеру, первые попытки засева в суспензиях на его основе приводили к растворению за 5-10 минут не только клеящего вещества, но и непосредственно самого скотча.

Удаление скотча производилось иголкой без воздействия на засеянную зону, и далее на подложку наносили алмазную пленку в СВЧ плазме.

3.4 Синтез алмазных пленок.

Эксперименты по синтезу алмазных пленок проводились на плазмохимическом СВЧ-реакторе ARDIS-100 (см. п. 2.2.). Как уже упоминалось ранее, CVD-процесс основан на разложении в плазме смеси носителя углерода (метана) с водородом и последующем осаждении алмаза в результате химической реакции на нагретой подложке. Важную роль играет атомарный водород, избирательно травящий графитовую фазу. Рост алмаза не является эпитаксиальным, зарождение кристаллов происходит на заранее привнесенных на подложку центрах нуклеации, например алмазных наночастицах.

Одним из главных параметров синтеза алмаза методом CVD является соотношение метана к водороду в газовой смеси. Так, метан является «поставщиком» атомов углерода для синтезируемого алмаза, в то время как активированный атомарный водород стравливает нежелательную графитовую фазу.

Получение чистого алмаза электронного и оптического качества с малым относительным количеством дефектов и графитовых примесей в межзеренном пространстве требует довольно низкого соотношения CH_4/H_2 (0,5% - 4%) с сопутствующим уменьшением скоростей роста до долей микрона в час. Повышение доли метана ускоряет процесс синтеза, однако увеличение

структурных дефектов и примесей графита может кардинально поменять структуру получаемых слоев. [87]

3.5 Изучение спектров оптической эмиссии CH_4/H_2 плазмы

Одним из методов изучения и контроля состава активированной газовой смеси (плазмы) является метод оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС).

Эксперимент состоял в измерении интенсивности свечения линий водорода H_β (486 нм) и радикалов C_2 (516 нм) в процессе плазмохимического синтеза алмаза в СВЧ реакторе ARDIS-100 (спектрометр Ocean Optics HR4000, 400-700 нм) при различной доле метана в подаваемой газовой смеси (0-30 %). Роль радикалов C_2 в росте алмаза еще до конца не изучена. С одной стороны, данный радикал является ключевым при росте нанокристаллических пленок в смесях «аргон-метан-водород» [88-89], с другой стороны в работах [90-91] сообщается, что с увеличением концентрации C_2 радикалов в метан-водородной плазме происходит снижение качества синтезируемого алмаза: повышается количество дефектов и доля графита в полученном материале. К сожалению, измерение интенсивности еще одной важной линии метан-водородной плазмы для синтеза алмаза, линии C-H (314 нм), не было возможным ввиду спектрального ограничения прибора.

Режим плазмы:

- Мощность СВЧ 2,75 кВт
- Давление в камере 76 Торр (0,1 атм.)
- Суммарный поток газа 0,5 л в минуту

Сигнал ОЭС снимался через кварцевое окно камеры при помощи оптоволоконна в области плазмы непосредственно над подложкой (3-6 мм). В ходе эксперимента варьировалось лишь процентное соотношение подаваемых газов, в то время как мощность СВЧ излучения, давление в камере и суммарный поток газа фиксировались. Между изменением соотношения подаваемых газов и снятием спектра эмиссии выдерживалась пауза 10 минут. За это время через камеру проходило количество газа, достаточное для полного пятикратного

обновления газа в камере. На практике, заметное изменение интенсивности линии ОЭС происходило уже за 1-2 минуты после смены соотношения. Заметим, что стартовым значением было 0,5% метана, и далее доля метана увеличивалась. Типичный вид спектра ОЭС для метан-водородной плазмы показан на Рис. 43.

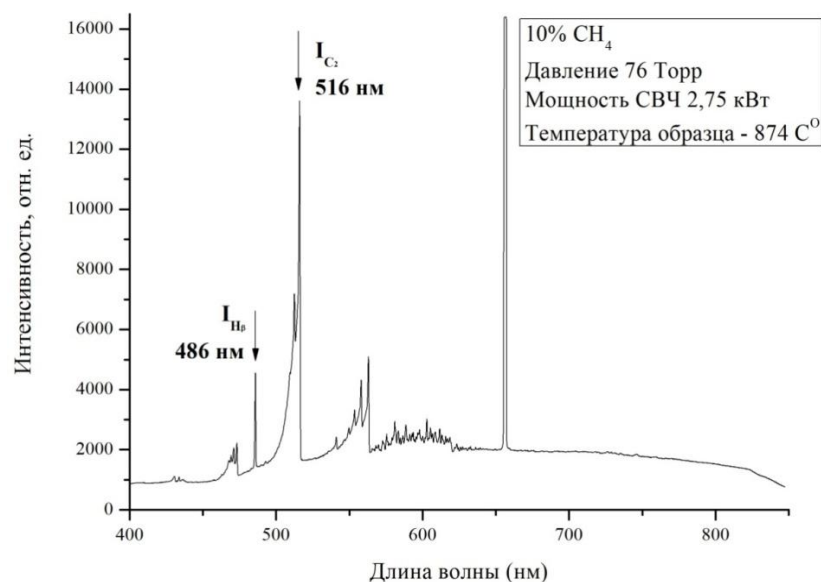


Рис. 43 Оптико-эмиссионный спектр метан-водородной плазмы при соотношении $CH_4/H_2 = 10\%$

При последовательном увеличении доли метана в водороде пропорционально увеличивалось соотношение интенсивностей линий $C_2/H\beta$ (Рис. 44).

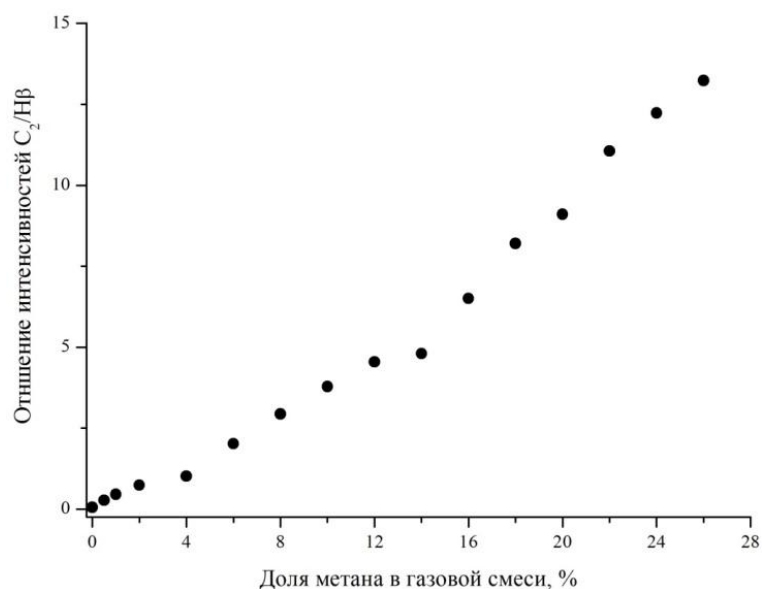


Рис. 44 Соотношение интенсивностей линий C₂/N_β при изменении доли метана в метан-водородной СВЧ плазме от 0,5 до 26%.

При изменении доли метана с 26 до 28% наблюдалось изменение структуры плазмы с шарообразного в свечеобразный. Особенностью данного изменения было то, что отключение подачи метана возвращало плазму в шарообразное состояние. По всей видимости, при высоких значениях процента метана его разложение начинается непосредственно у инжектора газа в реактор, то есть до равномерного распределения по объему камеры. После данного наблюдения было решено остановить дальнейшее повышение доли метана для предотвращения сильного загрязнения камеры углеродом.

Таким образом, оптимальным диапазоном доли метана для синтеза в СВЧ плазме в реакторе ARDIS-100 являются значения 0,5-25%. Повышение доли метана в газовой смеси ведет к пропорциональному увеличению соотношения интенсивностей линий C₂/N_β. Исходя из литературных данных, это означает увеличение скорости роста алмаза с одновременным повышением дефектности и доли содержания графита в полученном материале.

3.6. Нанесение алмазной маски

Нанесение защитного алмазного слоя проводилось в газовой смеси CH₄/H₂ при концентрациях метана 6-10%, общем расходе газа 250

станд.см³/мин, давлении в камере 60 Торр, СВЧ мощности 2,35 кВт, температуре подложки $\approx 850^{\circ}\text{C}$. Время роста – 1 час. Толщина полученного алмазного слоя – 1-2 мкм.

Стоит отметить, что столь высокий процент метана в газовой смеси был выбран исходя из требований к материалу маски: его физические свойства никак не влияют на качество получаемой мембраны, с практической точки зрения единственная функция масочного слоя – противостоять воздействию плавиковой и азотной кислот при травлении. При этом повышение процента метана позволяет увеличить скорость нарастания алмазного слоя, а значит уменьшить время роста алмазной маски. Целевой толщиной масочного слоя была выбрана толщина 1,5 мкм. При такой толщине на засеянных участках (даже с учетом ограничений метода засева) гарантированно образуется сплошная алмазная пленка. Так как распределение частиц по открытому участку подложки имеет случайный характер, то встречаются существенные локальные отклонения от средней плотности нуклеации. При росте пленки это приводит к образованию пустот («дырок») в пленке. С увеличением толщины пленки такие дырки ликвидируются за счет разрастания ближайших соседних кристаллитов. Однако есть и ограничение на толщину пленки: в процессе поджига плазмы возможно частичное перераспределение алмазных зародышей по подложке, в результате чего плотность нуклеации на участке, закрытом скотчем во время засева, заметно выше плотности наблюдаемой обычно спонтанной нуклеации на чистой подложке кремния. Также может иметь место процесс зарождения алмазных кристаллитов на остатках клеящего вещества скотча. В любом случае, суммарная плотность нуклеации на закрытом скотчем участке получалась достаточной для образования островковой пленки при больших толщинах масочного слоя, что могло повлиять на контур границы масочного рисунка.

Размер кристаллитов полученного масочного слоя после роста составлял 1-2 мкм (Рис. 45), что вносит свой вклад в очертание контура рисунка

маски, однако основную роль в этом размытии играла реакция ИПС с клеящим веществом скотча (Рис. 46).

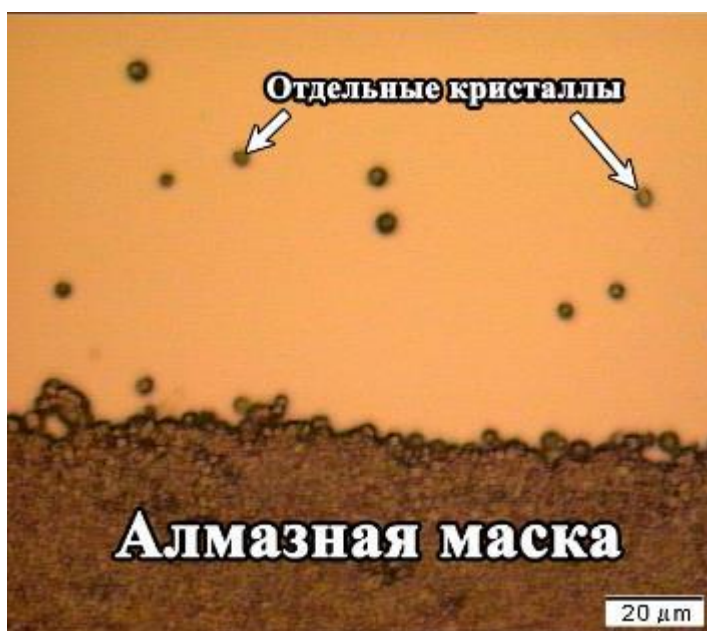


Рис. 45 Контур алмазной маски толщиной 1,5 мкм, полученной с использованием метода нанесения скотча.

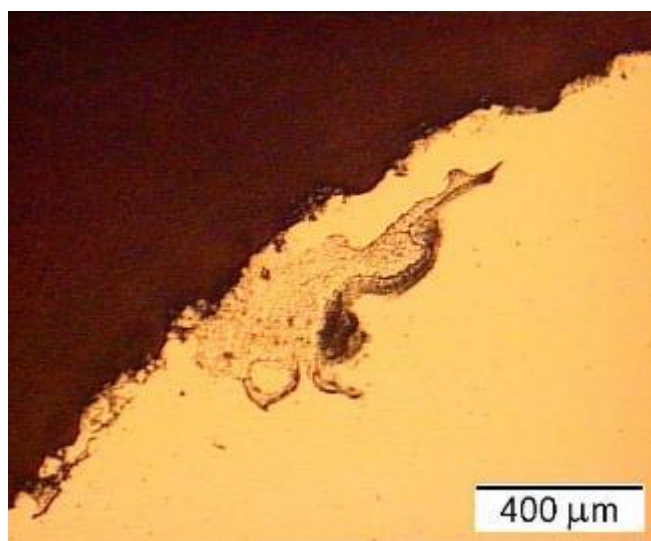


Рис. 46 Изображение оптического микроскопа дефекта алмазной маски, вызванного подтравом суспензии под поверхность скотча.

3.7. Нанесение рабочего алмазного слоя

Особенность метода заключается в том, что нанесение масочного и рабочего слоя происходят совершенно независимо друг от друга, и можно менять условия роста каждого из них без искажения в характеристик другого.

Для нанесения рабочего слоя требуется повторная процедура засева. Действительно, во время первой ультразвуковой обработки алмазные частицы распределились по обеим сторонам кремниевой подложки. Однако, качество засева (равномерность распределения, плотность зародышей и т.п.) при таком способе остается недостаточно высоким. Для масочного слоя низкое качество слоя компенсируется низкими требованиями к пленке по равномерности. Качество нанесения рабочего слоя, который является основой для получаемой мембраны, напротив, должно быть максимально высоким.

Повторный засев производился следующим образом:

- Образец с нанесенной алмазной маской помещался в суспензию наноалмаза;
- Суспензия с подложкой подвергалась ультразвуковой обработке в течение 15 минут;
- Образец вынимался из суспензии и высушивался под струей воздуха.

Далее образец помещался в плазмохимический реактор ARDIS-100 и производился рост при необходимых условиях.

В данной работе выращивались рабочие алмазные слои двух типов: микрокристаллические (МКА или MCD – microcrystalline diamond; именно их подразумевают обычно под поликристаллическими алмазными пленками) и нанокристаллические (НКА или NCD – nanocrystalline diamond). Оба типа имеют схожую колончатую структуру (Рис. 47), но отличаются средним размером зерна и, как следствие, шероховатостью поверхности алмазного слоя.

