

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

На правах рукописи

Совык Дмитрий Николаевич

Плазмохимический синтез
трёхмерных структур из алмаза методом реплики

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук Ральченко В.Г.

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА АЛМАЗА. ИСТОРИЯ И ИНТЕРЕС К ГАЗОФАЗНОМУ РОСТУ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРЁХМЕРНЫХ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР. МЕТОД РЕПЛИКИ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.	13
1.1. Методы синтеза алмаза	13
1.2. Свойства алмаза и области применения трёхмерных алмазных структур	13
1.3. Краткая история газофазного синтеза алмаза	16
1.4. Современный интерес к газофазному синтезу алмаза	18
1.5. Сравнение методов газофазного роста алмаза	20
1.6. Методы получения трёхмерных алмазных структур	29
1.7. Выводы из обзора литературы	31
Глава 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕГРИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ И КАНТИЛЕВЕРОВ	32
2.1. Введение в главу 2	32
2.2. Общая схема процесса и изготовление кремниевых темплатов	34
2.3. Синтез и лазерная резка интегрированных с кантилеверами алмазных игл методом реплики	37
2.4. Исследование морфологии и фазового состава полученных интегрированных алмазных игл и кантилеверов	39
2.5. Исследование результатов работы интегрированных алмазных игл и кантилеверов в сканирующем силовом микроскопе	41
2.6. Выводы из главы 2	44
Глава 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ ЧИПОВ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА	46
3.1. Введение в главу 3	46
3.2. Дизайн и изготовление кремниевых темплатов для получения алмазных чипов для капиллярного электрофореза	50
3.3. Синтез алмазных чипов для капиллярного электрофореза методом реплики	53
3.4. Исследование морфологии и фазового состава полученных алмазных чипов для капиллярного электрофореза	54
3.5. Моделирование нагрева жидкости в алмазных чипах для капиллярного электрофореза	56
3.6. Выводы из главы 3	57

Глава 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ МИКРОЭМИТТЕРОВ ИЗ АЛМАЗА С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ «КРЕМНИЙ-ВАКАНСИЯ»	59
4.1. Введение в главу 4	59
4.2. Изготовление темплатов и создание фотонных эмиттеров	62
4.3. Исследование морфологии, фазового состава и оптических свойств полученных микроэмиттеров	65
4.4. Выводы из главы 4	69
Глава 5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ АЛМАЗА СО СТРУКТУРОЙ ОПАЛА	71
5.1. Введение в главу 5	71
5.2. Схема синтеза и поиск коллоидно-устойчивой суспензии алмазного порошка для засева макро- и мезопористых темплатов	75
5.3. Создание центров кристаллизации алмаза в порах кремниевых темплатов	80
5.4. Синтез алмазных опалов	81
5.5. Исследование структуры и фазового состава алмазных опалов	82
5.6. Исследование оптических свойств фотонных кристаллов из поликристаллического алмаза со структурой опала	87
5.7. Задачи на будущее	89
5.8. Выводы из главы 5	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
БЛАГОДАРНОСТИ	95
ЛИТЕРАТУРА	97
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	109

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых функциональных материалов с рекордными свойствами обеспечивает быстрое развитие современной науки и техники. Ярким представителем таких перспективных материалов является алмаз, обладающий набором непревзойдённых механических, тепловых, оптических, электрических, трибологических и химических свойств. Природный алмаз, добываемый в различных странах мира, в том числе и в России, используется преимущественно при изготовлении ювелирных украшений и абразивных инструментов; он дорог, сильно ограничен в размерах, а его дефектность и свойства варьируются в широких пределах, что сковывает применение природных кристаллов в различных областях техники и требует трудоёмкой сортировки природного материала. Снизить себестоимость алмаза, увеличить размеры кристаллов и получать партии изделий из него с заданными свойствами возможно лишь синтезируя их на промышленных предприятиях.

История синтеза алмаза насчитывает уже свыше 60 лет с того момента, когда на основе термодинамических расчётов диаграммы состояния углерода 97 в 1953 году были получены первые кристаллы методом высоких давлений и температур [2]: кристаллизация алмаза из раствора углерода в расплаве карбида железа шла при температуре 4000К и давлении 8 ГПа. Три годами позже [3] при нагреве до ~1200К в атмосфере углеводорода при пониженном давлении было реализовано химическое осаждение из газовой фазы (в англоязычной литературе – Chemical Vapor Deposition или CVD) – единственный на сегодняшний день метод, позволяющий выращивать сплошные образцы и изделия из алмаза размером свыше 12 мм. В наши дни типичной исходной средой для химического осаждения алмаза является плазма метана и водорода, которая нагревает подложку до температуры 600-1200°С и служит источником частиц для осаждения алмазной плёнки.

При температурах от комнатной до 1500К алмаз является стабильной фазой углерода при давлении свыше 1,4 ГПа [1], поэтому при перекристаллизации алмаза при более низком давлении неизбежно образуется термодинамически устойчивый графит. Невозможность перекристаллизовать материал при нормальном или пониженном давлении серьёзно затрудняет его обработку: так, например, нельзя отливать его в готовую форму, что позволило бы дёшево производить алмазные структуры из природного или детонационного порошка – можно лишь спекать образцы при давлении от 8 ГПа и температуре свыше 1400°С [4]. Между тем, для практического использования алмаза в фотонике, оптике, биомедицине часто необходимо получать профилированные поверхности изделий с нано- и микрометровым разрешением. Трёхмерные структуры можно создавать, используя лазерное или ионное облучение, травление каталитически активными металлами, реактивное ионное травление через маски, изготовленные с применением фото- или электронной литографии. Зачастую перед

профилированием необходимо полировать поверхность алмаза механически. Перечисленные стадии обработки резко увеличивают время изготовления и стоимость изделий. В очень редких случаях можно получить 3-мерные микроструктуры специальной формы более простым путём. Примером является изготовление монокристаллических алмазных игл для сканирующей зондовой микроскопии методом химического осаждения из газовой фазы [5], основанный на травлении кислородом поликристаллической пленки с колончатой структурой. Преимущественное травление дефектных границ зёрен приводит к выделению алмазных кристаллитов в виде пирамид-игл длиной единицы и десятки микрометров. Весьма привлекательным подходом получения алмазных структур является их выращивание из готовых форм (net-shape technology) – метод реплики, легко сочетающийся с отработанными методами профилирования неалмазных материалов, которые используются в массовом производстве. Его основные этапы: (1) создание структурированной подложки – темплата, например, с помощью литографии и травления, или же самосборкой; (2) химическое осаждение алмаза из газовой фазы на поверхности или в объёме подложки; (3) последующее химическое удаление подложки и получение реплики исходной структуры. Впервые прототип метода реплики был предложен в 1982 г. А.Ф. Беяниным и соавторами [6]. Известно лишь небольшое количество публикаций в мире по выращиванию готовых алмазных форм этим методом, например по закрытым микроканалам для систем хроматографического анализа белков [7], трёхмерным структурам инвертированного опала [8], массивам микропирамид для полевой электронной эмиссии [9], антиотражающим оптическим структурам [10]. Однако сколько-нибудь систематических исследований метода реплики не проводилось. Неясным остается вопрос об эффективности внесения центров кристаллизации в нанопористые темплаты, без чего осаждение алмаза невозможно. Совершенно не исследован метод повторной реплики (двойной инверсии) для получения прямых, а не инвертированных структур алмаза, хотя для формовки других материалов, например, металлических опалов [11], такой подход известен. В настоящее время создание рельефных алмазных структур для фотоники, содержащих люминесцентные источники с центрами окраски азот-вакансия или кремний-вакансия для задач квантовой информатики по-прежнему основано на пост-ростовой обработке (травлении) алмаза, хотя метод реплики мог бы значительно расширить разнообразие получаемых форм.

Учитывая преимущества метода реплики, а также современные потребности в использовании профилированных алмазных компонент для сканирующей зондовой микроскопии, фотоники, сенсоров и других применений, можно сделать вывод, что **исследования** в данной области являются **актуальными, важными и своевременными**.