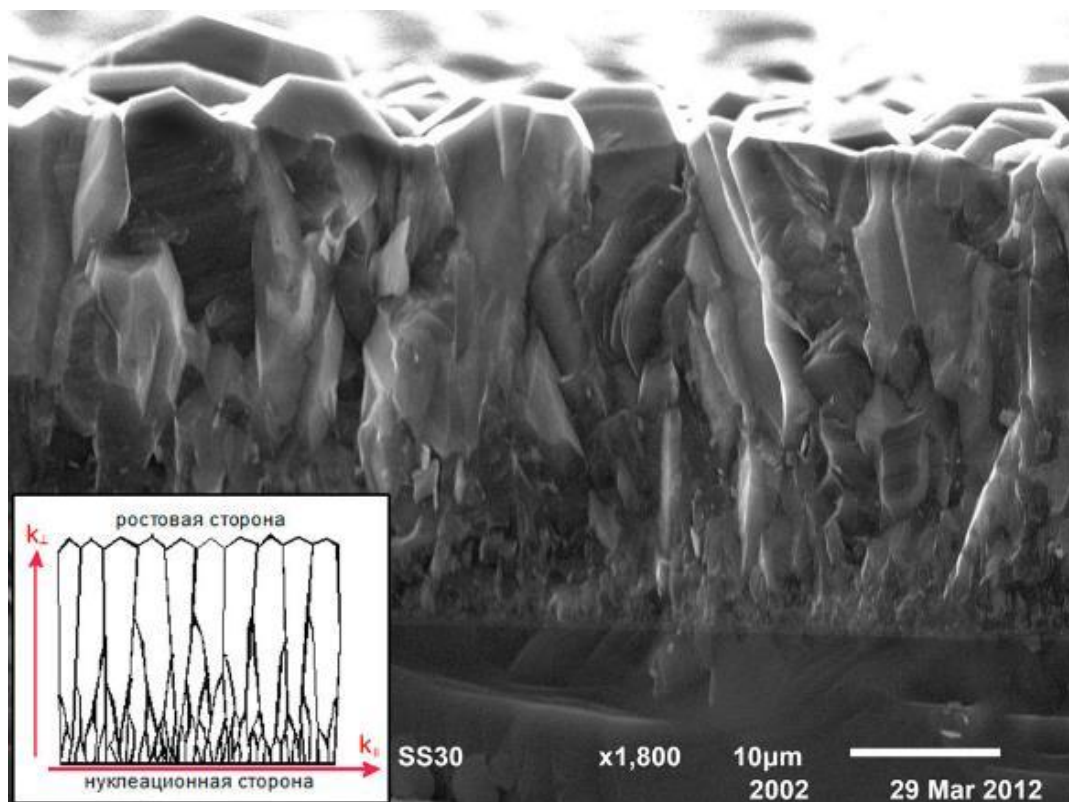


Рис. 47 Колончатая структура алмазной пленки, выращенной методом PECVD, на примере микрокристаллической пленки толщиной 30 мкм.

Выращивание MCD и NCD пленок имеют принципиальные различия в условиях роста (Таблица 4)

Таблица 4 Условия роста MCD и NCD типов рабочего алмазного слоя.

Тип пленки	Температура образца	CH ₄ , %	Давление	Скорость
MCD	850 °С	1-4	75	1 мкм/час
NCD	700 °С	20	30	250 нм/час

Особым условием при осаждении рабочего алмазного слоя был равномерный нагрев каждой из подложек по площади образца. Градиент температур приводил бы к ряду негативных эффектов, а именно:

- различию свойств алмазного слоя в разных участках образца;
- градиенту толщины алмазной пленки;
- наличию внутренних напряжений, связанных с КТР.

Время роста образцов составляло от 1 до 4 часов, в зависимости от требуемой толщины мембраны.

3.8. Локальное вытравливание кремниевой подложки

Вытравливание кремния происходило в двух типах смесей кислот:

- плавиковая кислота/азотная кислота (соотношение 1:1) – тип «А»;
- плавиковая кислота/азотная кислота/уксусная кислота (1:1:1) – тип «Б».

Добавление в смесь кислот уксусной кислоты позволяло замедлять скорость травления благодаря двум эффектам: снижению активности травящих компонентов за счет снижения их концентрации и стабилизации температуры смеси кислот за счет выкипания уксусной кислоты (травление кремния – экзотермическая реакция, приводящая к постепенному заметному нагреву смеси, что в свою очередь еще сильнее увеличивало скорость травления).

Помещению образца в смесь предшествовал процесс нанесения воска на слабозащищенные и незащищенные вовсе участки кремниевой подложки (Рис. 48). Образец частично помещался в расплавленный парафин на доли секунды, после чего высушивался струей воздуха, образуя толстый сплошной слой по всей поверхности подложки за исключением области окна маски.

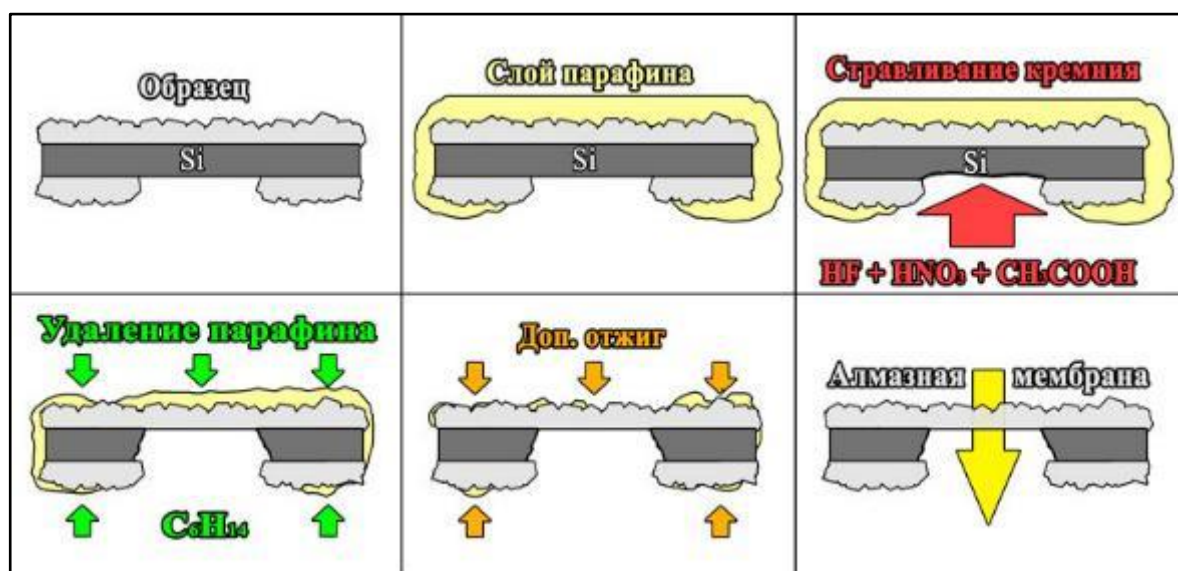


Рис. 48 Схема процесса локального вытравливания кремниевой подложки.

Таким образом, парафин служил дополнительной маской для подложки. Метод нанесения позволял надежно защитить от кислоты рабочую сторону образца, содержащую функциональный слой даже в случае высокопористой NCD пленки, а также в случае локальных дефектов засева. Однако, невозможность формирования четкого контура маски и неустойчивость к механическим воздействиям (даже взятие образца пинцетом приводило к образованию пор в парафиновом слое, через которые происходил подтрав незащищенных алмазным слоем боковых поверхностей) являются факторами, не позволяющими создание маски исключительно из парафина.

Образец, дополнительно покрытый парафиновым слоем, помещался в смесь кислот. В смеси кислот типа «А» сквозное протравливание кремниевой подложки происходило за время 10-15 минут. В смеси кислот типа «Б» аналогичное протравливание происходило за 1-1,5 часа. В обоих случаях контур мембраны (участок образца с полностью удаленным слоем кремния) имел четко выраженные дефекты и отклонения от контура изначальной маски.

В ходе работы был опробован ряд возможных сочетаний травления в смеси кислот типа «А» и «Б». В результате по нашим наблюдениям минимальные отклонения от контура маски происходят при травлении образца в кислоте типа «А» в течение 3-5 минут и окончательном дотравливании уже в смеси кислот типа «Б».

Данный эффект может быть связан с тем, что на поверхности кремния присутствует довольно кислотостойкий тонкий слой оксида кремния. Обычно кислоте требуется некоторое время для стравливания этого слоя, после чего начинается процесс активного травления непосредственно кремниевой подложки. Причем дефекты протравливания могут возникать на всех этапах: при неравномерном удалении оксидного слоя и при неоднородном протравливании слоя кремния. По всей вероятности, смесь кислот типа «А» эффективно и быстро (30-60 секунд до начала активной реакции, признаком которой является заметное выделение пузырьков газа) удаляет оксид с незащищенной поверхности кремниевой подложки, но при этом дальнейшая

высокая скорость травления генерирует дефекты травления на этапе вытравливания кремния. Травление кремния смесью кислот типа «Б» происходит медленнее, и вероятно, более равномерно, однако и удаление оксидного слоя занимает довольно большое количество времени (5-10 минут до начала активной реакции), что усугубляет влияние неравномерности удаления слоя оксида.

Комбинирование данных двух методов травления позволяет эффективно удалить слой оксида за короткое время в смеси кислот типа «А» и затем произвести вытравливание остатков кремния в смеси кислот типа «Б» без накопления новых дефектов.

После процедуры вытравливания производилась промывка образцов в дистиллированной воде и удаление слоя парафина. При этом, после промывки образца в кипящем гексане на образце оставались мелкие островки парафина, окончательное удаление которых производилось отжигом при температуре 250 °С (скорость нагрева и охлаждения – 60 °С в минуту для сохранения целостности мембранного слоя).

Прошедший процедуры травления и очистки от парафина образец при отсутствии повреждений считался готовой алмазной мембраной (Рис. 49).

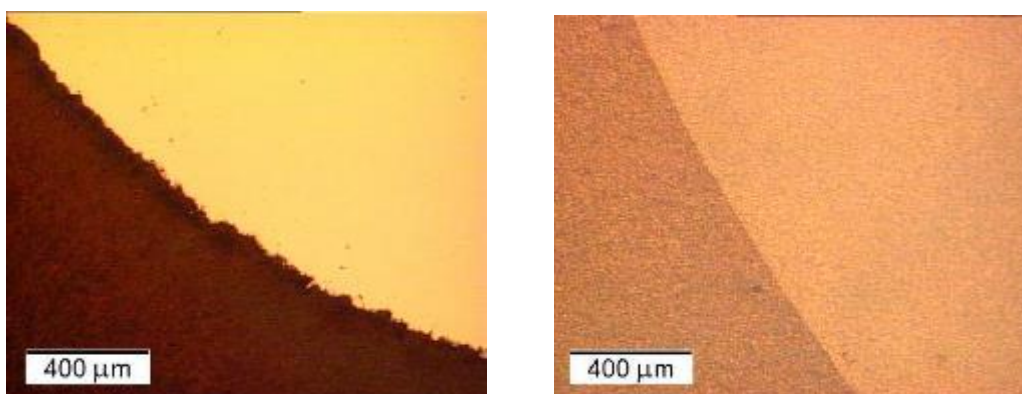


Рис. 49 Контур алмазной маски, полученной методом нанесения скотча (слева) и контур мембраны после локального вытравливания кремния (справа).

3.9. Получение алмазной маски методами лазерной обработки.

Другим методом получения алмазной маски является облучение засеянной подложки до роста мощными лазерными импульсами. Такая обработка приводит к локальному удалению алмазных наночастиц с поверхности подложки, что снижает плотность нуклеации алмаза в зоне облучения и создает «окно» в масочном слое [92].

Результаты были получены при использовании эксимерного лазера (CL7100) производства Центра физического приборостроения ИОФ РАН, работающего на газовой смеси: KrF($\lambda=248$ нм) с длительностью импульса $\tau \approx 15$ ns. В этих экспериментах использовалась проекционная оптическая схема, изображенная на Рис. 50. Максимальный разброс энергии от импульса к импульсу составлял порядка 10%. Плотность энергии могла варьироваться с помощью набора фильтров (Ф) от 0.01 Дж/см² до 20 Дж/см². Излучение эксимерного лазера равномерно засвечивало квадратную маску (М), которая затем с помощью объектива (О1) проецировалась на поверхность образца с уменьшением 1:20. Размер полученного пятна на поверхности образца составлял 50x50 мкм². Образец крепился в держателе на подвижном трансляционном 3-х координатном столе, что позволяло свободно перемещать его между двумя положениями 1 и 2 (Рис. 50), соответствующим режиму облучения и наблюдения поверхности соответственно.

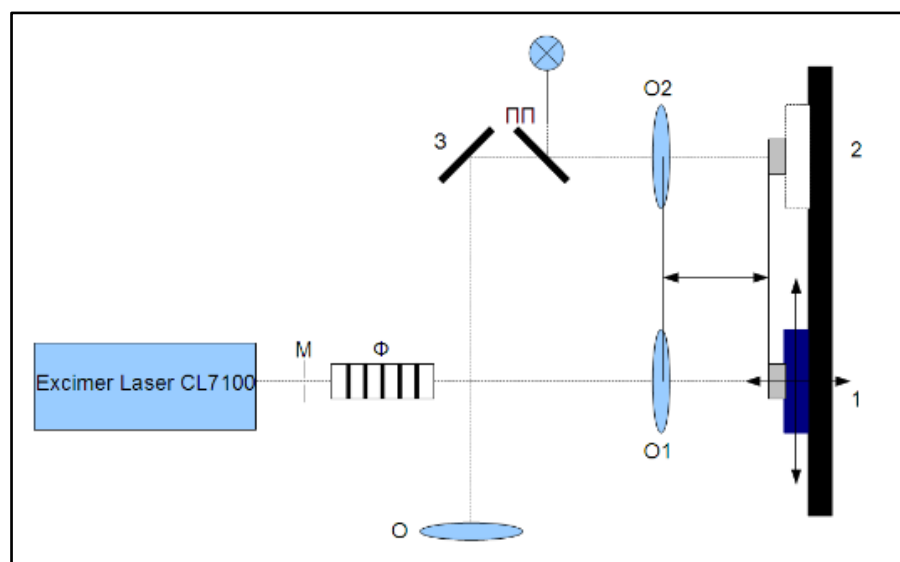


Рис. 50 Проекционная схема облучения.

При облучении с мощностью импульса менее 3 Дж/см^2 основная часть алмазных частиц удалялась с обрабатываемого участка подложки, однако оставшихся частиц оказывалось достаточно для образования островковой пленки даже на месте обработки.

Увеличение мощности импульсов до 7 Дж/см^2 приводило к плавлению и частичной абляции поверхности кремниевой подложки непосредственно под засевными алмазными наночастицами. Такой подход в случае одиночного пикселя (пятна облучения) позволял получить окно с хорошим контуром, однако в случае сложного рисунка, требующего двух и более пикселей, удаляемые наночастицы переосаждались обратно на поверхность подложки, заново создавая засев на уже очищенных ранее участках. Та же проблема переосаждения имела место в случае, когда пиксели накладывались друг на друга (что неизбежно для создания сплошного рисунка маски).

Наиболее оптимальным оказался метод графитизации участков сплошной алмазной пленки. Серией импульсов в 10 Дж/см^2 в алмазной пленке формировалось отверстие нужного размера (Рис. 51): за счет энергии, сообщаемой участку алмазной пленки, происходил процесс графитизации, а за

счет взаимодействия с кислородом, - и полное удаление углерода с участка облучения (Рис. 52).

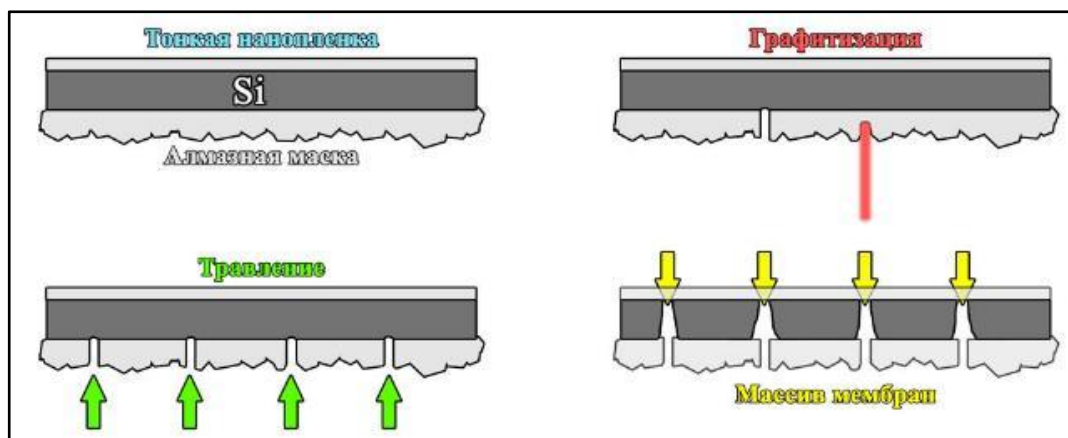


Рис. 51 Схема получения тонких алмазных мембран методом лазерной графитизации.

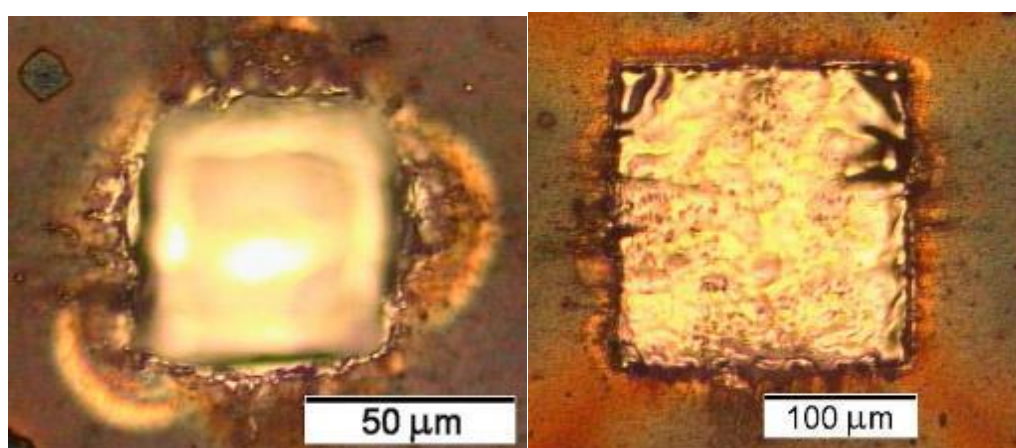


Рис. 52 Изображения оптического микроскопа окна в алмазной маске размерами 50 мкм (слева) и 200 мкм (справа), полученные методом лазерной обработки. Погрешность контура – менее 5 мкм.

Данный метод востребован при необходимости получения тонких мембран ввиду их малой прочности. Так, с использованием данного метода были получены мембраны толщиной 200 нм (Рис. 53).

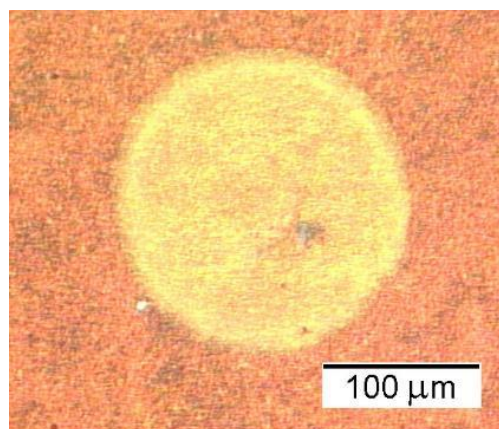


Рис. 53 Изображение оптического микроскопа MCD мембраны толщиной 200 нм, полученной методом лазерного прожигания алмазной маски.

Одним из преимуществ приведенных методов лазерного воздействия является возможность создавать маски с заданным и точно известным размером «пикселя» в сочетании с возможностью программным методом создавать из этих пикселей сложные рисунки. Очевидным недостатком является сложность создания больших по площади масок (при размере окна маски много больше размера пикселя). Так, например, возможно создание массива независимых мембран на одной подложке.

Однако процесс травления при лазерных методах формирования маски имеет ряд отличий от травления подложек с масками, полученными методом нанесения скотча. Главным отличием является размер «окон» в алмазных масках: методом нанесения скотча трудно создать окно размером менее 1-2 мм, в то время как лазерные методы оптимальны для окон не более нескольких сотен мкм.

Ключевым шагом в процессе локального вытравливания подложки является выбор момента прекращения травления. Преждевременное изъятия образца из смеси кислот приводит к сохранению островков кремния (остатков подложки) на алмазной мембране, что может существенно исказить её характеристики. С другой стороны, излишнее травление приводит к протравливанию подложки за пределы окна в алмазной маске. При достаточно

долгом травлении (порядка нескольких часов) возможно полное вытравливание всей кремниевой подложки, в результате чего от образца остается исключительно алмазный каркас.

Из-за отклонений в толщине оксидного слоя, изменениях концентрации кислот и их температуры (стравливание кремния – экзотермическая реакция), неравномерного нанесения дополнительного слоя парафина и других факторов прогнозирование скорости стравливания является сложной задачей, что, в свою очередь, затрудняет разработку стандартизированного метода расчета необходимого времени травления. Таким образом, проблема своевременного прекращения травления решалась непрерывным визуальным контролем.

Наиболее быстро протравливался участок подложки вблизи границы открытого участка подложки с алмазной маской. Вероятно, это связано с большей концентрацией активных травящих компонентов на краях зоны активной реакции. В связи с этим, рисунок, создаваемый вскрываемой алмазной мембраной на заключительном этапе травления, соответствует контуру маски (Рис. 54).

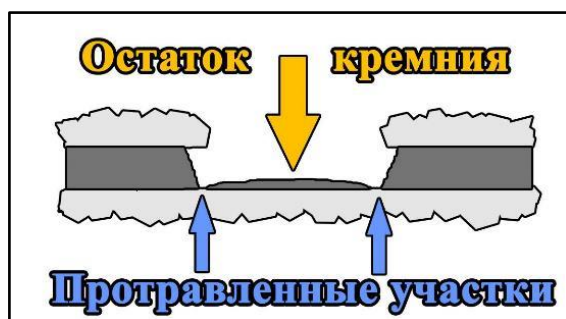


Рис. 54 Иллюстрация неравномерности протравливания подложки (пропорции не соблюдены).

В случае метода скотча это окружность с островком остатков подложки в ее центре. При продолжении процесса стравливания радиус данного островка уменьшается вплоть до полного его исчезновения.

Лазерные методы формирования маски позволяют создавать окна размером 50 мкм, что на порядок меньше толщины подложки (500 мкм). Это приводит к тому, что при осуществлении процесса локального протравливания

подложки размеры вне масочных подтравов сопоставимы с размерами изначального окна в алмазной маске. При этом форма маски уже слабо влияет на форму итоговой мембраны. Размер мембраны также зависит уже не столько от размера окна, сколько от момента прекращения травления. Таким образом, данный метод позволяет получать мембраны требуемого диаметра, а минимальное его значение задается начальным размером окна в алмазной маске.

Интересной возможностью применяемого метода является создание подложек, содержащих массивы маленьких в диаметре мембран. Бесспорными плюсами таких образцов являются минимальный разброс по толщине между различными мембранами и идентичность условий синтеза алмазной фазы. Количество мембран на одной подложке определяется не столько размером окон, сколько относительно большим межоконным расстоянием, необходимость которого обусловлена возникающими в процессе травления боковыми подтравками. Наложение таких подтравов от соседних окон способно вызвать ряд крайне негативных эффектов, начиная от частичного отслоения маски, заканчивая механическим разрушением образца. Оптимальным расстоянием между соседними окнами было выбрано расстояние в 1-2 мм. Это позволяло получать массивы до 64 микромембран на одной подложке. (Рис. 55)



Рис. 55 Схема массива мембран диаметром 200 мкм на одной подложке.

Время, требующееся для сквозного протравливания подложки через окна 50, 100 и 200 мкм существенно (в 5-10 раз) превышает время, требующееся для

протравливания через окна 7 и 10 мм. Была предпринята попытка создать образец, содержащий мембраны разного диаметра за счет разности размера окон в алмазной маске. Было выбрано три размера окон: 50, 100 и 200 мкм. Подложка в участках окон размером 200 мкм протравилась за 5 часов нахождения в кислоте типа «б», однако остальные окна не проявляли признаков протравливания даже при продолжении травления еще на час. За это время мембраны с начальными окнами 200 мкм увеличились в диаметре до размеров более 1 мм.

Неравномерность и маленькая скорость травления, вероятно, также связана с различием в скорости поступления активных травящих компонентов из объема раствора в зону травления. Был опробован метод компенсации данного фактора – обработка смеси кислот во время процесса травления ультразвуком. Недостатком данного метода является оказываемое на образец механическое воздействие. Осуществление процесса травления в ультразвуковой ванне мощностью 200 Вт приводило к отслоению алмазной маски и нарушению принципа локальности травления. Обработка ультразвуком меньшей мощности (50 Вт) приводило к существенному ускорению процесса травления без появления видимых структурных дефектов.

Выводы к главе 3.

- Алмазные мембраны различной толщины и диаметра получены с использованием маски из дополнительного алмазного слоя для защиты подложки от жидкостного травителя. Окна в маске получены двумя способами: селективным осаждением алмаза на подложку с участком без зародышей алмаза, и лазерной абляцией сплошной пленки. Сквозное локальное протравливания подложки осуществляется сквозь сформированные окна.

- Соотношение интенсивностей линий $C_2/H\beta$ в спектре оптической эмиссии метан-водородной СВЧ плазмы в процессе осаждения пленки прямо пропорционально доле метана в водороде в диапазоне её значений 0-25%. Увеличение доли метана приводит к увеличению скорости роста алмаза с

одновременным повышению дефектности и доли содержания графита в полученном материале.

- Использование метода скотча позволяет получать микро- и нанокристаллические алмазные мембраны толщиной от 1 мкм с диаметром 3-10 мм.

- Использование метода лазерной графитизации позволяет получать микро- и нанокристаллические алмазные мембраны толщиной от 200 нм с диаметром от 100 мкм. Данный метод позволяет получать массив мембран на одной подложке.

Глава 4. Изучение свойств алмазных мембран

4.1 Структурные различия MCD и NCD мембран

Различия в микроструктуре NCD и MCD мембран (см. п. 3.7.) проявлялись сразу после локального вытравливания кремния. MCD мембраны были белесого цвета и малопрозрачны (Рис. 56), в то время как NCD мембраны практически свободно пропускали свет (Рис. 57). Также проявлялся эффект искажения структуры: после CVD-роста из-за изменения температуры образца и разницы в коэффициентах теплового расширения в образцах «алмаз на кремнии» образуются внутренние напряжения. При локальном стравливании кремния «высвободившиеся» напряжения приводят к деформациям (нарушению плоскостности) алмазного слоя на обработанном участке. Было установлено, что планарная структура NCD мембран сильнее деформируется при локальном стравливании кремния, чем для MCD мембран.

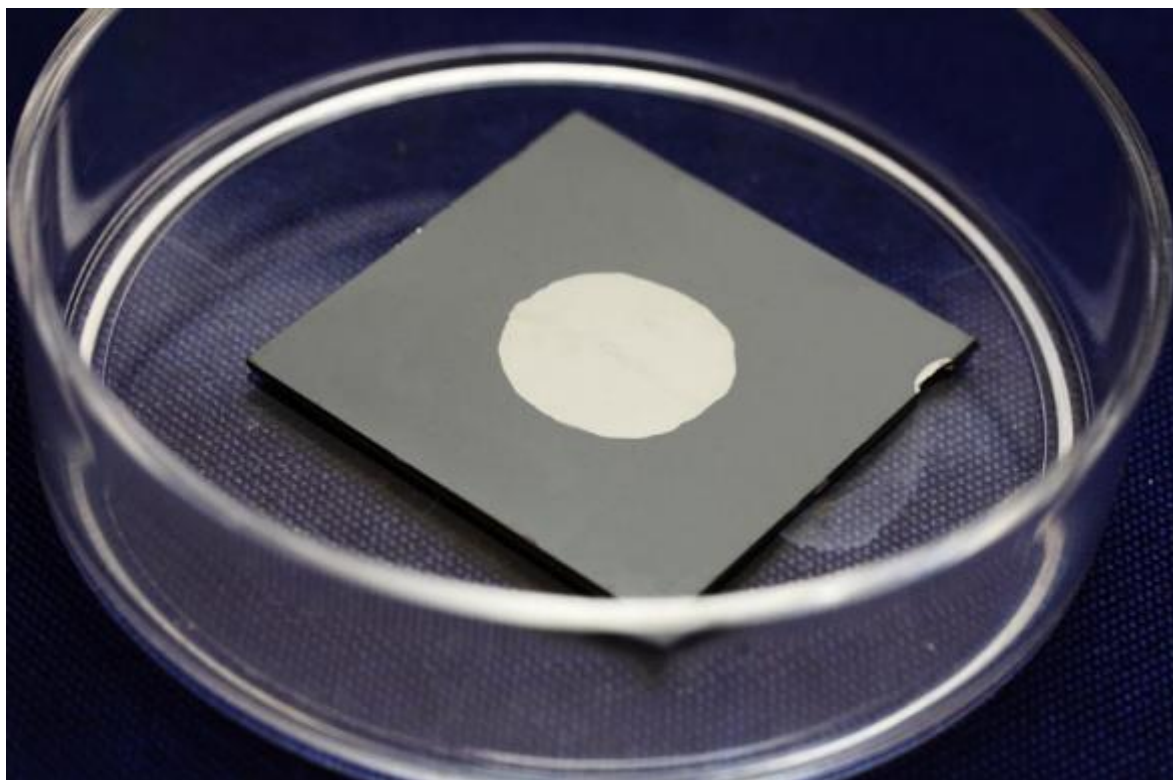


Рис. 56 Фотография готовой микрокристаллической мембраны.