Целью диссертационной работы является разработка метода реплики для выращивания в СВЧ-плазме 3-мерных алмазных нано- и микроструктур заданной формы, исследование их структуры, механических, тепловых и оптических свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследовать способы создания центров кристаллизации на поверхностях сложной формы из суспензий наноалмазов, в том числе в объёме мезопористых темплатов;
- изучить процессы осаждения сплошных алмазных плёнок на трёхмерных поверхностях с микро- и нанометровым рельефом;
- исследовать возможности использования метода двойной реплики для синтеза трёхмерных алмазных структур;
- исследовать геометрию полученных алмазных структур и её соответствие структурам, задаваемым темплатами, изучить строение и физические свойства алмазных реплик.

Научная новизна

Основные результаты, полученные в диссертации, имеют приоритетный характер. Из них можно выделить следующие:

1. Разработан вариант суспензии наноалмаза, позволяющий создавать высокую поверхностную плотность центров кристаллизации алмаза в объёме мезо- и макропористых темплатов для последующего их зарастивания в СВЧ плазме и получения максимально точных алмазных реплик.

2. Методом двойной реплики темплата из мезопористого опала, состоящего из сфер SiO_2 , впервые синтезированы из газовой фазы трёхмерные фотонные кристаллы из поликристаллического алмаза со структурой опала. Обнаружено, что они состоят из полых сфер диаметром 270-430 нм с толщиной стенок 13-40 нм. Обнаружен переход алмазной структуры преимущественно графитовую при больших (>35 мкм) толщинах копируемого темплата, что связано с дезактивацией газового прекурсора в порах. Образцы алмазных опалов демонстрируют брэгговское отражение в видимом диапазоне, спектральное положение которого хорошо согласуется с формулой Брэгга для полых структур.

3. Методом реплики выращены интегрированные («монолитные») поликристаллические алмазные иглы и кантилеверы для сканирующей силовой микроскопии. Исследован процесс наногравировки поверхности сапфира и кремния с помощью полученных игл, показано, что они пригодны также для съёмки созданного рельефа в режиме записи топографии поверхности.

4. Методом реплики кремниевых структур, созданных глубоким плазменным травлением, получены алмазные чипы (кюветы) для капиллярного электрофореза с системой откры-

тых микроканалов с высоким (10:1) аспектным отношением глубины (250 мкм) к ширине (25 мкм). Численное моделирование показало, что благодаря высокой теплопроводности алмаза джоулев нагрев стенок таких кювет на порядок меньше, чем стандартных кювет из стекла с одинаковой геометрией, что является предпосылкой для устранения перегрева жидкости в микроканалах, сокращения времени биохимического анализа и увеличения его точности.

5. Разработан новый подход к формированию алмазных фотоэмиттеров с центрами фотолюминесценции кремний-вакансия, позволяющий в одном процессе совместить кристаллизацию, легирование и формирование столбчатых микроструктур. Гомоэпитаксией от монокристалльной подложки алмаза сквозь окна в маске Si получены двумерные массивы фотоэмиттеров размером 5 мкм с периодом 10 мкм, обладающие высоким контрастом фотолюминесценции SiV центров по отношению к фону от подложки.

Практическая значимость работы

Предложены и экспериментально реализованы четыре оригинальные схемы синтеза трёхмерных алмазных нано- и микроструктур методом реплики, каждая из которых направлена на практическое использование определенного сочетания рекордных свойств алмаза.

Интегрированные иглы и кантилеверы могут быть использованы в составе сканирующих силовых микроскопов для наногравировки поверхности материалов, в том числе с повышенной твёрдостью.

Микроканальные системы в алмазе могут найти применение при изготовлении чипов с высокой теплопроводностью для капиллярного электрофореза.

Метод выращивания столбчатых алмазных структур может быть применен для создания ярких однофотонных эмиттеров для квантовой криптографии и оптических компьютеров. Метод также можно использовать для получения сверхтвёрдых алмазных штампов для нанесения отпечатков в различных материалах, например, оптических решёток или антиотражающих структур на поверхности оптических элементов.

Метод создания упорядоченных алмазных структур с решеткой опала может быть использован для создания фотонных кристаллов на видимый диапазон спектра.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на следующих конференциях:

1. Международная конференция по химии и химической технологии «МКХТ-2003», Москва, 2003.
2. Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности», Брест, Беларусь, 2007.

3. XIX European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides «Diamond 2008», Sitges, Spain, 2008.
4. VIII International Conference on Microtechnology and Thermal Problems in Electronics «MicroTherm'2009», Łódź, Poland, 2009.
5. MEMSTECH 2009, Perspective Technologies and Methods in MEMS Design. 5-th International Conference, Lvov, Ukraine, 2009.
6. Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Опалоподобные структуры», Санкт-Петербург, 2010.
7. «V Wide Bandgap Materials – progress in synthesis and applications» and VII Diamond & Related Films International Conferences, Zakopane, Poland, 2010.
8. «Diamond 2010», XXI European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Budapest, Hungary, 2010.
9. III Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 2010», Москва, 2010.
10. VII Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства», Суздаль, 2010.
11. IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано 2011», Москва, 2011.
12. Международная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной химической природы», 16-18 октября 2012, Казань.
13. II Конференция молодых учёных ИОФ РАН, Москва, 24 апреля 2014 года.
14. «Diamond 2014», XXV International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid, Spain, 2014.

Достоверность

Достоверность результатов подтверждается: (1) воспроизводимостью экспериментов, (2) использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, (3) общим согласованием с результатами других исследователей.

Личный вклад автора

Все алмазные образцы синтезированы лично автором. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены соискателем под руководством к.ф.м.-н. Ральченко В.Г. Исследования методом электронной микроскопии образцов проводились как лично автором, так и совместно с соавторами опубликованных работ, другие анализы экспериментальных результатов выполнены соавторами опубликован-

ных работ при непосредственном участии соискателя. Автор также принимал участие в представлении результатов работы в печать.

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 16 работах, в числе которых 5 статей из базы данных «Web of Science» – из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации. Список публикаций по теме работы приведён в конце диссертации.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объём работы – 110 страниц. Диссертация содержит 40 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 169 источников.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований.

В **первой главе** кратко изложены свойства, области применения и методы синтеза искусственных алмазов. На основе сопоставления существующих на сегодняшний день методов обработки алмаза делается вывод, что применение метода реплики является наиболее привлекательным для получения трёхмерных алмазных нано- и микроструктур. Он позволяет воспроизводимо создавать трёхмерные структуры из алмаза, избегая трудоёмкой или технически неосуществимой его обработки. На основе анализа методов синтеза делается вывод, что применение метода реплики возможно лишь в сочетании с химическим осаждением алмаза из газовой фазы. Для создания матриц (темплатов), определяющих форму алмазных изделий, предлагается использовать, например, фотолитографию, электронно-лучевую или ионно-лучевую литографию, или метод самосборки (золь-гель технологию).

Вторая глава посвящена созданию методом реплики и тестированию интегрированных поликристаллических алмазных игл и кантилеверов на сканирующем силовом микроскопе (ССМ). Описывается методика получения интегрированных алмазных игл и кантилеверов на основе стандартной фотолитографии на кремнии и лазерной резки, которая позволяет избежать ручной работы по приклеиванию иглы зонда к её платформе (балке). Приведены результаты электронно-микроскопического и фазового анализов монолитных алмазных игл и кантилеверов толщиной 100 мкм и радиусом закругления иглы 50 нм. Было показано, что интегрированные алмазные иглы и кантилеверы из поликристаллического алмаза успешно работают в сканирующем силовом микроскопе «Наноскан». Алмазной иглой на кремнии (микротвёрдость по Виккерсу 9 ГПа на грани (111)), сапфире (микротвёрдость по Виккерсу

17 ГПа на грани (0001)) выгравированы канавки глубиной 15-45 нм, после чего с помощью той же алмазной иглы сняты их изображения. Эти изображения полностью соответствуют изображениям, снятым на СЗМ «Solver P-47» с помощью Si кантилевера с иглой радиусом закругления 10 нм. Измерено разрешение, которое даёт ССМ с алмазным кантилевером: оно составило 28 нм в латеральной плоскости и 1 нм в вертикальной плоскости.

Третья глава посвящена разработке, изготовлению методом реплики и изучению микрочипов (кювет) для капиллярного электрофореза. Приводится схема и описывается методика их получения, основанная на использовании кремниевых темплатов с высоким аспектным отношением. Экспериментально найдены верхний и нижний пороги удельной мощности ультразвуковых колебаний, в пределах которых оказывается возможным засеять Si темплат наноалмазом с плотностью $> 10^{10}$ частиц/см². Обнаружено, что краевой эффект – концентрация СВЧ плазмы на выступающих гребнях Si темплата и, как следствие, их перегрев – также ограничивает аспектное отношение микроканалов, которое можно получить данным методом. Приводятся результаты исследований полученных алмазных чипов с аспектным отношением ширины каналов 1:5 и 1:10 методами электронной микроскопии, спектроскопии КР, теплового анализа. Методом компьютерного моделирования с помощью программы «CoventorWare» вычислены и сопоставлены между собой профили распределения температур алмазного чипа для электрофореза и традиционного стеклянного чипа при высокой плотности тока. Показано, что замена стекла алмазом позволяет снизить перегрев жидкости в микроканалах с 50 до 3 К. Это позволит увеличить точность биохимического анализа, а также ускорить процессы перемещения, смешения, синтеза, разделения, анализа жидких фаз в микрокапиллярных устройствах.

Четвёртая глава посвящена созданию фотонных микроэмиттеров из алмаза с центрами окраски (фотолюминесценции) «кремний-вакансия» (SiV) и изучению их оптических свойств. Центры SiV в алмазе представляют интерес для использования в квантовой криптографии, создания фотонных устройств и квантовых компьютеров, работающих при комнатной температуре. С помощью метода реплики в одном процессе удалось совместить равномерное легирование примесью Si, дающей центры люминесценции (при этом источником легирования служила маска в виде тонкого слоя Si), кристаллизацию алмаза и формирование микроструктур.

Темплатом (профилированной подложкой) являлся полированный монокристаллический алмаз типа Ib, синтезированный при высоких давлениях (НРНТ алмаз), с размерами 4×4×0,6 мм, на который методом химического осаждения из газовой фазы была нанесена маска аморфного кремния толщиной 600 нм. Импульсами Ti: сапфирового фемтосекундного лазера в Si маске был получен абляцией квадратный массив сквозных отверстий диаметром

≈ 1 -2 мкм с периодом 10 мкм, которые впоследствии служили окнами для гомоэпитаксиального прорастания CVD алмаза от подложки. Скорость роста составляла 5,3 мкм/ч. Механизм легирования был следующий: Si маска под действием атомарного водорода плазмы непрерывно травилась с образованием силана SiH₄, который, попадая в плазму, оттуда вместе с радикалами углерода встраивался в решётку растущего алмаза. После удаления Si маски в смеси кислот получен массив алмазных столбиков высотой 2,2 мкм (высота основания 0,6 мкм) и диаметром 5 мкм. Отношение интенсивности узкой (ширина на полувысоте 6 нм) безфонной линии SiV центра на 738,6 нм к интенсивности линии КР алмаза на 1332,8 см⁻¹ достигало 68, тогда как на подложке между микроэмиттерами сигнал от SiV не наблюдался. Люминесцентный контраст был подтверждён также методом люминесцентной микроскопии с пространственным разрешением 0,3 мкм. Измеренное время затухания люминесценции составило 0,76±0,15 нс, что близко к литературным данным [12].

Пятая глава посвящена созданию и изучению фотонных кристаллов из алмаза со структурой прямого опала. Приводятся результаты исследований различных суспензий наноалмаза методами динамического и электрофоретического рассеяния света. Измерены распределения по размерам частиц в суспензиях с различными жидкостями, а также значения дзета-потенциалов в жидкости, дающей наиболее дисперсные суспензии наноалмаза – воде. Для самой высокодисперсной суспензии средний размер частиц составил 8 нм при дзета-потенциале -75,1 мВ, что позволило ввести наночастицы алмаза – центры зародышеобразования – вглубь темплатов толщиной до 500 мкм, которыми служили инвертированные кремниевые опалы, сквозь поры размером 80-90 нм. В работе также определены мощность и время ультразвуковой обработки, границы концентрации наноалмаза в суспензии, обеспечивающие высокую плотность зародышеобразования в порах инвертированных Si опалов – 10¹¹ частиц/см². Было показано, что для засева пористых матриц (темплатов, подложек) проникновение засевных частиц вглубь матрицы сквозь её поры оказывается важнее смачивания поверхности матрицы и решающий вклад в достижение высокой плотности зародышеобразования вносит расклинивающее давление между частицами наноалмаза, которое растёт с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости.

Далее представлены результаты экспериментов по плазмохимическому синтезу алмаза со структурой прямого опала и по исследованию его структуры, фазового состава, оптических свойств, приводится описание методики синтеза и методов исследования полученных образцов. Обнаружена кристаллизация аморфного кремния, из которого состоят Si темплаты, происходящая во время синтеза алмазного опала, с чем связано уменьшение диаметра его шаров по сравнению с исходным диаметром сферических пустот Si темплатов. Показано, что «строительные кирпичики» прямого алмазного опала – алмазные сферы – обладают полый

структурой и на удалении 8-40 мкм от поверхности заполнены графитовыми шариками, которые откладываются из-за недостатка травящих sp^2 -связи углерода радикалов $H\cdot$. Доказано, что синтезированные методом реплики алмазные опалы являются фотонными кристаллами в видимой области: обнаружены брэгговские максимумы в спектрах оптического отражения (например, $\lambda_{\max} = 567$ нм при угле падения $\theta = 11^\circ$), изучена их угловая зависимость, вычислен эффективный показатель преломления ($n_{\text{eff}} = 1,302$), который оказался меньше, чем у исходных темплатов – SiO_2 опалов ($n_{\text{eff}} = 1,83$). Предложена уточнённая формула Брэгга для фотонных кристаллов со структурой опала из полых сфер, которая хорошо описывает экспериментальную угловую зависимость. Изучена зависимость фазового состава и морфологии алмазных опалов от глубины. Обнаружено, что из-за рекомбинации радикалов $H\cdot$ глубина алмазного слоя в Si темплате ограничена 35-40 мкм. Приведены спектры фотолюминесценции с линиями на длине волны 738 нм, свидетельствующие о легировании алмазного опала кремнием. Продемонстрирована возможность при двойном инвертировании смещать брэгговское отражение света от ФК со структурой опала в сторону меньших длин волн по сравнению с исходным темплатом.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Для проведения исследований образцов методами растровой электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Глава 1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА АЛМАЗА. ИСТОРИЯ И ИНТЕРЕС К ГАЗОФАЗНОМУ РОСТУ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРЁХМЕРНЫХ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР. МЕТОД РЕПЛИКИ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Методы синтеза алмаза

В настоящее время 97% всех алмазов, используемых в мировой промышленности, являются синтетическими [13]. Они находят всё новые применения благодаря редкому набору экстремальных характеристик.

На сегодняшний день известно шесть методов синтеза алмаза: химическое осаждение из газовой фазы (CVD – chemical vapour deposition) [14], метод высоких давлений и высоких температур (HPHT – high pressure high temperature) [14], детонационный синтез [15], гидротермальный синтез [16], ультразвуковой синтез [17], физическое осаждение из газовой фазы (PVD – physical vapor deposition) [18]. Из них только первых два метода позволяют получать объёмные кристаллы размером свыше 1 мм, следующие три метода дают порошки размером до нескольких микрон, а последний не позволяет получать алмазные плёнки высокого качества. При этом лишь химическим осаждением из газовой фазы можно выращивать в массовом количестве – пока только поликристаллические – плёнки диаметром свыше 12 мм. Установилось такое распределение между методами получения искусственного алмаза: (1) детонационным, гидротермальным и ультразвуковым синтезом получают порошки как для самостоятельного использования, так и для затравки в ходе синтеза высокого давления, химического или физического осаждения из газовой фазы и (2) для химического осаждения из газовой фазы монокристаллических плёнок используют монокристаллические подложки, выращенные методом высокого давления.