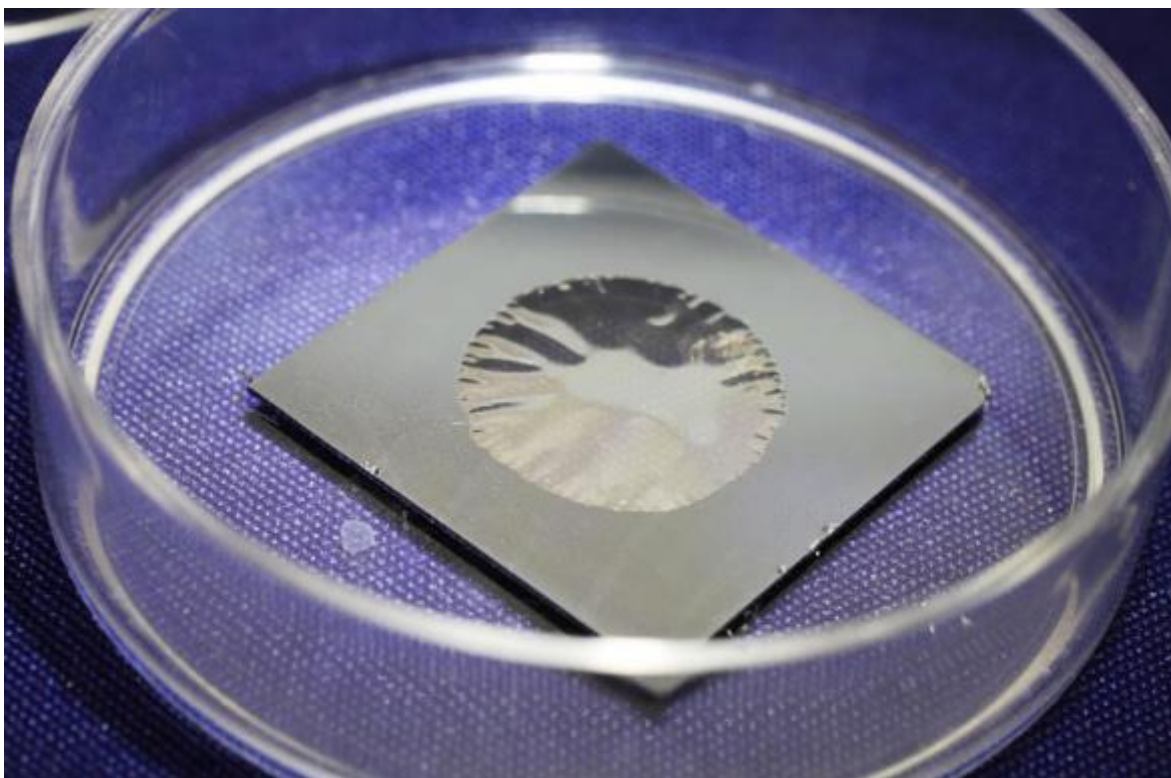


Рис. 57 Фотография готовой нанокристаллической мембраны.

Микроструктура образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии (Рис. 58). MCD мембраны обладали характерной для микрокристаллических алмазных пленок огранкой с размером зерна 1-2 мкм в зависимости от толщины мембранного слоя. Структура NCD мембран была намного более гладкой (Рис. 59), размер зерна составлял менее 100 нм для мембраны толщиной 1 мкм (Рис. 60).

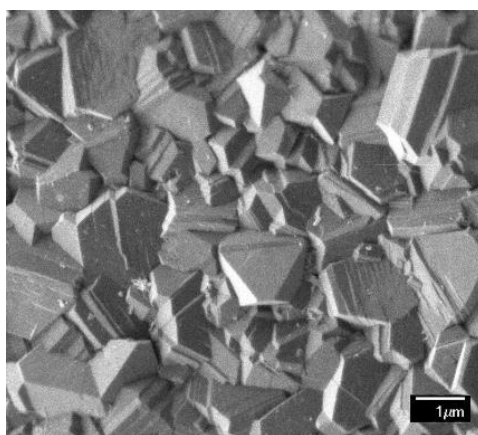


Рис. 58 Изображение РЭМ участка MCD алмазного слоя. Толщина 2 мкм. Размер зерна $\sim 1,5$ мкм.

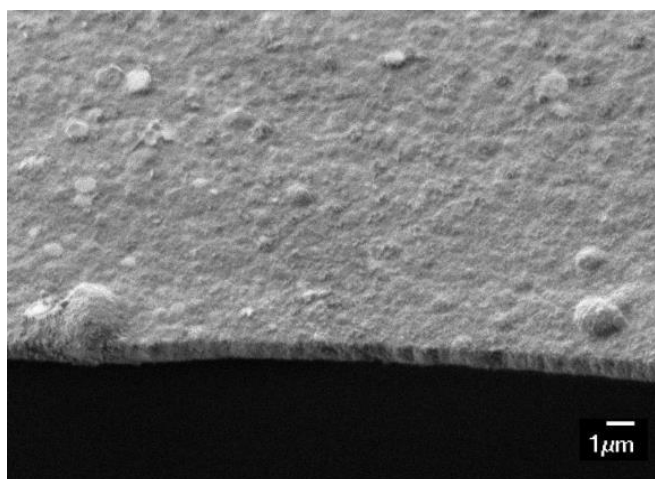


Рис. 59 Изображение РЭМ скола NCD мембраны. Размер зерна менее 100 нм.

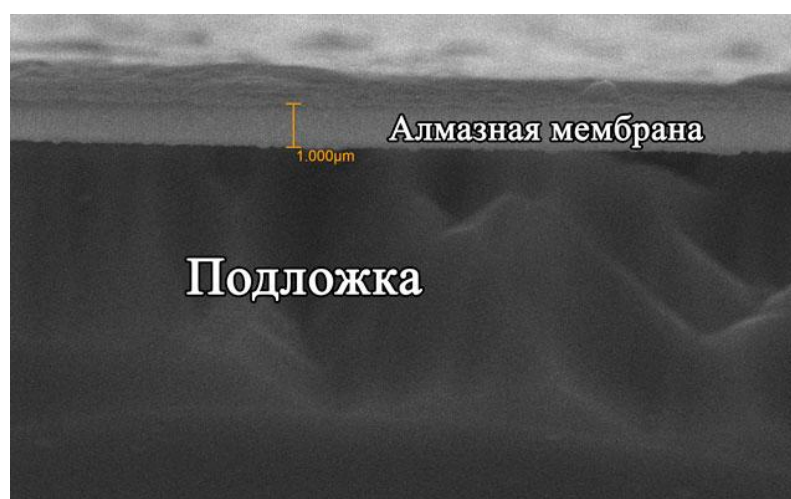


Рис. 60 Изображение РЭМ поперечного сечения (скола) NCD мембраны в непосредственной близости от нестравленных остатков подложки.

4.2 Изучение фазового состава

В спектрах КР алмазных мембран наблюдается характерный для алмаза пик на смещенной частоте 1332 см^{-1} (Рис. 61). В спектре КР MCD мембраны также наблюдается слабый G-пик графита (1602 см^{-1}), а в спектре NCD мембраны имеется еще и широкий пик транс-полиацетилена (1492 см^{-1}). Цепочки транс-полиацетилена располагается по границам зерен, и потому сигнал КР от них усилен за счет большой площади границ в NCD. При этом

D- и G-пики графита для нанокристаллических мембран проявляются намного более выражено, чем для микрокристаллического алмаза, что хорошо согласуется с результатами, полученными в п. 3.5.

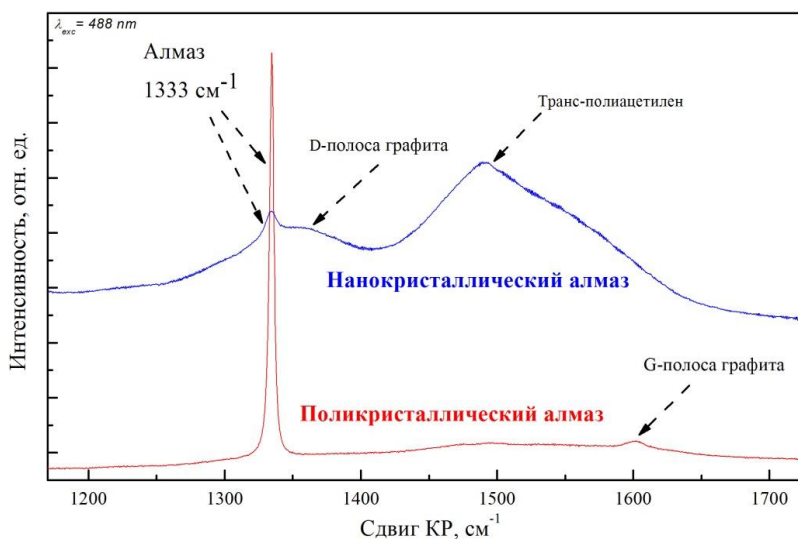


Рис. 61 Спектры комбинационного рассеяния MCD и NCD мембран.

Спектры ФЛ для двух типов пленок представлены на Рис. 62. Линия в спектре люминесценции на длине волны 738 нм связана с Si-V центрами в алмазной пленке. При выращивании поликристаллического алмазного слоя на подложке кремния происходит механизм стравливания плазмой материала подложки и его встраивание в разрастающуюся алмазную решетку.

Действительно, в спектре люминесценции MCD мембран наблюдается четкий пик на частоте 738 нм, соответствующий люминесценции Si-V центров, однако для NCD мембраны данный пик отсутствует. Это, вероятно, связано с разницей температур роста NCD и MCD мембран (700°C и 850°C соответственно). Предположительно, при пониженной температуре подложки (700°C) процесс стравливания кремния плазмой происходит гораздо менее активно, что замедляет процесс встраивания кремния из подложки в растущую пленку (см. гл. 5). Этот фактор ограничивает возможности оптических применений NCD мембран без дополнительного легирования.

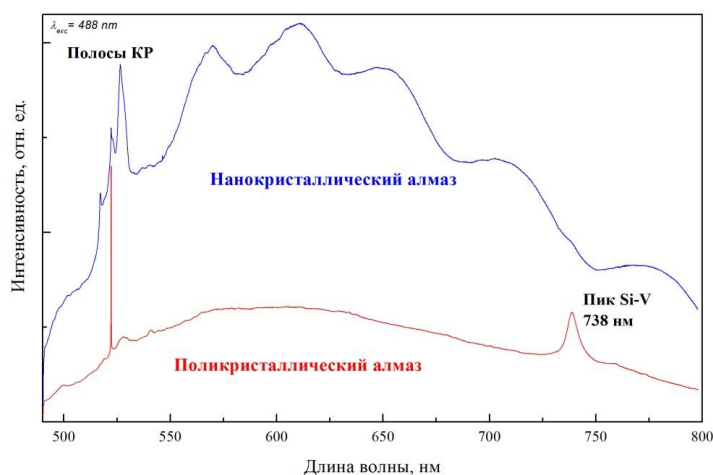


Рис. 62 Спектры люминесценции MCD и NCD мембран.

4.3. Измерения шероховатости

Шероховатость поверхности мембранного слоя оценивалась с помощью интерферометра белого света (интерференционного микроскопа) Zygo NewView 5000 (Рис. 63), который позволяет получать трехмерные и двумерные изображения рельефа поверхности образца с разрешением по вертикали до 0.1 нм. Латеральное разрешение и поле зрения зависят от используемого сменного объектива (Таблица 5). Угол наклона исследуемой поверхности ограничен.

Таблица 5 Возможности интерферометра Zygo NewView 5000

Объектив	Латеральное разрешение, мкм	Минимальное поле зрения, мм ²	Максимальное поле зрения, мм ²	Максимальный наклон исследуемой поверхности, °
1X	11.8	3.5 x 2.65	17.5 x 13.2	1.41
10X	1.18	0.35 x 0.265	1.75 x 1.32	13.82
20X	0.88	0.175 x 0.132	0.87 x 0.65	18.15
100X	0.45	0.035 x 0.0265	0.175 x 0.132	33.25

Принцип действия интерферометра. При помощи фотодиодной матрицы снимается изображение, полученное интерференцией света, отраженного от исследуемой поверхности образца и эталонной плоской поверхности. В процессе сканирования объектив перемещается перпендикулярно поверхности образца, при этом на ПК записываются

полученные интерферограммы. По окончании сканирования происходит компьютерная обработка полученных данных, результатом которой является трехмерное изображение поверхности образца.



Рис. 63 Внешний вид интерференционного микроскопа Zygo NewView 5000.

Шероховатость мембранного слоя измерялась до вытравливания кремния, так как «свободная» мембрана имеет свойство деформироваться, а также колебаться при измерениях, что крайне затрудняет получение достоверных результатов.

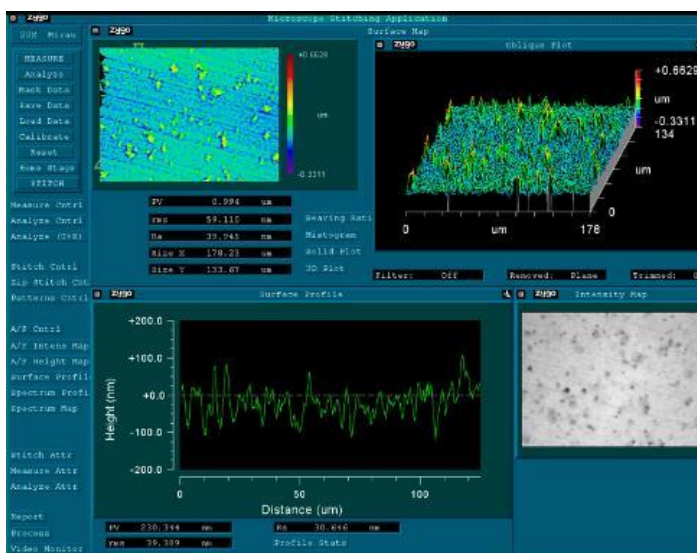


Рис. 64Изображения поверхности и статистика рельефа NCD мембраны толщиной 1 мкм, полученные на оптическом микроинтерферометре белого света New View 5000 “Zygo”. Размер кадра 180x135 мкм. Средняя

шероховатость $R_a = 40$ нм, среднеквадратичная $r_{ms} = 59$ нм. Рельеф показан в виде градации цветов (слева вверху) и 3-м мерном виде (справа вверху).

Профили рельефа вдоль диагонали выделенного участка представлены слева внизу.

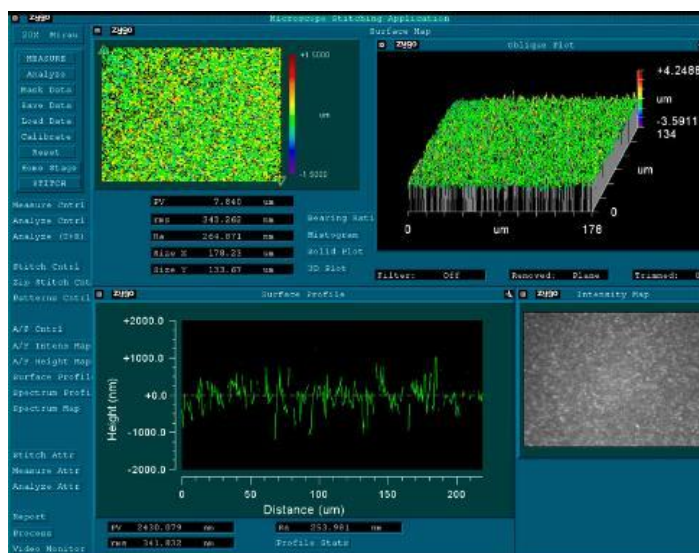


Рис. 65 Изображения поверхности и статистика рельефа MCD мембраны толщиной 1 мкм. Средняя шероховатость $R_a = 265$ нм, среднеквадратичная $r_{ms} = 343$ нм.

По результатам измерений поверхности мембран (Рис. 64-65) можно сделать вывод, что NCD мембраны обладают значительно меньшей шероховатостью, чем MCD мембраны (для мембран толщиной в 1 мкм значения шероховатости отличались примерно в 6 раз). Стоит отметить, что исходя из Рис. 64 значительными факторами, приводящими к увеличению шероховатости NCD слоев, являются наличие крупных агломератов, связанных с несовершенством методики засева, а также шероховатость подложки до нанесения алмаза. При исключении данных факторов возможно получение еще более гладких NCD мембран.