1.2. Свойства алмаза и области применения трёхмерных алмазных структур

Структура алмаза, обладающая максимальной степенью симметрии – группа симметрии $Fd\bar{3}m$ – и плотностью расположения атомов в элементарной ячейке – 8 – в сочетании с самым низким ковалентным радиусом (среди элементов, которые являются твёрдыми при нормальных условиях – 76 пм) обуславливают его рекордные физические и химические свойства – их двадцать (Табл. 1). Прежде всего, это твёрдость, которая дала название кристаллу sp^3 -углерода: «алмаз» – арабская калька древнегреческого слова «адамас», в переводе означающее «несокрушимый». Кроме твёрдости, исключительно высокими (Табл. 1) являются: теплопроводность, износостойкость, модуль упругости, показатель преломления, про-

зрачность в широчайшем диапазоне спектра – от ближнего ультрафиолетового до радиоволнового, химическая инертность, радиационная стойкость, скорость звука, подвижность носителей заряда, температура Дебая, критическое поле пробоя, стабильность фотонной эмиссии при комнатной температуре, способность менять зарядовое состояние поверхности от гидрофильной до гидрофобной, способность менять электропроводность от металлической до состояния диэлектрика, биологическая совместимость, что делает алмаз чрезвычайно перспективным материалом для применения в электронике [19], машиностроении [20], аэрокосмической, оборонной и добывающей промышленности, лазерной технике, спектроскопии, фотонике [21], биомедицине [22].

Табл. 1. Типичные свойства поликристаллического алмаза оптического качества, выпускаемого фирмой «Diamond Materials» (ФРГ) [23]. Подвижность носителей заряда указана для легированных монокристаллов электронного качества. Для сравнения указаны соответствующие данные для сапфира.

Свойство	Алмаз	Сапфир (Al_2O_3)
Тип кристаллической структуры, группа симметрии	Кубическая, Fd3m	Гексагональная, 3m
Параметры решётки	a = 357 пм	a = 476 пм; b = 1299 пм
Диэлектрическая проницаемость (10 – 200 ГГц)	$5,7 \pm 0,2$	9,4 – 11,6
Показатель преломления (при $\lambda = 500$ нм)	2,41	1,773 (n_o) – 1,765 (n_e)
Ширина запрещённой зоны	5,45 эВ	9,5 эВ
Окно прозрачности	225 нм – 10^5 м	131 нм – 6,5 мкм
Тангенс угла потерь на частоте 145 ГГц	$10 - 100 \cdot 10^{-6}$	$200 \cdot 10^{-6}$
Удельное сопротивление	$10^{13} - 10^{16}$ Ом·см	10^{16} Ом·см
Температура Дебая	1860К	1047К
Микротвёрдость по Виккерсу	100 ГПа на грани (111)	19 ГПа на грани (0001)
Модуль Юнга	1050 ГПа	344 ГПа
Коэффициент Пуассона	0,1	0,27
Коэффициент трения на стали	0,02	0,15
Теплопроводность	1900-2200 Вт/м·К при 300К 1100 Вт/м·К при 500К	34 Вт/м·К при 300К 6 Вт/м·К при 500К

Скорость поверхностных акустических волн	10^4 м/с	$5,7 \cdot 10^3$ м/с
Коэффициент теплового расширения	$1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300К $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 1000К	$5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300К
Плотность	3,45 г/см ³	3,98 г/см ³
Прочность на растяжение	400-800 МПа	420 МПа
Радиационная стойкость к потоку быстрых нейтронов	10^{14} нейтрон/см ²	$7 \cdot 10^{15}$ нейтрон/см ²
Подвижность электронов / дырок	2200 / 1600 В/м·К	–
Критическое поле пробоя	10^7 В/см	$4 \cdot 10^5$ В/см
Диапазон контактных углов смачивания водой	5-168°	87°
Биологическая совместимость	совместим	совместим

Естественно, что широчайший набор из 20 экстремальных характеристик алмаза определяет весьма внушительный список существующих и потенциальных применений. В данном разделе мы ограничимся только теми, которые требуют использования профилированных сплошных элементов и изделий из алмаза. Алмазные порошки для абразивных инструментов, покрытия на них и алмазные плёнки в форме дисков, палочек, легированные плёнки для активных и пассивных элементов радиационно-стойкой и силовой электроники и т.д. в список, поэтому, не попали.

Итак, 3-мерные алмазные структуры привлекательны для создания и использования:

- отдельных игл [5] и интегрированных с кантилеверами игл [24] для сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ),
- штампов для импринт-литографии [25],
- катодов для полевой эмиссии электронов [26],
- шаблонов для рентгеновской литографии,
- алмазных скальпелей для хирургии [27] и ножей для резки оптоволокна,
- оптики с антиотражающими [10] и/или гидрофобными [28] структурами: (а) окон для мощного ИК, видимого, УФ лазерного [29] излучения, (б) ИК оптики военного применения, (в) детекторов ультрафиолетового [30] диапазона, в том числе для работы в космосе и химически агрессивных средах, (г) линз для сверхбольших телескопов [31],
- фотокатодов, динодов [32],
- фотонных эмиттеров, резонаторов, волноводов [33], светоделителей и других элементов оптического компьютера, интегрированных фотонных устройств,

- фотонных кристаллов [34],
- кювет (чипов) для капиллярного электрофореза [35],
- фононных кристаллов [36],
- электродов для электрохимии, литий-ионных аккумуляторов [37] и суперконденсаторов,
- механических резонаторов [38] и других элементов микроэлектромеханических систем,
- фотопроводящих антенн (излучателей) для мощных генераторов электромагнитного излучения, в том числе терагерцового диапазона [39],
- мембран для очистки воды, любых агрессивных жидкостей [40] и их анализа,
- линз Френеля для фокусировки мощных пучков оптического и рентгеновского [41] излучения лазеров,
- усилителей потока электронов в электронно-оптических преобразователях и плоских экранах [42],
- фильтры (волоки) для изготовления проволок [43],
- сверхмалые свёрла для печатных плат и инструменты (штампы) для термокомпрессии токоподводящих проводников к кристаллу интегральной схемы [44].

Всего 28 наименований для практического использования 3-мерных алмазных структур. Ограничимся таким кратким перечислением свойств и областей применения. Для более подробного освещения данной темы существует большое количество книг, обзоров, статей, проводятся ежегодные конференции. В будущем возможно возникновение новых примеров использования профилированных изделий из данного материала.

1.3. Краткая история газофазного синтеза алмаза

После расчёта советским физхимиком Лейпунским в 1939 году условий термодинамической стабильности алмаза [1] экспериментаторы начали активные попытки получить алмаз в лаборатории при высоких давлениях и температурах (НРНТ) – и в течение одного десятилетия (1953-1963 гг.) были изобретены три важнейших метода получения искусственных алмазов. В 1953 году впервые этого смогли добиться шведские учёные Кэмпе и фон Платен [45], осуществив кристаллизацию в области стабильности алмаза, предсказанной Лейпунским. Чуть позже, независимо от них, похожие результаты получили в США: Банди и Холл в 1954 году тем же методом НРНТ синтезировали алмаз из раствора углерода в расплавах железа, никеля или кобальта при давлении 6-10 ГПа и температуре до 2300К [46]. Метод химического осаждения алмаза из газовой фазы (CVD) в условиях, далёких от термодинамиче-

ской стабильности, был изобретён советскими учёными Спицыным и Дерягиным [3] всего лишь 3 года спустя после Кэмпе и фон Платена. Они использовали реагенты CBr_4 и Cl_4 для наращивания граней природного алмаза, нагревая их до $800-1000^\circ C$ в высоком вакууме ($3 \cdot 10^{-6}$ Торр), однако в течение 24 лет этот патент нигде не публиковался. Затем, независимо от Спицына и Дерягина, Эверсоул в 1958 году [47] открыл способ CVD осаждения алмаза на гранях природных кристаллов алмаза в вакуумной печи при последовательном напуске метана и водорода в диапазоне температур $900-1200^\circ C$. В 1961 году [48] ещё одной группе американских учёных – де Карли и Джемьесону – удалось получить первые образцы алмазного порошка из ударно-сжатого графита в плоской ампуле с низким выходом продукта. Год спустя советские учёные Волков, Даниленко и Елин [15] реализовали детонационный синтез алмазного порошка в цилиндрических и сферических ампулах, а затем увеличили на порядок выход наноалмаза благодаря использованию металлического катализатора. В настоящее время и крупные (3-7 мм) монокристаллические НРНТ алмазы, и нанокристаллические (4-100 нм) детонационные порошки повсеместно используют для роста моно- и поликристаллических плёнок CVD алмаза соответственно.

Наиболее продуктивным для дальнейшего развития химического осаждения алмаза из газовой фазы оказался метод Эверсоула, однако скорость роста первоначально была весьма низкой – 0,2-0,4 нм/ч (в 3000-500000 раз медленнее, чем в настоящее время), поскольку низкими были давление в камере (0,03-0,46 Торр) и концентрация активных радикалов углерода, водорода (или кислорода) над подложкой – в итоге искусственные CVD кристаллы были дороже природных. Заложить научную основу и привести понимание в механизм роста CVD алмаза удалось группе советских учёных: Дерягину, Варнину, Федосееву – из Института физической химии АН СССР [49] в 1970-х годах. Они выявили термодинамические и кинетические причины роста алмаза из газовой фазы. Так, удалось вычислить, что:

1) в интервале температур газофазного синтеза имеется участок концентраций углеводорода в газовой фазе, в котором работа образования критического зародыша алмаза (энергетический барьер или энергия Гиббса) $\Delta G_{алм}$ ниже $\Delta G_{граф}$, а, значит, нет термодинамического запрета на газофазный синтез алмаза;

2) алмаз кристаллизуется параллельно с графитом и для каждой температуры и любого углеводорода существует значение концентрации (пересыщение), при котором отношение скоростей кристаллизации $I_{алм}/I_{граф}$ имеет максимум и больше единицы;

3) была высказана гипотеза, согласно которой ключевую роль в селективном росте алмаза играют атомарные водород или кислород (в зависимости от состава газовой фазы), которые травят sp^2 связи графита до sp^3 связей алмаза, благодаря чему алмаз получает кинети-

ческое преимущество при осаждении: суммарная скорость кристаллизации алмаза за вычетом скорости его травления оказывается выше суммарной скорости кристаллизации графита.

Данные теоретические выводы [49] позволили им впервые успешно применить плазму для химического осаждения алмаза из газовой фазы, используя более высокое давление, чем у Эверсоула [47]. Активацию реакционной смеси осуществили сначала электрическим разрядом [50], а затем горячей нитью [51], которую расположили в нескольких миллиметрах от подложки. Близость плазмы, богатой радикалами водорода и углерода, к поверхности алмазного порошка – в те годы газофазное осаждение проводилось на кристаллиты природного алмаза – позволила на 4 порядка поднять скорость роста: до 1 мкм/ч.

«Второе дыхание» метода CVD открылось в начале 1980-х после работы Спицына, Буйлова и Дерягина [52], в которой удалось впервые наблюдать срастание частиц алмазного порошка со скоростью до 5 мкм/ч на неалмазной подложке при росте слоя толщиной несколько десятков микрон, что впоследствии позволило получить сплошную поликристаллическую алмазную плёнку, не имеющую аналогов в природе. Первая зарубежная публикация о поликристаллической алмазной плёнке, вышла из-под пера японского учёного Сетаки из Национального института исследования неорганических материалов в Цукубе (NIRIM, сейчас NIMS) не на английском, а на японском языке: для засева он использовал механическую полировку кремниевой подложки алмазным порошком и наблюдал рост плёнок с колончатой структурой. Для осаждения [53] он использовал метод горячей нити. Сетака ориентировался на работу своих коллег из Национального института исследования неорганических материалов в Цукубе (NIRIM): Мацумото, Сато и Камо [54] – по этому методу, которая получила в мире широкую известность. В последней сообщалось о срастании нескольких соседних частиц алмазного порошка микронного размера в поликристаллический островок. Годом позже эта же группа [55] впервые применила СВЧ плазму для осаждения алмаза. Последний метод в настоящее время стал самым популярным благодаря максимально высокой чистоте синтезируемого материала, гибкости в выборе режима роста и малым затратам времени на техобслуживание установок.

1.4. Современный интерес к газофазному синтезу алмаза

С 1980-х годов начался и по сей день развивается промышленный синтез CVD алмаза. Научными разработками и внедрением в производство [56] занялись подразделения компаний «General Electric» (США), «Norton» (США), «Ford Motor» (США), Sumitomo Electric (Япония) [57], «De Beers» (Великобритания; сейчас оно выделилось в отдельную фирму – «Element Six») [58], а также вновь созданные компании «Diamonex» (США) [59],

«Crystallume» (США) [60], «Apollo Diamond» (сейчас называется «SCIO Diamond Technologies»; США) [61], «sp3 Diamond Technologies» (США) [62], «Дигаэкрон» (Россия), «Diamond Materials» (Германия) [63], «Hebei Plasma Diamond Technology» (Китай) [64], «NeoCoat» (Швейцария) [65], Advanced Diamond Technologies [66]... Они занимаются «нишевыми», т.е. специфическими областями применения, где требуются покрытия на профилированные поверхности, пластины площадью свыше 1 см^2 , или тонкие плёнки, поскольку цена CVD алмаза при массовом производстве примерно в 40 раз выше [67] цены HPHT алмаза из-за более низкой скорости роста.

Появились компании, производящие серийные установки для газофазного роста алмаза. Первой из них возникла фирма «ASTeX» (США). Её название сменилось сначала на «Seki Technotron», а теперь на «Cornes Technologies» [68]; она является мировым лидером: продала свыше 180 установок по всему миру, «Iplas» [69] (Германия), «Оптосистемы» (Россия; см. Рис. 3 на с. 25 и ссылку [70]), «NeoCoat» (Швейцария) [65], «Plassys-Bestek» (Франция) [71], «sp3 Diamond Technologies» (США) [62], «Hebei Plasma Diamond Technology» (Китай) [64].

Научными исследованиями в области CVD алмаза активно занимаются десятки лучших иностранных и российских научных организаций, среди которых: Аргоннская национальная лаборатория (США), Аризонский университет (США), Бристольский университет (Великобритания), Венский технический университет (Австрия), Висконсинский университет в Мэдисоне (США), Гарвардский университет (США), Израильский технологический институт (Technion, Израиль), Карлов университет (Чехия), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Мельбурнский университет (Австралия), Нагойский университет (Япония), Национальный институт материаловедения (NIMS, Япония), Национальный институт передовой отраслевой науки и технологий (AIST, Япония), Научный институт Карнеги (США), Институт междисциплинарных исследований (IRI, Франция), Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт прикладной физики РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Осакий университет (Япония), Пекинский научно-технический университет (USTB, Китай), Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ, Россия), Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Фраунгоферовский институт прикладной физики твёрдого тела (Fraunhofer IAF, Германия), университет Париж 13 (Франция), университет Хассельта (Бельгия), Шанхайский университет (Китай), Штудгартский университет (Германия)... И это далеко не полный перечень научных институтов и вузов, ведущих активные разработки в области химического осаждения алмаза из газовой фазы, его обработки, изучения свойств, и применения в науке и технике.

1.5. Сравнение методов газофазного роста алмаза

В настоящее время для CVD алмаза используются различные схемы, в которых исходная газовая среда помимо углерода содержит кислород, галогены и другие элементы. Однако использование системы углерод-водород является наиболее распространённым. Как правило, используется смесь молекулярного водорода и метана, концентрация которого в водороде составляет порядка 0,5 – 10 %.

На Рис. 1 показана принципиальная схема газофазного синтеза алмаза. Газовая смесь должна быть активирована высокой температурой ($T > 2000\text{ °C}$). Такая активация необходима для достижения достаточной концентрации свободных углеродных и углеводородных радикалов, атомов или ионов углерода. Активация также обеспечивает нужную концентрацию атомарного водорода, поскольку молекула водорода обладает большой прочностью и для ее диссоциации требуются значительные затраты энергии. Необходимые для роста частицы за счет конвекции, диффузии и, если таковой имеется, газового потока из реактора доставляются к подложке. Над подложкой существует пограничный (диффузионный) слой, через который частицам необходимо диффундировать к поверхности. На поверхности подложки происходят самые различные процессы, такие как: абсорбция и десорбция, поверхностная и объёмная диффузия активных частиц, химические реакции, способствующие росту алмаза или замедляющие его и др. Все эти процессы в большой степени зависят от температуры подложки, её материала и структуры (в качестве подложки используется как сам моно- и поликристаллический алмаз, так и различные неуглеродные материалы, например, Si, Ge, Mo, W).