4.4. Оптические свойства

Оптические свойства алмазных мембран изучались в двух диапазонах: в ИК и в видимом свете.

Пропускание в инфракрасном диапазоне измерялось на Фурье-спектрометре Spectrum 100. Для MCD и NCD пленок в этом диапазоне на величину пропускания сильно влияет интерференция света на мембранном слое, которая хорошо видна при представлении зависимости в координатах волнового числа (Рис. 66). По периоду осцилляций с учетом показателя преломления алмаза $n=2,4$ можно довольно точно вычислить толщину мембраны, для показанных здесь образцов MCD и NCD пленок она составила 2,25 мкм и 1,68 мкм, соответственно.

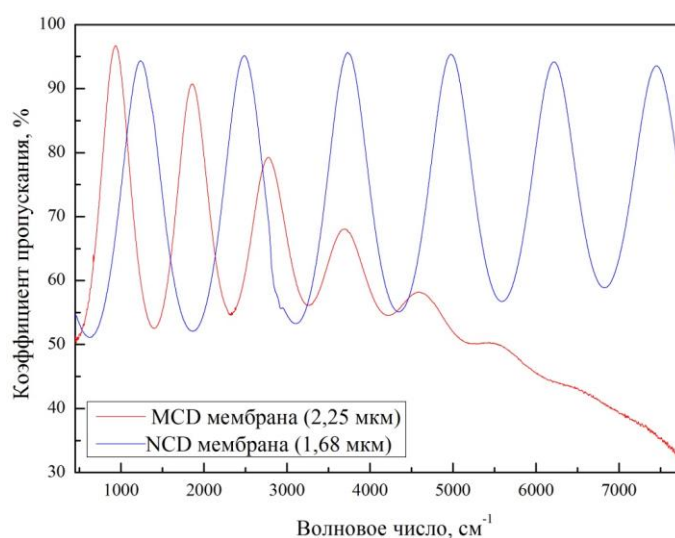


Рис. 66 Зависимость пропускания MCD и NCD мембран в ИК-диапазоне от волнового числа. Значения толщин пленок определены по периоду осцилляций.

Коэффициент пропускания в видимом диапазоне был измерен на установке Perkin Elmer Lambda-25 (Рис. 67). NCD мембраны в видимом диапазоне света обладают в 10-15 раз более высоким пропусканием, чем MCD мембраны.

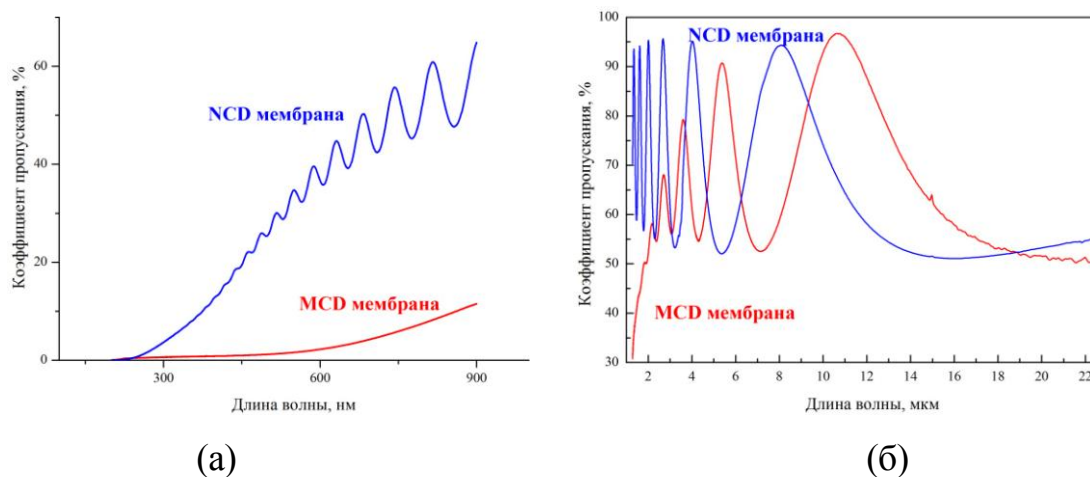


Рис. 67 Спектры пропускания MCD и NCD мембран в видимом (а) и ИК (б) диапазонах.

Интересным различием MCD и NCD мембран является минимальная длина волны наблюдаемых волн интерференции. Для микрокристаллических мембран она составляет 1,75 мкм, в то время как для нанокристаллических – всего 300 нм. Заметим также, что коэффициент пропускания начинает значительно снижаться одновременно с прекращением интерференции. Особенно это заметно для микрокристаллических мембран. Можно сделать предположение о взаимосвязанности данных процессов.

Объяснить это можно различием в шероховатости ростового слоя. В отличие от более гладкой NCD пленки рельефная граница MCD мембран существенно рассеивает падающий свет, снижая итоговый коэффициент пропускания (т. к. часть излучения не попадает на детектор) и препятствуя интерференции.

В УФ диапазоне на длинах волн 230-250 нм происходит резкое падение пропускания (возрастание оптической плотности), которая связана с процессами поглощения излучения алмазной фазой (Рис. 68). Для NCD мембраны оптическая плотность с уменьшением длины волны увеличивается плавно от значений в 700 нм, в то время как для MCD мембраны резкий скачок оптической плотности происходит на длине волны

225 нм (граница фундаментального поглощения алмаза). Вероятно, это связано с меньшим количеством дефектов и меньшим вкладом границ зерен MCD-пленки в поглощение.

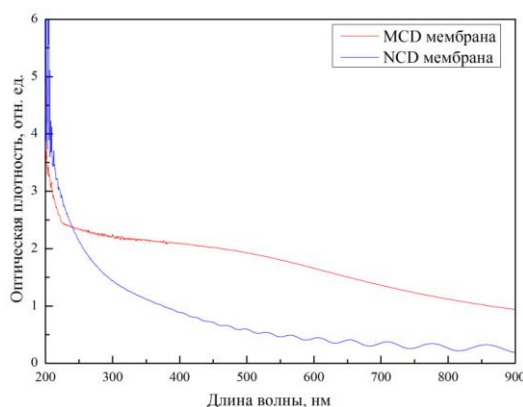


Рис. 68 Зависимость оптической плотности MCD и NCD мембран от длины ВОЛНЫ

4.5. Использование MCD мембран в лазере на свободных электронах.

Как упоминалось ранее, полученные мембраны представляют интерес для использования в качестве аттенюаторов (ослабителей вакуумного ультрафиолета) в лазерах на свободных электронах благодаря своей прочности и высокой теплопроводности. Изготовленные нами мембраны были испытаны на рентгеновском лазере FLASH (DESY, Германия).

Для подобных лазеров при малых энергиях фемтосекундных импульсов когерентного излучения (до 70 эВ) обычно используют тонкие окна/фольги из циркония, бериллия и алюминия. При повышении энергии фотонов выше 100 эВ возникают значительные трудности с разрушением материала такого ослабителя ввиду малой его теплопроводности (Рис. 69).

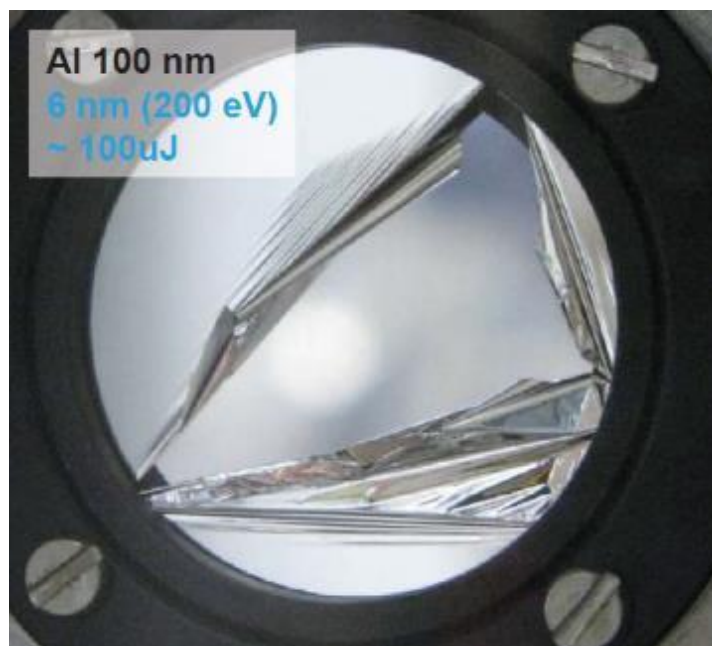


Рис. 69 Фотография повреждений алюминиевой фольги (толщина 100 нм) после прохождения электронов с энергией 200 эВ (суммарная энергия - 100 мкДж/импульс). В аналогичных условиях испытывались изготовленные MCD мембраны.

Изготовленные алмазные MCD мембраны были испытаны на лазере FLASH при энергии фотонов от 30 до 300 эВ, что соответствует длинам волн электромагнитного излучения 40-5,5 нм. Режим испытания заключался в облучении мембран потоком пучков когерентных фотонов (800 импульсов в пачке, частота повторения 1 МГц, частота пачек 10 Гц, суммарно 8000 импульсов в секунду) с общей энергией каждого импульса 100 мкДж.

Испытания показали, что мембраны выдерживают указанный режим работы без повреждений. Более того, даже самая толстая из испытанных мембран (3,6 мкм), несмотря на наибольшую шероховатость, не искажала волновой фронт прошедшего излучения. В результате, можно сказать, что использование алмазных мембран в лазерах на свободных электронах позволит достигнуть энергий излучения 250-300 эВ с одновременным увеличением общей энергии импульса.

Выводы к главе 4.

- Методом КР-спектроскопии изучен фазовый состав микро- и нанокристаллических алмазных мембран. В спектре люминесценции мембран обнаружен пик 738 нм, соответствующий наличию Si-V центров в алмазной решетке.

- Определена шероховатость полученных алмазных слоев. Обнаружено, что при одинаковой толщине алмазного слоя средняя шероховатость NCD мембраны в 5-10 раз меньше средней шероховатости MCD мембраны.

- Установлено, что коэффициент пропускания NCD мембран в видимом диапазоне в 10-15 раз больше коэффициента пропускания MCD мембран.

- Установлено, что полученные алмазные мембраны толщиной от 1 до 3 мкм сохраняют целостность под воздействием фемтосекундных импульсов ВУФ излучения с энергией фотонов 30-220 эВ и могут быть использованы в качестве стабильных аттенюаторов пучков когерентного излучения рентгеновского лазера.

Глава 5. Тонкие NCD мембраны для применения в квантовой оптике

5.1. Оптические резонаторы на основе алмазных мембран

Интересной задачей является использование полученных мембран для решения задач квантовой оптики – создания на основе мембран квантовых оптических резонаторов.

Как упоминалось в пункте 1.8., основным критерием качества структуры является добротность полученного резонатора, на которую сильно влияют отклонения сформированной структуры от расчётной. Такими факторами являются: толщина мембраны, расстояние между отверстиями, диаметр отверстий, изменение диаметра отверстий по толщине мембраны (не прямой угол стенок относительно плоскости мембраны), шероховатость поверхности мембраны. Дополнительным фактором является прочность мембран, так как помимо процедуры непосредственного вытравливания отверстий образец должен пройти пост-обработку для очистки от побочных продуктов травления. Решению данных задач способствует высокая плотность нуклеации при синтезе рабочего алмазного слоя, а также использование режима NCD (низкая шероховатость, меньший разброс по толщине пленки в различных участках подложки).

Другим фактором, влияющим на эффективную работу резонатора, является интенсивность сигнала Si-V линии (738 нм), так как именно её усиление является конечной целью. Как показано в пункте 4.2., NCD режим синтеза алмаза не способствует формированию центров окраски «кремний-вакансия». Вероятно, это связано с низкой температурой подложки во время синтеза, однако также может быть связано с тем, что при высоких значениях плотности нуклеации поступление кремния в плазму прекращается на ранних стадиях (быстрое закрытие подложки сплошной алмазной пленкой). В связи с этим, важной задачей является разработка метода контролируемого метода влияния на концентрацию Si-V центров в рабочем алмазном слое. Основным

приоритетом при этом является максимально возможное повышение концентрации Si-V центров.

5.2. Осуществление внешнего легирования алмаза кремнием

В качестве решения поставленных задач было реализовано контролируемое легирование кремнием *in situ*, в процессе синтеза алмаза с использованием пластин поликристаллического кремния в качестве источника легирующей примеси. В качестве материалов подложки для осаждения алмазных пленок и частиц были использованы Si, Cu, Mo, кварц и сапфир. Процесс легирования сначала отработывался для условий роста микрокристаллических пленок и изолированных нанокристаллов.

Засев подложек с площадью поверхности 1 см^2 осуществлялся путем их ультразвуковой обработки (30 мин) в суспензии алмазного порошка MD50 (Tomei Diamond Inc, средний размер частиц около 50 нм) в изопропиловом спирте. Концентрация порошка в суспензии была достаточно низкой (около 0,04 мг/мл), чтобы в процессе роста избежать раннего образования сплошной алмазной пленки. Рост алмаза осуществлялся в СВЧ плазме в плазмохимическом реакторе ARDIS-100, в газовой смеси CH_4/H_2 при концентрации метана 4%, общем расходе газа $500\text{ станд.см}^3/\text{мин}$, давлении в камере 87 Торр и СВЧ мощности 2,35 кВт. Для легирования синтезируемых алмазных пленок и частиц кремнием на расстояние 10 мм от ростовой подложки помещались одна или несколько пластин незасеянного кремния размером $10\times 10\times 0,5\text{ мм}^3$ (Рис. 70). Отсутствие центров нуклеации (например, частиц наноалмаза) на поверхности кремниевых пластин исключало образование на них алмазных пленок. Таким образом, образующийся в плазме атомарный водород производил эффективное травление этих пластин в течение всего процесса синтеза, обеспечивая непрерывное поступление кремния в виде силана в газовую смесь реактора. Далее часть этого кремния из газа встраивалась в решетку разрастающихся алмазных кристаллитов, образуя Si-V центры. Температура подложек во время роста поддерживалась

на уровне 850 ± 10 °С. Температура пластин кремния - 750-800 °С. Время роста составляло 3 минуты для получения отдельных изолированных алмазных наночастиц и 3 часа для получения сплошных пленок.



Рис. 70 Схема процесса переноса кремния с пластинки Si в алмазную пленку.

Данным методом на кремниевой подложке была выращена алмазная пленка толщиной 4,2 мкм с характерным поперечным размером кристаллитов 2 мкм (Рис. 71). Для непрерывного легирования алмаза кремнием в процессе синтеза четыре незасеянных кремниевых пластины размещались по периметру рядом с подложкой, на которой осуществлялся рост пленки. Распределение кремния по глубине пленки измерялось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS), с использованием установки TOF.SIMS-5.

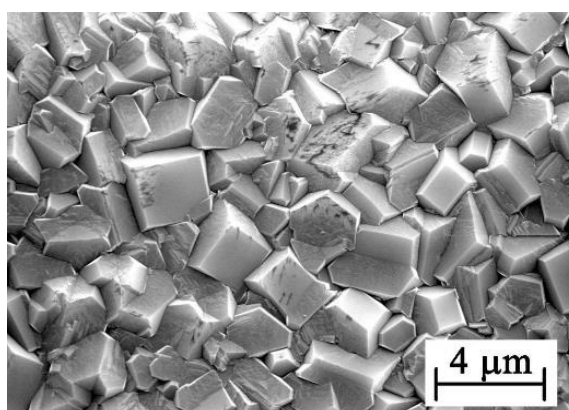


Рис. 71 Изображение РЭМ алмазной пленки толщиной 4.2 мкм, осажденной на кремниевую подложку.

Профили по глубине Si и C в алмазной пленке показаны на Рис. 72а. Концентрация Si практически не меняется от ростовой поверхности пленки до глубины примерно 2,8 мкм, после которой вплоть до границы раздела пленка/подложка происходит резкий рост концентрации кремния, который характеризуется двумя различными участками на кривой распределения концентрации кремния. На первом участке происходит резкое увеличение концентрации Si более чем на два порядка, на втором - на расстоянии примерно 1 мкм от подложки кривая концентрации кремния снова выходит на плато. Резкий скачок концентрации кремния может быть объяснен эффектом «самолегирования» пленки кремнием, т.е. легированием алмаза из ростовой кремниевой подложки на начальном этапе синтеза, когда часть подложки подвергается воздействию атомарного водорода, образующегося в СВЧ плазме, до тех пор, пока подложка полностью не покрывается сплошной алмазной пленкой. Таким образом, профиль концентрации Si по глубине пленки представляет собой суперпозицию неравномерного и неконтролируемого «самолегирования» и равномерного легирования от внешнего источника, причем при использовании подложки из кремния «самолегирование» вносит подавляющий вклад в общее содержание кремния в алмазе.

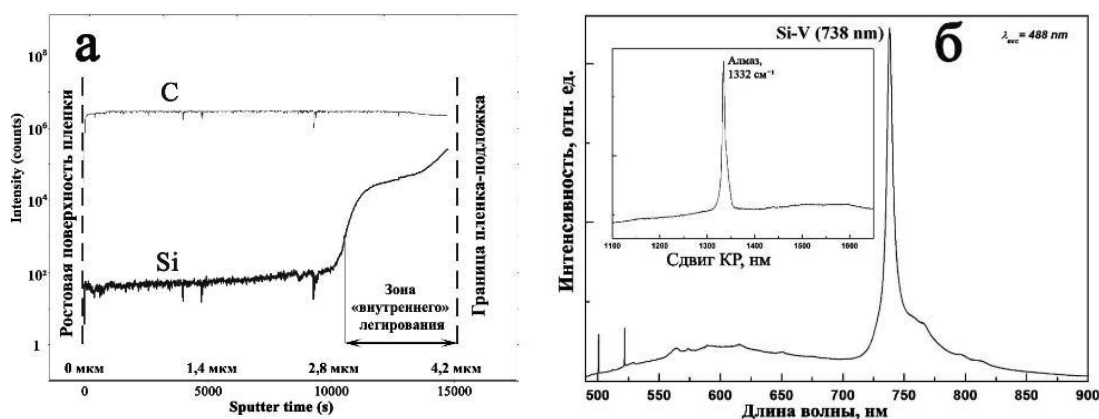


Рис. 72 Профилирование по глубине Si и C алмазной пленки, выращенной на кремниевой подложке (а) и ей спектры ФЛ и КР (вставка) (б).

Наличие различных углеродных фаз и эффективность образования Si-V центров в исследуемых образцах определялись методами КР и ФЛ. В спектре КР алмазной пленки, выращенной на Si подложке, наблюдается характерный для алмаза пик на смещенной частоте 1332 см^{-1} (Рис. 72б, вставка). Линия в спектре люминесценции на длине волны 738 связана с люминесценцией Si-V центров в пленке (Рис. 72б).

Для оценки эффективности внешнего легирования алмазных пленок кремнием на подложках из Mo были выращены две аналогичные алмазные пленки, разница в условиях осаждения которых состояла лишь в том, что первая пленка была синтезирована без источников кремния в СВЧ реакторе, а во время роста второй в камеру была помещена пластина незасеянного кремния. В спектре ФЛ пленки, синтезированной в условиях внешнего легирования, наблюдается интенсивная линия Si-V центров (Рис. 73). В спектре ФЛ номинально нелегированной пленки наблюдается значительно более слабая Si-V линия. Ее наличие может быть объяснено неизбежным попаданием в плазму остаточного кремния со стенок камеры.

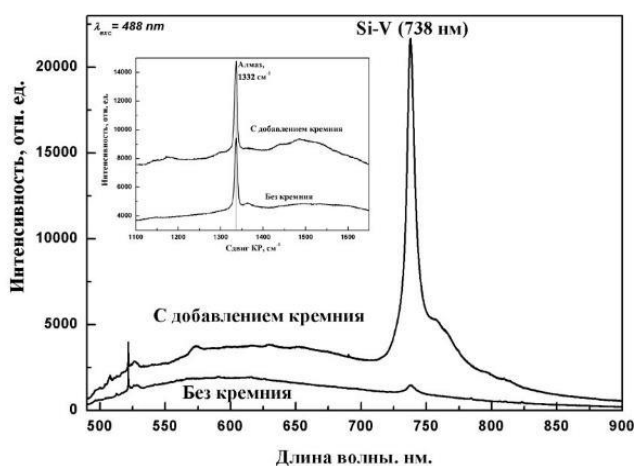


Рис. 73 Сравнение спектров ФЛ и КР нелегированной и легированной кремнием алмазных пленок (толщина 3 мкм) осажденных на подложке Mo.

5.3. Легированные кремнием алмазных наночастиц

Изолированные частицы алмаза с характерным размером $\approx 100\text{ нм}$ были получены использованием коротких времен осаждения (скорость роста

10-20 нм / мин). В качестве источника легирующей примеси использовались одиночные пластины незащитного кремния. Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) таких нанокристаллов алмаза на сапфировой подложке представлены на Рис. 74. Спектры КР и ФЛ для изолированных наночастиц алмаза, осажденных на медную, сапфировую и кварцевую подложки показаны на Рис. 75. Наблюдаемые линии КР в диапазоне 515-530 нм является характерным для CVD nanoалмазов. Линия Si-V центров на длине волны 738 нм доминирует в спектрах ФЛ nanoалмазов, осажденных на Cu и кварцевой подложках, в то время как на сапфировой подложке Si-V сигнал не проявляется из-за сильной широкой полосы люминесценции собственных дефектов в сапфире.

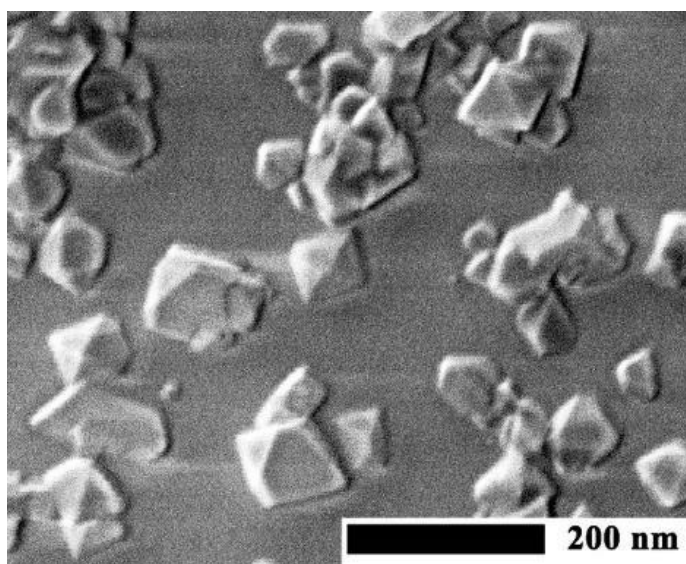


Рис. 74 Изображение РЭМ изолированных алмазных наночастиц, осажденных на сапфировую подложку.

Нормированная интенсивность β люминесценции Si-V центров определялась как отношение интегральной интенсивности линии 738 нм к интегральной интенсивности алмазного линии КР для 4 образцов, а именно: для двух алмазных пленок на подложках Mo и Si, и двух массивов изолированных наночастиц алмаза на подложках Cu и кварца. Значения β , пропорциональные соответствующим сигналам ФЛ из единицы объема алмаза, отличались для этих образцов не более чем в 1,6 раза. Отметим, что

для пленки на Si подложке слой алмаза, содержащий значительное количество кремния за счет «самолегирования», вносит сопоставимый по порядку вклад в сигнал ФЛ, что и значительно уступающий по количеству кремния слой, росший в условиях внешнего легирования. Откуда следует, что эффективность образования Si-V центров в CVD алмазе при внешнем легировании кремнием значительно выше, чем при «самолегировании».

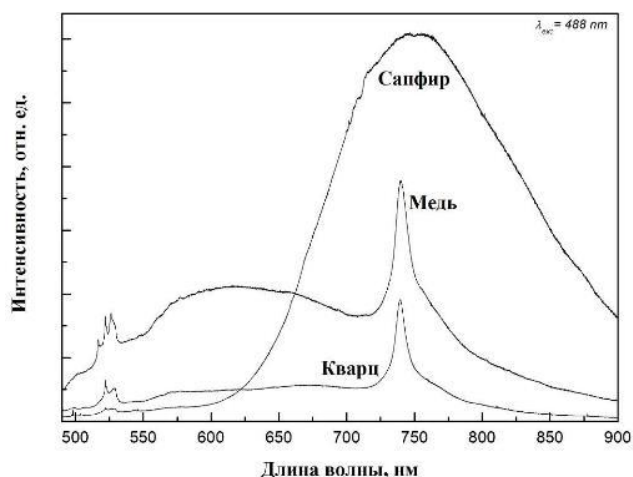


Рис. 75 Спектр люминесценции легированных кремнием изолированных алмазных наночастиц на различных подложках.

В целом, такой подход позволяет осуществлять легирование пленок и изолированных нанокристаллитов CVD алмаза кремнием с использованием твердотельного источника примеси. Внешнее легирование значительно более эффективно для получения интенсивной ФЛ Si-V центров, чем «самолегирование». Данный метод является перспективным для контролируемого формирования Si-V центров в наноалмазах и последующего применения их в качестве люминесцентных биомаркеров, а также увеличения концентрации Si-V центров в сплошных алмазных пленках, в том числе с целью формирования одномерных и двумерных фотонных кристаллов и структур.

5.4. Методика засева для создания тонких мембран

Для решения задач, связанных с формированием оптических резонаторов, необходимо формирование сплошных NCD слоев толщиной

100-300 нм. Более того, плотность засева должна в несколько раз превышать минимальную плотность нуклеации для формирования таких слоев в связи с тем, что шероховатость плёнки уменьшает добротность оптического резонатора [81]. Пример оптической резонаторной структуры, сформированной на мембране с большой шероховатостью ($r_{\text{ms}} > 60$ нм) приведен на Рис. 76 (описание процесса изготовления структур ионным травлением см. в разделе 5.5.).

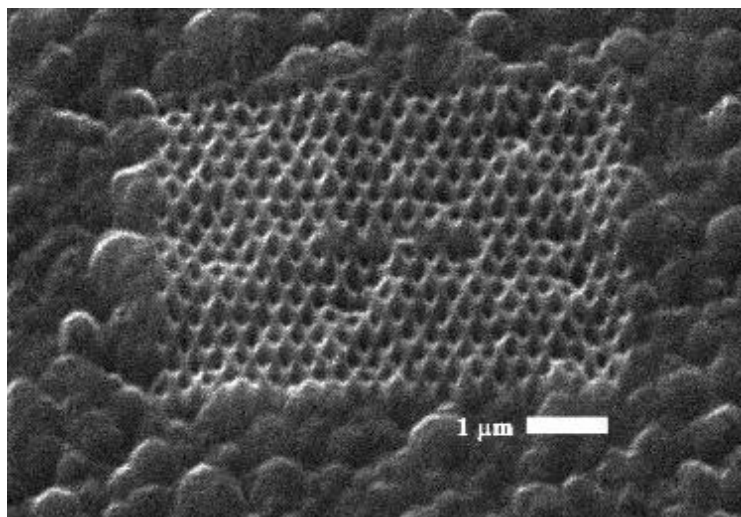


Рис. 76 Структура оптического резонатора, сформированная на NCD мембране с высокой шероховатостью.

Одним из путей, позволяющих снизить проблему шероховатости, является выращивание мембран заведомо большей толщины с последующим утонением и выравниванием интересующего участка. Однако, такой ведет к усложнению изготовления структур, а также несет риск вскрыть дефект засева, что делает невозможным создание резонаторной структуры на данном участке. Другим подходом является увеличение плотности нуклеации для уменьшения шероховатости, связанной с удаленным расположением алмазных зародышей.

Другим подходом является увеличение плотности нуклеации для уменьшения шероховатости, для чего был использован следующий метод засева:

1. Подложка монокристаллического кремния ($20 \times 20 \times 0.5 \text{ мм}^3$) помещалась в 50% раствор $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ для снятия поверхностного слоя оксида;
2. После 5 минут обработки подложка промывалась в дистиллированной воде и помещалась в суспензию порошка MD20;
3. Суспензия обрабатывалась в ультразвуке (до 1кВт, 5-15 минут);
4. Образец вынимался из суспензии и высушивался на ультрацентрифуге Spin150 с частотой вращения 1000 об/мин.;
5. Образец промывался в ОСЧ изопропиловом спирте и снова высушивался на центрифуге.

Основным преимуществом такого метода является использование ультразвуковой обработки повышенной мощности, позволяющей лучше разбивать агломераты из алмазных наночастиц. Этот прием обеспечивал плотность нуклеации на уровне 10^{10} - 10^{11} см^{-2} . В результате синтеза в СВЧ реакторе в режиме NCD в течение 30 минут образовалась пленка толщиной 250 нм (см. Рис. 77). Исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии показало, что шероховатость пленки в разных участках находится в диапазоне 15-25 нм (Рис. 78).

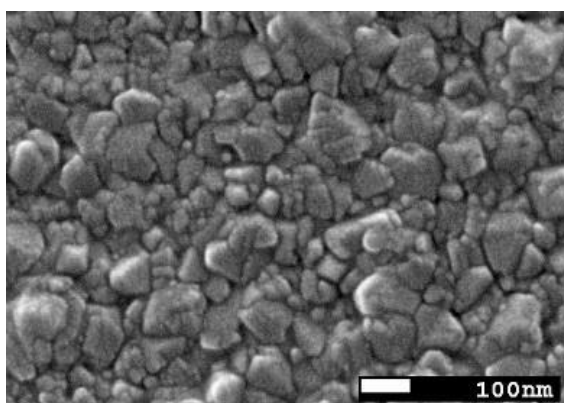


Рис. 77 Изображение РЭМ NCD пленки толщиной 250 нм, выращенной в СВЧ реакторе с использованием засева нанопорошком MD20 в мощном ультразвуке (1 кВт, 5 минут).