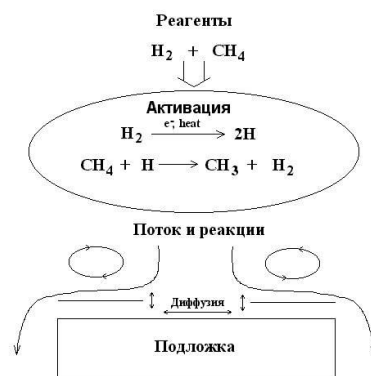


Рис. 1. Принципиальная схема газофазного синтеза алмаза.

Несмотря на свою простоту, эта схема показывает, что синтез CVD алмаза – сложный многопараметрический процесс. Его экспериментальное исследование и теоретическое моделирование осложнено еще и тем, что в системе углерод-водород возможно образование

целого спектра углеводородов и радикалов и, следовательно, реакции могут протекать по многим каналам. Детальный обзор моделей роста алмаза из газовой фазы, рассматривающих как химию газовой фазы, так и процессы на поверхности (механизмы нуклеации и роста кристалла, образование дефектов и т.д.) дан, например, в обзоре Гудвина и Батлера [72].

Несколько слов о температурном режиме подложки. Верхняя температурная граница при газофазном синтезе равна приблизительно 1250°C – температура, при которой алмазная кристаллическая модификация в тонких поверхностных слоях спонтанно превращается в графит. Нижняя граница определяется из условия сохранения кристалличности осаждаемого слоя, поскольку при снижении температуры ниже оптимального диапазона, как правило, происходит замедление скорости осаждения и ухудшение степени кристалличности. Оптимальным считается диапазон приблизительно от 700 до 1200°C . Здесь нужно отметить, что с 1980-1990-х годов ведутся исследования по снижению нижней температурной границы: коэффициент термического расширения алмаза ($1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), как правило, значительно ниже КТР материалов подложек, что сужает возможности практического применения алмазных покрытий. На сегодняшний день удалось получить алмазные пленки с кристалличностью, как у природного алмаза при температуре 400°C [73]. Самое низкое значение достигнуто при синтезе пленок в газовой смеси $\text{CO-O}_2\text{-H}_2$ из СВЧ плазмы – 130°C [74]. Скорости роста при этом равнялись $0,01 - 0,2$ мкм/ч для 400°C и $0,035 - 0,3$ мкм/ч для 130°C .

Бурное развитие газофазных методов синтеза алмаза во всем мире в их современном виде началось после опубликования серии работ японских ученых из NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials), в которых были детально описаны два способа активации газовой смеси: с помощью раскаленной металлической проволоки (нити) [54] и CVD алмаза из плазмы СВЧ разряда [55]. До сих пор эти два метода остаются самыми распространенными благодаря своей простоте и возможности проводить осаждение на большие площади.

Метод горячей нити основан на пиролизе углеводородной смеси с помощью раскаленной проволоки из тугоплавких металлов, размещенной вблизи подложки. На Рис. 2 приведена схема реактора, описанного в работе [54].

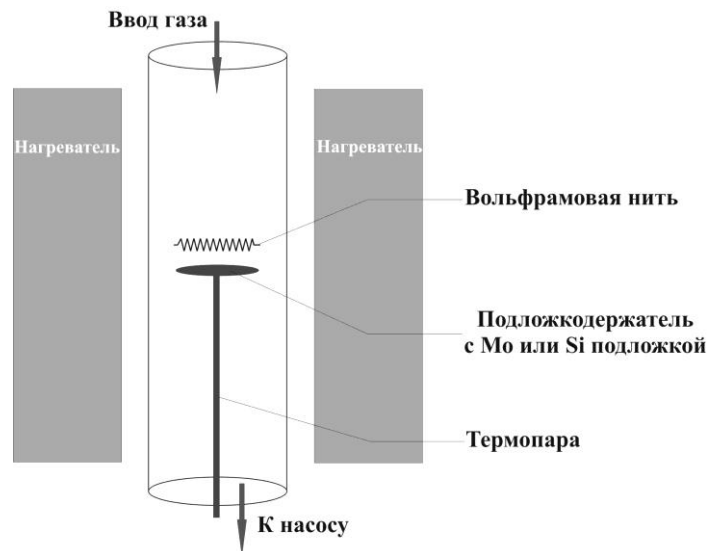


Рис. 2. Схема реактора с горячей нитью [54].

В этой работе использовалась вольфрамовая проволока, нагретая до 2000 °С. Синтез пленок осуществлялся в диапазоне давлений газовой смеси из метана и водорода ($\text{CH}_4/\text{H}_2 \sim 1\%$): 1 – 10 кПа. Были получены как отдельные кристаллы, так и сплошные алмазные пленки в зависимости от начального состояния (засева) подложки. Скорость роста сплошной пленки составила около 1 мкм/ч, что и сейчас является характерным значением скорости этого метода при синтезе алмазной пленки хорошего качества в смеси углеводород/водород.

В работе [75] проанализированы данные многочисленных исследований по влиянию различных параметров эксперимента на скорость роста и качество алмазных пленок и суммированы основные экспериментальные факты CVD алмаза с помощью “горячей нити”: скорость роста увеличивается с повышением температуры и достигает максимума при $T \approx 850$ °С; также скорость растет при уменьшении расстояния между нитью и подложкой; для осаждения алмаза концентрация метана в газовой смеси CH_4/H_2 должна лежать в диапазоне 0,1 – 2%, хотя есть отдельные работы, где это значение достигает 10%, правда, при повышенных значениях температуры нити (~ 2600 °С); кривая скорости роста от давления имеет максимум в районе 10 кПа; как и практически в любом CVD методе, всегда приходится искать компромисс между качеством пленки и скоростью ее роста в зависимости от требований к синтезируемому материалу в конкретном приложении.

Одно из самых важных достоинств этого метода – возможность масштабирования. Использование сразу нескольких (набора) нагретых нитей позволяет проводить осаждение пленок на площади до нескольких сотен квадратных сантиметров. Также появляется возможность наносить покрытия на трехмерные объекты (например, сверла, размещенные меж-

ду несколькими разогретыми проволоками). Большим плюсом, безусловно, является и сравнительная простота реализации этой технологии.

Однако, как и у любого метода, есть свои минусы. Помимо низких скоростей роста, обусловленных невысокой температурой активации газовой смеси, можно выделить еще один существенный недостаток. В процессе роста пленки происходит карбидизация металлической проволоки, что приводит к ее быстрому выходу из строя. Кроме того, растущая пленка оказывается загрязненной продуктами эрозии материала проволоки. Указанные особенности обуславливают применение этой технологии, в основном, в приложениях, где не предъявляются высокие требования к качеству пленки: защитные, износостойкие и упрочняющие покрытия различных деталей и режущего инструмента.

Одним из самых распространенных подходов к разогреву (активации) газовой смеси, на сегодняшний день, является применение электрических разрядов в газе, поддерживаемых постоянным или переменным током.

Для газофазного синтеза алмаза было разработано несколько типов установок, в которых используются различные виды разряда постоянного тока: тлеющий [76], аномально тлеющий [77] и дуга постоянного тока [78]. В реакторах на тлеющем разряде реализовать осаждение алмазных плёнок не удалось, что, по-видимому, связано с низкими температурами активации газовой смеси. Сегодня этот метод используется для синтеза аморфных алмазоподобных покрытий (diamond like carbon – DLC). Применение аномально тлеющего разряда оказалось более успешным. Сравнительно высокая плотность тока (до 5 А/см^2) позволяет при давлении порядка $2 \times 10^4 \text{ Па}$ поддерживать температуру газовой смеси на уровне $3000 - 4500 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет достигать скоростей роста алмазной пленки $10 - 15 \text{ мкм/ч}$. Площадь осаждения при этом составляет $2 - 2,5 \text{ см}^2$ и может быть еще увеличена за счет использования мультикатодных конструкций. Увеличение скорости роста в реакторах на постоянном токе стало возможным с применением дугового разряда, температура плазмы которого превышает $5000 \text{ }^\circ\text{C}$. Электрическая дуга постоянного тока используется, в основном, для генерации плазменной струи в электродуговых плазмотронах, с успехом применяемых для CVD алмаза [79]. Ниже будут рассмотрены методы синтеза с помощью плазменных струй.