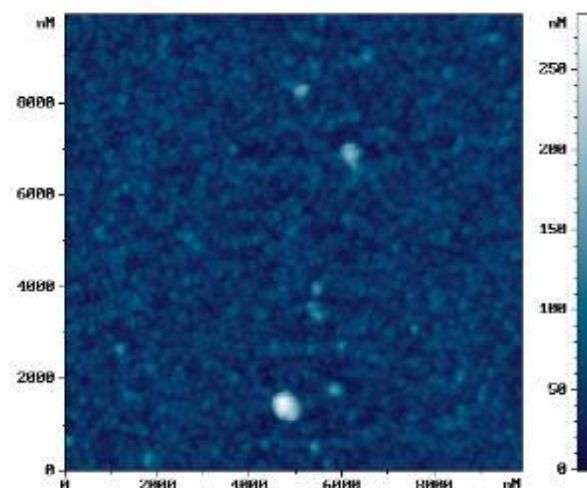


Рис. 78 Исследование поверхности тонкой NCD пленки методом атомно-силовой микроскопии. Значение r_{ms} данного участка пленки 17 нм.

Спектры фотолюминесценции (Рис. 79) и КР (Рис. 80) тонких нанокристаллических мембран показывают явные признаки алмаза (1333 см^{-1} КР) и мощного свечения Si-V центров (738 нм).

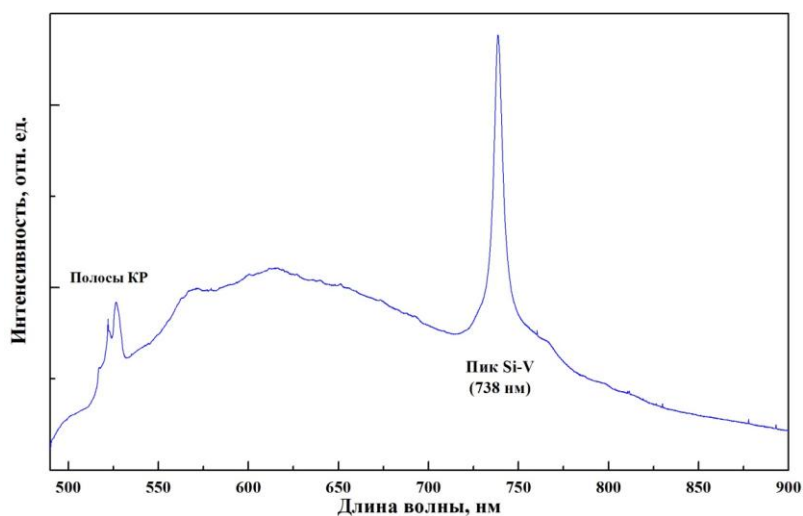


Рис. 79 Спектр ФЛ алмазной NCD мембраны толщиной 200 нм.

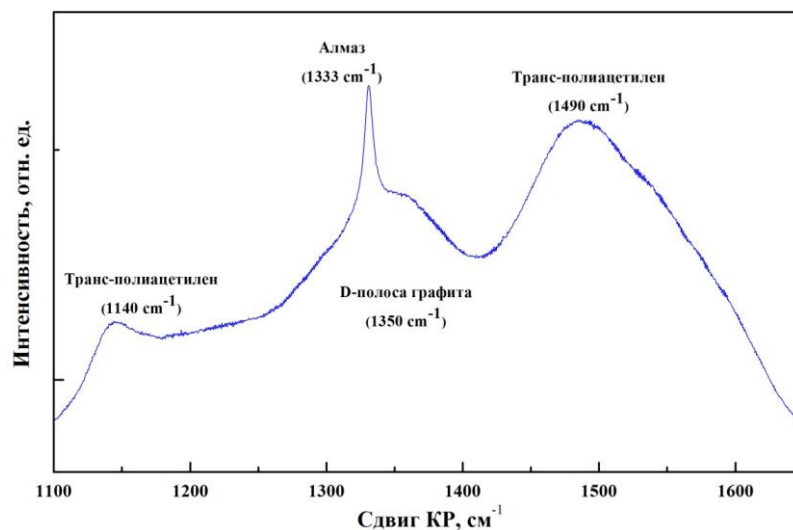


Рис. 80 Спектр КР алмазной NCD мембраны толщиной 200 нм.

5.5. Формирование структур оптических резонаторов

На основе изготовленных тонких алмазных мембран, обладающих в спектре ФЛ интенсивной линией Si-V, были изготовлены варианты тестовых оптических резонаторов различной геометрии. Для получения в мембране набора отверстий нужной конфигурации был использован метод прямой записи фокусированным ионным пучком (ФИП). В работе использовалась ионная пушка на основе жидкометаллического галлиевого источника (Ga^+) с ускоряющим напряжением 30 kV на основе платформы Quanta 3D FEG (Физический факультет МГУ). Оптимальный рабочий ток на уровне 35 пА был подобран для получения сквозных отверстий заданного диаметра в мембранах указанных толщин. При этом время однократной экспозиции было неизменно и составляло для каждого пикселя 1 мс. Глубина травления задавалась количеством циклов записи.

Для локального сглаживания поверхности мембраны производилось стравливание 20-50 нм алмазного слоя на участке $\sim 5 \times 7$ мкм². Массивы отверстий формировались в автоматическом режиме в соответствии с шаблонами, которые были изготовлены на основе работ [6,84] для усиления N-V и Si-V центров окраски соответственно. На Рис. 81 представлено изображение РЭМ полученных структур типа M1, M3 и M7.

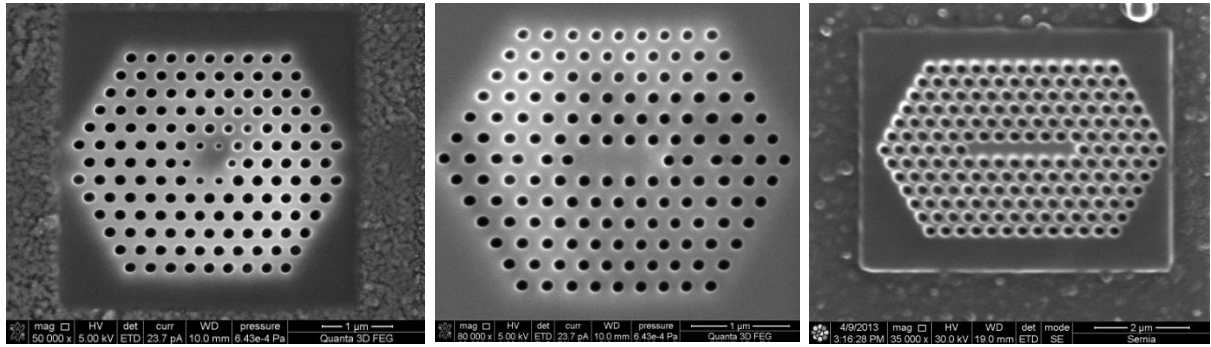


Рис. 81 Структуры оптического резонатора типа *M1*, *M3* и *M7* на тонкой (300 нм) NCD мембране. Прямоугольная область $5 \times 7 \text{ мкм}^2$ предварительно сглажена под действием ФИП. Точность формирования отверстий ионным пучком – 10 нм.

После изготовления методом ФИП литографии для очистки материала от остаточных атомов галлия образцы отжигались в вакууме при температуре 1000 °С. Избавление от графита производилось в серной кислоте с последующим отжигом на воздухе при температуре 430 °С. После каждого из данных этапов состояние мембран оценивалось в оптический микроскоп. Наибольшие разрушения (разрыв мембран) вызывал вакуумный отжиг при 1000 °С. Мембраны с диаметром более 1 мм частично или полностью отрывались от поддерживающей их подложки. На мембранах с диаметром более 500 мкм часто образовывались трещины. Можно сделать вывод, что оптимальными значениями диаметра для NCD мембран являются значения 200-300 мкм.

Таким образом, по своим прочностным и оптическим (фотолюминесцентным) характеристикам полученные NCD мембраны соответствуют требованиям, предъявляемым к материалу для оптических резонаторов.

Выводы к главе 5.

- Травление атомарным водородом пластин кремния, помещаемых в камеру СВЧ реактора и контактирующих с плазмой, приводит к образованию

силана и его радикалов, что позволяет осуществить «внешнее» легирование синтезируемого алмаза кремнием непосредственно в процессе CVD-роста. Эффективность метода подтверждена интенсивным свечением Si-V центров в спектре фотолюминесценции.

- Самолегирование обеспечивает на 3 порядка более высокую концентрацию примесного кремния, чем внешнее легирование, однако интенсивности свечения в спектре фотолюминесценции Si-V центров (нормированное к сигналу алмазной линии) данных методов одинаковы по порядку величины.

- Внешнее легирование позволяет сформировать центры окраски Si-V в NCD пленках, мембранах и изолированных алмазных наночастицах.

- При изготовлении резонаторных структур в NCD мембранах с помощью ФИП оптимальным (с точки зрения механической устойчивости) диапазоном диаметров мембран являются значения 200-300 мкм.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы были изучены процессы синтеза тонких микро- и нанокристаллических пленок методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме. Исследован и отработан процесс формирования алмазных пленок с использованием полимерных прекурсоров ПГК и ПНГК, которые способствуют формированию зародышей алмазной фазы на начальной стадии роста. С использованием порошков наноалмаза в качестве центров нуклеации получены пленки толщиной от 100 нм, и на их основе методом локального вытравливания подложки были получены тонкие MCD и NCD мембраны. Для таких пленок предложен и реализован метод легирования кремнием, источником которого является располагаемый рядом с подложкой кристаллический кремний, подверженный травлению в СВЧ плазме.

Получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что слои полимеров ПГК или ПНГК могут быть использованы в качестве прекурсора (источника зародышей алмаза) при синтезе микро и нанокристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме. Исследован процесс осаждения таких пленок и изолированных кристаллов в смесях метан-водород на подложках Si, покрытых слоем полимера, подвергнутого отжигу в инертном газе или вакууме. Показано, что зарождение алмаза происходит на продуктах термоллиза полимера, в результате получены сплошные пленки алмаза толщиной 1 - 8 мкм. Плотность нуклеации (центров зародышеобразования) весьма высока - порядка 10^8 - 10^9 см⁻² для прекурсора ПНГК, что сравнимо с величиной, характерной подложек с зародышами, нанесенными из суспензий порошков наноалмаза. Установлено, что плотность нуклеации можно еще более увеличить за счет мягкого окисления полимера (после отжига в инертной среде),

селективно удаляя графитоподобную компоненту в продуктах термолиза. С использованием легированного полимера ПНГК-Si получены алмазные частицы, содержащие центры окраски Si-V.

2. Путем введения полимера ПНГК в трехмерные матрицы с упорядоченной пористостью (темплаты из синтетического опала, состоящие из сфер SiO₂ диаметром около 300 нм, упакованных в кубическую ГЦК решетку) с последующим отжигом, CVD-синтезом и удалением в растворе кислот матрицы SiO₂, получены алмазные реплики со структурой инвертированного опала, как вариант фотонного кристалла.
3. Для создания центров окраски Si-вакансия в пленках и изолированных кристаллитах алмаза реализовано легирование кремнием в процессе их роста, используя кристаллический кремний в контакте с атомарным водородом плазмы в качестве поставщика Si в плазму. Получены профили по глубине введенного таким образом в алмазные пленки атомов Si, выделен вклад «самолегирования» (достигающий $\sim 10^{20}$ ат/см³) от кремниевой подложки, измерены спектры фотолюминесценции центров окраски Si-вакансия, излучающих на длине волны 738 нм.
4. Реализован метод изготовления микрокристаллических (МКА) и нанокристаллических алмазных (НКА) мембран, в том числе массивов мембран, толщиной от 200 нм до 5 мкм с диаметром окна от 100 мкм до 10 мм с использованием алмазной маски и вскрытия окон в маске лазерной абляцией. При стимуляции роста пленок наночастицами алмаза детонационного синтеза или дробленного НРНТ алмаза достигнута плотность нуклеации порядка 10^{11} см⁻². Показано, что шероховатость НКА-мембран в 5-10 раз меньше шероховатости МКА-мембран (при одинаковой толщине), а из-за уменьшенного рассеяния света коэффициент

оптического пропускания НКА-мембран в видимом диапазоне в 10-15 раз выше, чем для МКА-аналогов. Ионным травлением получены тестовые системы периодических наноотверстий в мембранах как элементов оптических резонаторов.

Список литературы

1. Balmer R., Brandon J., Clewes S. et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2009. – №21. – p. 364221-364244.
2. Aharonovich I., Greentree A., Prawer S. Diamond photonics // *Nature Photon.* – 2011. – №5. – p.397-405.
3. Yan C., Vohra Y., Mao H., Hemley R. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* – 2002. – №99. – p. 12523–12525.
4. Pezzagna S., Rogalla D. et al. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks // *New Journal of Physics.* – 2011. – 3. – 035024.
5. Vlasov I., Barnard A., Ralchenko V., et al. Nanodiamond Photoemitters Based on Strong Narrow-Band Luminescence from Silicon-Vacancy Defects // *Adv. Mater.* – 2009. – 21. – p. 808.
6. Riedrich-Möller J. et al. One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond // *Nature Nanotechnology.* – 2012. – №7. – p. 69-74.
7. Collins A. The colour of diamond and how it may be changed // *J.Gemm.* – 2001. – T. 27 – № 6. – p. 341-359.
8. Hayashi K., Yamanaka S., Okushi H., Kajimura K. Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements // *Appl. Phys. Lett.* – 1996 – V. 68, № 3 – p. 376-378.
9. Umezava H. et al. Potential applications of surface channel diamond field-effect transistors // *Diamond and Related Materials.* – 2001. – Vol. 10. – p. 1743-1750.
10. Ishizaka H. et al. DC and RF characteristics of 0.7 micron-gate-length diamond metal-insulator-semiconductor field effect transistor // *Diamond and Related Materials.* – 2002. – Vol. 11 – p. 378-402.

11. Sicignano F., Vellei A., Rossi M., Conte G., Lavanga S., Lanzieri C., Cetronio A., Ralchenko V. MESFET fabricated on deuterium-implanted polycrystalline diamond // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - №16. - p. 1016-1019.
12. Kato H., Makino T., Ogura M., Takeuchi D., Yamasaki S. Fabrication of bipolar junction transistor on (001)-oriented diamond by utilizing phosphorus-doped n-type diamond base // *Diamond and Related Materials*. - 2013. - Vol. 34. - p. 41-44.
13. Blatt H., Tracy R.J. *Petrology* – San Francisco, CA: Freeman – 1996 p. 212.
14. Bundy F., Hall H., Strong H., Wentorf R. Man – Made Diamonds // *Nature*. – 1955. – № 176. – p. 51-55.
15. Bundy F. Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus // *J. Chem. Phys.* – 1963. – №38. – p. 631-643.
16. Burns R., Hansen J., Spits R., Sibanda M., Welbourn C., Welch D. Growth of high purity large synthetic diamond crystals // *Diamond & Related Materials*. – 1999. – V. 8. - № 8-9. – p. 1433-1437.
17. Burns R. et al Diamonds for X-Ray optical applications at 3rd and 4th generation X-Ray sources // *Proc. SPIE* – 2007. –V. 6705. – p. 67050K.
18. Hemley R., Chen Y.-C., Yan C.-S. Growing diamond crystals by chemical vapor deposition // *Elements*. – 2005. – p. 105-108.
19. Prelas M., Popovici G., Bigelow L. *Handbook of industrial diamonds and diamond films* // New York: Marcel Dekker – 1998.
20. Goodwin D., Butler J. Theory of diamond chemical vapor deposition. In: *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, eds. M. A. Prelas, G. Popovici and L. K. Bigelow. Marcel Dekker Inc., New York, 1996, p. 1–70.
21. Butler J., Cheesman A., Ashfold M. Recent progress in the understanding of CVD growth of diamond // *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors* (ed. R.S. Sussmann), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009, p. 103–124.
22. Ральченко В., Савельев А., Попович А., Власов И., Воронина С.,

- Ашкинази Е. Двухслойные теплоотводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия // Микроэлектроника. – 2006. - Т.35. - №4. - с. 243-248.
- 23.Ralchenko V., Galkina T., Klokov A., Sharkov A., Chernook S., Martovitsky V. CVD diamond films for SOI technologies // in D. Flandre et al. (eds), Science and Technology of Semiconductor-On-Insulator Structure and Devices Operating in a Harsh Environment, Kluwer, 2005, p. 77-84.
- 24.Sukhadolau A., Ivakin E., Ralchenko V., Khomich A., Vlasov A., Popovich A. Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures // Diamond and Related Materials. – 2005. – Т. 14. - No.3-7, p. 589-593.
- 25.Karczemska A., Witkowski D., Ralchenko V., Bolshakov A., Sovyk D., Lysko J., Hassard J. Diamond Microfluidic Devices manufactured with replica method // Proceedings of the 5th International Conference on Perspective Technologies and Methods in MEMS Design, MEMSTECH 2009 , art. no. 5069693, 2009, p. 17-19.
- 26.Parshin V., Ralchenko V., Konov V. Diamonds for High-Power Gyrotron Window // Proc. of 23rd Conf. on Infrared and Millimeter Waves, U.K. – 1998. – № 7-11. – p. 232 – 233.
- 27.Polyakov V., Rukovishnikov A., Rossukanyi N., Ralchenko V., Spaziani F., Conte G. Photoconductive and photovoltaic properties of diamond films // Diamond and Related Materials. – 2005. - №14. – p. 594-597.
- 28.Галкина Т., Клоков А., Шарков А., Хмельницкий Р., Гиппиус А., Дравин В., Ральченко В., Савельев А. БолOMETрический приемник, встроенный в объём поликристаллического CVD алмаза // ФТТ. – 2007. – Т. 49. - Вып. 4. - с. 621-626.
- 29.Ральченко В., Савельев А., Конов В., Маццео Дж., Спазиани Ф., Конте Дж., Поляков В. УФ детекторы на основе поликристаллических алмазных пленок для эксимерных лазеров // Квантовая электроника. – 2006. - Т. 36. - №6. – с. 487-488.
- 30.Mazzeo G., Salvatori S., Conte G., Ralchenko V., Konov V. Electronic

- performance of 2D-UV detectors // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – №16. – p. 1053-1057.
31. Matsumoto S., Sato Y., Tsutsumi M., Setaka N. Growth of Diamond Particles from Methane–Hydrogen Gas // *J. Mater. Sci.* – 1982. – V. 17. – p. 3106-3112.
32. Matsui Y., Yabe H., Hirose Y. The Growth Mechanism of Diamond Crystals in Acetylene Flames // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 29. – № 8. – p. 1552-1560.
33. Kurihara K., Sasaki K., Kawarada M., Koshino N. High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – p. 437-438.
34. Bachmann P. Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition of Diamond // *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. Marcel Dekker. New York. – 1997. – p. 821-850.
35. Isberg J., Hammettsberg J., Johansson E., et al. High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – p. 1670-1672.
36. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmel'nitskii R. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: thermal and optical properties // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - Vol. 16. - p. 2067-2073.
37. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике // *Электроника: Наука, технологии, бизнес*. - 2007. - №4. - с. 58-67.
38. Smolin A., Ralchenko V., Pimenov S., Kononenko T., Loubnin E. Optical monitoring of nucleation and growth of diamond films // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. - №62. – p. 3449–3451.
39. Shenderova O., Hens S., McGuire G. Seeding slurries based on detonation nanodiamond in DMSC // *Diamond and Related Materials*. - 2010. - Vol. 19. - p. 260-267.
40. Ralchenko V., Smolin A., Korotoushenko K. et al. A technique for

- controllable seeding of ultrafine diamond particles for growth and selective-area deposition of diamond films // Proc. 2nd Int. Conf. on Applications of Diamond Films and Related Materials. ed. by M. Yoshikawa, et al., MIU, Tokyo. - 1993. - p. 475.
41. Visscher G., Nesting D., Badding J., Bianconi P. Poly(phenylacetylene): a polymer precursor to diamond-like carbon // Science. – 1993. - Vol. 260. №5113. - p. 1496–1499.
 42. Bianconi P., Joray S., Aldrich B. et al. Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer // Journal of the American Chemical Society. - 2004. - Vol. 126. - p. 3191–3202
 43. Kromka A., Potocky S., Rezek B., Babchenko O., Kozak H., Vanecek M., Michalka M. Role of polymers in CVD growth of nanocrystalline diamond films on foreign substrates // Physica Status Solidi (b). - 2009. - Vol. 246. - p. 2654-2657.
 44. Wang X., Chen J., Zheng Z. et al. Synthesis of diamond from polymer seeded with nanometer-sized diamond particles // Journal of Crystal Growth. - 1997. - Vol. 181. - p. 308-313.
 45. Sun Z., Shi X., Wang X. et al. Morphological features of diamond films depending on substrate temperatures via a low pressure polymer precursor process in a hot filament reactor // Diamond and Related Materials. - 1998. - Vol. 7. - p. 939-943.
 46. Chen J., Wang X., Zheng Z., Yan F. Nucleation and growth of diamond on silicon substrate coated with polymer // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 346. - p. 120-124
 47. Nur Y., Pitcher M., Seyyidoglu S., Toppare L. Facile Synthesis of Poly(hydridocarbyne): A precursor to diamond and diamond-like ceramics // Journal of Macromolecular Science. - 2008. Part A. – T 5. - №45. - p. 358–363.
 48. Toppare L., Pitcher M., Cengiz H., Nur Y. Electrochemical polymerization of hexachloroethane to form poly(hydridocarbyne): a pre-ceramic polymer

- for diamond production // *Journal of Materials Science*. - 2009. - Vol. 44. - p. 2774–2779.
49. Булычев Б., Звукова Т., Сизов А., Александров А., Коробов Ю., Канзюба М., Хомич А. Поли(нафталингидрокарбин): синтез, изучение и применение для получения тонких алмазных пленок // *Известия РАН. Серия химическая*. - 2010. - № 9. - С. 1678-1682.
50. Zakhidov A., Vaughman R., Iqbal Z. et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // *Science*. - 1998. - Vol. 282. - p. 897- 901.
51. Ральченко В., Совык Д., Большаков А. и др. Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // *Физика твердого тела*. – 2011. - Т. 53. - №6. - с. 1069-1071.
52. Windischmann H., Epps G., Ceasar G. Properties of large area diamond membranes for X ray lithography // *Carbon*. – 1990. - Vol. 28. - №6. - p. 754.
53. Ravet M., Rousseaux F. Status of diamond as membrane material for X-ray lithography masks // *Diamond and Related Materials*. – 1996. - №5. – p. 812-818.
54. Windischmann H., Epps G. Properties of Diamond Membranes for X-ray Lithography // *J. Appl. Phys.* – 1990. - №68. – p. 5665–5673.
55. SchaÈfer L., Bluhm A., Klages C., LoÈchel B., Buchmann L., Huber H. Diamond membranes with controlled stress for submicron lithography // *Diamond & Related Materials*. – 1993. - № 2. – p. 1191.
56. Conte G., Mazzeo G., Salvatori S., Trucchi D., Ralchenko V. Diamond photoconductive structures for positioning of X-ray beam // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. A*. – 2005. - №551. – p. 83-87.
57. Дворянкин В., Кудряшова А., Ральченко В. Детекторы рентгеновского излучения на основе поликристаллических алмазных пленок // *Краткие сообщения по физике*. – 2006. - № 9. - с. 44-49.
58. Conte G., Girolami M., Salvatori S., Ralchenko V. X-ray polycrystalline

- diamond detectors with energy resolution // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. - №91. - 183515.
59. Tsuboi S., Okuyama H., Ashikaga K., Yamashita Y. Improvement of diamond X-ray mask membrane: Optical transmittance, surface roughness and irradiation durability // *J. Vac. Sci. Technol. B* 13. – 1995. - №6. - 3099.
60. Ravet M., Rousseaux F., Chen, Y. et al Evaluation of a diamond-based X-ray mask for high resolution X-ray proximity lithography // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* – 1995. - Vol.13. - №6. - p. 3055 – 3060.
61. Snigirev A., Yunkin V., Snigireva I. et al. "Diamond refractive lens for hard X-ray focusing", in *Design and Microfabrication of Novel X-Ray Optics*, D.C. Mancini, Editor, *Proceedings of SPIE.* - Vol. 4783. – 2002. - p. 1-9.
62. Ying X., Luo J., Wang P. et al. Ultra-thin freestanding diamond window for soft X-ray optics // *Diamond and Related Materials.* – 2003. - №12. - p. 719-722.
63. Vivensang C., Ferlazzo-Manin L., Ravet M. et al. Surface smoothing of diamond membranes by reactive ion etching process // *Diamond and Related Materials.* - 1996. – Vol. 5. - №6–8. - p. 840-844.
64. Bernard V., Daussy C., Gicquel A., Anger E. Polarization properties of thin films of diamond // *C. Chardonnet Applied Optics.* – 1996. - Vol. 35. - №34. - p. 6692-6697.
65. Ramesham R., Ellis C., Olivas J., Bolin S. Fabrication of diamond membranes for MEMS using reactive ion etching of silicon // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 330. - №2. – p. 62-66.
66. Ribbing C., Rangsten P., Hjort K. Diamond membrane based structures for miniature X-ray sources // *Diamond and Related Materials.* – 2002. - Vol. 11. - №1. - p. 1-7.
67. Ribbing C., Cederström B., Lundqvist M. Microstructured diamond X-ray source and refractive lens // *Diamond and Related Materials.* – 2003. - Vol. 12. - №10–11. – p. 1793-1799

68. Белоусов М., А. Ильичев Э., Е. Кулешов А. и др. Маска для формирования микрорисунка алмазной пленке // Письма в ЖТФ. – 2012. - Т. 38. - №5, с. 49-51.
69. Белоусов М., Ильичев Э., Кулешов А. и др. Усилитель электронного потока на кремниевых решетках, покрытых алмазной пленкой // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. - №6. - с. 45-51.
70. Kudo T., Takahashi S., Nariyama N. Synchrotron radiation x-ray beam profile monitor using chemical vapor deposition diamond film // Review of scientific instruments – 2006. – Т. 77. - №12. – 123105.
71. Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // Phys. Status Solidi, A. – 2006. – Т. 203. - №13. - 3307.
72. Rabeau J., Stacey A., Rabeau A., Prawer S., Jelezko F., Mirza I., Wrachtrup J. Single nitrogen vacancy centers in chemical vapor deposited diamond nanocrystals // Nano Lett. - .2007. – Т. 7. - №11. – p. 3433-3437.
73. Gaebel T., Popa I., Gruber A., Domhan M., Jelezko F., Wrachtrup J. Stable single-photon source in the near infrared // New J. Phys.. – 2004. – Т. 6. – Art. №98.
74. Barnard A., Vlasov I., Ralchenko V. Predicting the distribution and stability of photoactive defect centers in nanodiamond biomarkers // J. Mater. Chem.. – 2009. - Т. 19. - №360.
75. Purcell E. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // Phys. Rev. – 1946. - №69, p. 681.
76. Tomljenovic-Hanic S., Steel M., de Sterke C., Salzman J. Diamond based photonic crystal microcavities // Opt. Express. – 2006. - №14. – p. 3556-3562.
77. Tomljenovic-Hanic S., Greentree A., de Sterke C., Prawer S. Flexible design of ultrahigh-Q microcavities in diamond-based photonic crystal slabs // Opt. Express. – 2009. - №17. – p. 6465–6475.
78. Neu E. et al. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // New Journal of

- Physics. – 2011. - №13. - 025012.
79. Checoury X., Neel D., Boucaud P. et al. Nanocrystalline diamond photonics platform with high quality factor photonic crystal cavities // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Т. 17. - №101, 171115.
80. Kreuzer C., Riedrich-Möller J., Neu E., Becher C. Design of Photonic Crystal Microcavities in Diamond Films // *Opt. Express.* – 2008. - №16. – p. 1632-1644.
81. Bayn I. et al. Processing of photonic crystal nanocavity for quantum information in diamond // *Diamond & Related Materials.* – 2011. - №20. – p. 937–943.
82. Тукмаков К., Володкин Б., Павельев В. И др. Фотонно-кристаллический резонатор на алмазной пленке // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета.* – 2012. - №7. - с. 112-116.
83. Tukmakov K., Volodkin B., Pavelyev V. et al. Fabrication of diamond film-based photonics with focused ion beam // *Techn. Digest of Int. Conf. on Lasers, Applications and Technologies (LAT 2013), 18-22 June 2013, Moscow, LAT-04, p.41-42.*
84. Wang C., Hanson R., Awschalom D., Hu E., Feygelson T., Yang J., Butler J. Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. - №91. - 201112.
85. Zazula J. On graphite transformations at high temperature and pressure induced by absorption of the LHC beam // *LHC Project Report 78/97, CERN, Geneva; 1997.*
86. Сизов А., Звукова Т., Булычев Б. Механохимический синтез поли(гидридокарбина) // *Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 25-30 сентября 2011 г., Волгоград, Россия, Тезисы докладов, Т. 3, с.181.*

87. Zhu H.-X., Mao W.-M., Feng H.-P., Lu F.-X., Vlasov, I.I., Ralchenko, V.G., Khomich, A.V. Influence of methane concentration on crystal growing process in CVD free standing diamond films // *Journal of Inorganic Materials.* – 2007. - Vol. 22. - №3. – p. 570-576.
88. Gruen D., Zuiker C., Krauss A., Pan X Carbon dimer, C₂, as a growth species for diamond films from methane/hydrogen/argon microwave plasmas // *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films.* – 1995. – №13. – p. 1628-1632.
89. Zhou H., Nagatsu M. et al. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/CH₄/H₂ microwave plasma for nano-crystalline diamond film deposition // *Diamond & Related Materials.* – 2007. - Vol.16. - p. 675-678.
90. Mitsuda Y., Kojima Y., Yoshida T., Akashi K. The growth of diamond in microwave plasma under low pressure // *Journal of Materials Science.* – 1987. – Vol. 22. – №5. – p. 1557-1562.
91. Cao W., Li G.-W., Wu J.-P., Ma Z.-B. Effect of CH₄ concentration on the radicals of CH₄/H₂ plasmas in MP-CVD // *Journal of Optoelectronics Laser.* – 2013. - Vol. 24. - №5. – p. 946-950.
92. Ralchenko V., Smolin A. , Korotoushenko K. et al. A technique for controllable seeding of ultrafine diamond particles for growth and selective-area deposition of diamond films // *Proceedings of the 2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials*, ed. by M. Yoshikawa, et al., MIU, Tokyo, 1993, p.475-480