Одновременно с методами, в которых используется постоянный ток, стали развиваться технологии CVD, основанные на активации газовой смеси ВЧ [80] и СВЧ [55, 81] разрядами. ВЧ-устройства электродного типа, размещенные внутри плазмохимического реактора, вносят большой уровень загрязнения пленки материалом электродов, кроме того, подложку приходится дополнительно подогревать до нужной температуры. Поэтому в настоящее время предпочтение отдается ВЧ установкам, конструктивно выполненным из коаксиальных кварцевых труб [82], в которых формируется плазменная струя.

Как уже упоминалось, синтез плёнок из СВЧ плазмы – одна из самых развитых и успешно применяемых сегодня технологий CVD алмаза. Первый реактор, предложенный в NIRIM [55], представлял собой вакуумированную кварцевую трубу, помещенную внутрь волновода, внутри которой поддерживалась СВЧ плазма в смеси метана и водорода. Для поддержания разряда использовалось микроволновое излучение на частоте 2,45 ГГц. Хотя этот реактор, благодаря своей простоте, приобрел чрезвычайную популярность, он имеет несколько существенных недостатков: маленькую площадь осаждения (около 1 – 2 см²); травление стенок реактора плазмой часто приводит к загрязнению растущей пленки; микроволновая энергия, которую можно подвести к разряду, и рабочее давление газовой смеси ограничены из-за возможного разрушения разрядной трубы, что приводит к низким линейным и массовым скоростям роста. Дальнейшее развитие этой технологии связано с разработкой Бахманом и Дроулом [83] нового реактора, запатентованного [84] вскоре американской фирмой «Norton». Впоследствии им воспользовалась первая фирма по производству газофазных СВЧ реакторов «ASTeX» (Applied Science and Technology, Inc.). Здесь СВЧ энергия подводится внутрь водоохлаждаемого резонатора (камера реактора) через кварцевое окно. Диаметр камеры подбирается таким образом, чтобы поддерживалась только одна радиальная мода СВЧ волны на частоте 2,45 ГГц. Подложка расположена на индукционно нагреваемом держателе, что позволяет управлять ее температурой независимо от условий поддержания плазмы. Эта конструкция практически лишена недостатков NIRIM реактора и позволяет проводить синтез пленок на подложках до 60 мм в диаметре при мощности СВЧ излучения до 1,5 кВт. С появлением коммерческих магнетронов мощностью более 3 кВт возможности этой технологии еще более расширились. Так линейные скорости роста возросли с примерно 1 мкм/ч до 10 мкм/ч и выше, а суммарная массовая скорость стандартного реактора возросла с 6 мг/ч при 1,5 кВт до 60 мг/ч при 5 кВт. На Рис. 3 приведена фотография СВЧ реактора «Ardis-100» для синтеза алмазных плёнок, разработанного совместно Институтом общей физики им. А.М. Прохорова РАН и ООО «Оптосистемы». Мощность реактора 5 кВт, частота СВЧ излучения 2,45 ГГц, рабочее давление свыше 100 Торр.



Рис. 3. СВЧ реактор «Ardis-100» для синтеза поликристаллических алмазных плёнок, разработанный совместно ИОФ РАН и ООО «Оптосистемы» (г. Троицк, Москва).

На сегодняшний день существует целый спектр промышленных установок мощностью 5 - 8 кВт. Ведутся работы по созданию СВЧ реакторов мощностью до 100 кВт (911 МГц), что позволит получать алмазные покрытия на площади до 900 см². На ASTeX разработан прототип такого реактора, на котором уже реализован синтез на подложках диаметром 15 – 20 см с однородностью пленки $\pm 15\%$ [85].

Технология газофазного синтеза из СВЧ плазмы является самой “чистой” на сегодняшний день. С её помощью получены CVD пленки рекордного оптического качества с пропусканием, приближающимся к природному алмазу типа IIa [85]. Достигнут также рекорд теплопроводности при комнатной температуре для алмаза, выращенного с использованием изотопически чистого метана (26 Вт/(см·К) вдоль направления роста кристалла и 21,8 Вт/(см·К) поперёк). Важным преимуществом этого метода является высокая воспроизводимость результатов, обусловленная стабильностью ростовых параметров. Хотя средняя скорость роста невысока и составляет порядка 3 – 5 мкм/ч для пленки оптического качества, стабильность СВЧ реакторов позволяет проводить синтез в течение многих дней и даже недель и получать пленки толщиной несколько миллиметров. К недостаткам, кроме сравнительно низких скоростей роста, можно отнести также необходимость использования вакуумного оборудования.

Таким образом, по типу активации реакционного газа выделяют 7 методов химического осаждения алмаза из газовой фазы: метод горячей нити, осаждение при помощи галогенов, осаждение из пламени горелки, метод дугового разряда, электродуговой плазмотрон, осаждение из СВЧ плазмы, лазерный плазмотрон [86]. Суть методов, исторически первые публикации с их описанием, условия и скорости роста, достоинства и недостатки изложены в Табл. 2.

Табл. 2. Сопоставление существующих методов химического осаждения алмаза из газовой фазы.

Название метода, тип активации; автор, год первой публикации и ссылка	Суть метода	Скорость роста; достоинства и недостатки
Горячая нить, тепловая активация; Дерягин, Федосеев, 1976 [51]. Мацумото и др., 1982 [81]	Смесь водорода и углеводорода (0,5–2 об. % в случае CH_4) разлагается под действием тугоплавкой нити, раскалённой до $\approx 2000^\circ\text{C}$ на расстоянии 4-10 мм от подложки. Температура подложки $700\text{--}1000^\circ\text{C}$, мощность нагрева 0,05-0,4 кВт; площадь подложки 1-700 cm^2 . Наиболее часто для нити используют W, Ta и Re. Давление в камере 4-600 кПа, общий расход газовой смеси 100–5000 $\text{cm}^3/\text{мин}$.	1-10 $\mu\text{m}/\text{ч}$; ↑ (I) простота оборудования и лёгкость масштабирования, (II) низкий расход электроэнергии, (III) данный метод широко используется в научных лабораториях и промышленности для осаждения алмаза на больших подложках диаметром до 300 мм, (IV) даёт плёнки хорошего качества, (V) позволяет осаждать алмаз на профилированные изделия (свёрла, резцы и т.п.) ↓ (I) низкая скорость роста, (II) низкая чистота плёнок: атомы металлов из нити встраиваются в плёнку, загрязняя её, (III) нельзя использовать газовые смеси с O_2 , поскольку горячая нить из W, Ta или Re окисляется
Осаждение из дугового разряда, электрическая активация; Варнин и др., 1977 [87]	Разряд постоянного тока зажигают в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ между катодом (стержень из стеклообразного углерода или TaC) и подложкой, которую используют как анод. В такой системе алмаз может осаждаться на металлические или полупроводниковые (в основном, Si) подложки. Температура подложки $600\text{--}1200^\circ\text{C}$. Давление в камере 5-15 кПа, общий расход газов 40–3600 $\text{cm}^3/\text{мин}$.	1-10 $\mu\text{m}/\text{ч}$; ↑ (I) простота оборудования и лёгкость масштабирования ↓ (I) очень низкая воспроизводимость из-за неоднородности условий осаждения (электрическая дуга перемещается над поверхностью подложки), (II) невозможность осаждать на

	Ток разряда 1,5-2,5 А, площадь подложки 1-2 см ² , диаметр электрической дуги около 2 мм	диэлектрические подложки, (III) малая площадь осаждения, (IV) большой расход газов, (V) атомы металлов из катода загрязняют плёнку, (VI) невысокая скорость роста
Осаждение из СВЧ плазмы, СВЧ активация; Камо и др., 1983 [55].	СВЧ энергия симметрично поступает в реакционную камеру сквозь цилиндрическое кварцевое или керамическое окно. Плазма над подложкой образует сплюснутую по вертикали сферу, температура плазмы около 2500 К; температура подложки 700-1200°С, площадь подложки 1-200 см ² . Давление в камере 4-33 кПа, общий расход газов 50-1000 см ³ . СВЧ мощность 1-100 кВт. Максимальный диаметр подложки 60 мм ($\lambda_{2,45 \text{ GHz}}/2$) для частоты 2,45 ГГц и 160 мм ($\lambda_{0,915 \text{ GHz}}/2$) для частоты 0,915 ГГц	1-150 мкм/ч; ↑ (I) высокая воспроизводимость, (II) большая площадь осаждения: диаметр подложек до 160 мм, (III) высокая чистота алмаза (электронное качество), (IV) самый широко распространённый способ в лабораториях и промышленности, (V) даёт как поли- так и монокристаллические бездефектные алмазные плёнки, (VI) низкий расход газов ↓ (I) ограниченная площадь подложек: 210 см ² для частоты магнетрона 0,915 ГГц и 28 см ² для частоты магнетрона 2,45 ГГц, (II) относительно низкие температура плазмы и давление в камере – средние скорости роста
Электродуговой плазмотрон, электрическая активация; Курихара и др., 1988 [88]	Смесь газов Ar (70-96%), CH ₄ (2-0,6%) и H ₂ (18-3,4%) нагревается разрядом постоянного тока в цилиндрическом канале, расширяется в сопле, образуя высокоскоростную струю с температурой в центре до 40000 К, которая далеко превышает температуру в плазме СВЧ или горячей нити. Температура подложки 600-1200°С. Давление в камере 4-32 кПа, общий расход газов 50-19600 см ³ /мин. Мощность разряда 2-500 кВт, температура подложки 1-240 см ²	10-900 мкм/ч; ↑ (I) высокая скорость роста, (II) большая площадь осаждения: диаметр подложек до 175 мм ↓ (I) большой расход газов, (II) атомы металлов из электрода загрязняют плёнку, (III) малое время стабильной работы между периодическим техобслуживанием

<p>Осаждение из пламени горелки, химическая активация; Мацуи и др., 1990 [89]</p>	<p>Алмаз осаждается из смеси $O_2-C_2H_2$ плазмы в ходе горения. Процесс может идти при относительно высоких давлениях: 5-540 кПа, общий расход газов 2000–11000 $см^3/мин$. Необходимым условием для осаждения алмаза является нехватка кислорода в горючей смеси, т.е. отношение $O_2:C_2H_2 \leq 1$; расстояние между поверхностью реакционной камеры и подложкой 10-20 мм. Температура подложки 600-1200°C, площадь подложки 1-3 $см^2$. Использование плоского пламени при пониженном давлении (5 кПа) или системы камер сгорания позволяет уменьшить неоднородность условий в зоне осаждения и увеличить площадь осаждения</p>	<p>1-150 мкм/ч;</p> <p>↑ (I) высокая скорость роста благодаря высокой концентрации свободных радикалов, (II) простота оборудования (III) низкий расход электроэнергии</p> <p>↓ (I) большие термические напряжения из-за неоднородности условий осаждения, (II) плохая адгезия между плёнкой и подложкой, (III) малая площадь осаждения, (IV) высокий расход газов</p>
<p>Осаждение с использованием галогенов, химическая активация; Патерсон и др., 1992 [90]</p>	<p>Чистый хлор или галогенсодержащий газ пропускается через графитовую трубу, нагретую до 1500°C, где разлагается. Радикалы хлора Cl· или другого галогена поступают в трубу большего диаметра, где смешиваются с H_2 и CH_4 или C_2H_2. Результирующая газовая смесь достигает подложки, чья температура поддерживается в пределах 250–750°C. Площадь подложки 1-4 $см^2$, давление в реакторе 0,2–0,75 кПа, общий расход газов 300–600 $см^3/мин$, доля CH_4 или C_2H_2 в газовой смеси меняется от 0,15 до 2,0%, а доля Cl_2 или другого галогена – от 4 до 8%. Подложка расположена в ≈ 5 мм от выхода из трубчатой камеры. Увеличение доли CH_4 или галогена увеличивает скорость роста.</p>	<p>1-4 мкм/ч;</p> <p>↑ (I) простота оборудования, (II) низкий расход электроэнергии, (III) низкие термические напряжения в плёнке благодаря низкой температуре осаждения, (IV) возможность осаждения на подложку, передвигаемую относительно неподвижной ростовой камеры</p> <p>↓ (I) низкая скорость роста, (II) малая площадь осаждения (III) атомы галогенов встраиваются в растущую плёнку, загрязняя её</p>
<p>Лазерный плазматрон, лазерная активация, Углов, Конов и др., 1998 [91]</p>	<p>Газовая струя нагревается стационарной плазмой, поддерживаемой непрерывным лазерным излучением. Оптический разряд обеспечивает высокую температуру (около 20000 К) и удельную мощность плазмы (≥ 106 Вт/$см^3$). Температура подложки 700-</p>	<p>10–60 мкм/ч;</p> <p>↑ (I) относительно высокие скорости роста благодаря высокой концентрации активных радикалов реакционных газов в единице объёма (на 2 и более порядка выше, чем для других</p>

	<p>1200°C, площадь осаждения 1-4 см². Стационарная плазма зажигается сфокусированным лучом CO₂ лазера ($\lambda = 10,6$ мкм). Мощность лазера 1-2,5 кВт; типичный состав газовой смеси: CH₄ (10%) + H₂ (20%) + Ar, Xe или Ar+Xe (70%); общий расход газов 500–4000 см³/мин, давление 100-430 кПа [92].</p>	<p>методов),</p> <p>(II) возможно проводить осаждение на воздухе (не требует вакуумного оборудования),</p> <p>(III) возможно увеличить площадь осаждения благодаря перемещению подложки относительно стационарной плазмы</p> <p>↓ (I) малая площадь осаждения, (II) большой расход газов, (III) большой расход электроэнергии, (IV) сложность оборудования</p>
--	--	--

1.6. Методы получения трёхмерных алмазных структур

Для практического использования алмаза в фотонике, оптике, сканирующей зондовой микроскопии, биомедицине и других областях необходимо получать профилированные поверхности изделий с нано- и микрометровым разрешением. 1, 2 и 3-мерные структуры можно создавать, используя лазерное [93] или ионное облучение [33], травление каталитически активными металлами [93], фотолитографию [94] или электронно-лучевую литографию [95] с последующим реактивным ионным травлением в смеси O₂/Ar/SF₆ [96] и – иногда – финальным травлением фокусируемым ионным пучком Ga⁺ [94]. Зачастую перед профилированием необходимо полировать поверхность алмаза механически [97]. Перечисленные стадии обработки резко увеличивают время изготовления и стоимость изделий, поскольку алмаз является чрезвычайно твёрдым (твёрдость по Бриннелю наибольшая среди всех известных материалов – 60-135 ГПа [98]) и инертным материалом. Кроме того, они также ограничены в возможностях и не позволяют получать сложные трёхмерные структуры типа решётки опала. Вышеперечисленные методы позволяют получать вертикальные или наклонные нано- и микроструктуры из алмаза. При этом травление сфокусированным ионным пучком малопродуктивно и годится только для научных целей; травление каталитически активными металлами не позволяет точно контролировать размеры и упорядочивать отверстия в алмазе; лазерное облучение не позволяет создавать микроструктуры с наклонными стенками размерами свыше 1 мкм из-за проблем с фокусировкой луча; механическая полировка готовых нано- и микроструктур их разрушает; плазмохимическое травление не даёт добиться строго вертикального профиля углублений из-за бокового подтравивания [99] – профиль из П-образного при-

ближается к V-образному, и противоположные стенки смыкаются по мере углубления. В редких случаях [5] можно получить 3-мерные микроструктуры, минуя облучение алмаза, фотолитографию на нём и механическую полировку.

Преодолеть эти недостатки существующих методов обработки алмаза позволит синтез в готовых формах – метод реплики. Его основные этапы: (1) создание структурированной подложки методами стандартной, ионнолучевой или электроннолучевой литографии на Si или же самосборки, (2) химического осаждения алмаза из газовой фазы на поверхности или в объёме подложки с (3) последующим химическим удалением подложки.

По-видимому, впервые метод реплики, в упрощенной версии, был предложен в 1982 г. А.Ф. Беяниным и соавторами [6]. Он заключался в царапании неалмазной подложки алмазом – алмаз рос на царапинах подложки. По сути, это был исторически первый способ избирательного (или селективного) зародышеобразования и роста алмаза. В более близком к современному виду метод реплики для получения алмазных структур был запатентован Луи Бигелу [100] из американской фирмы «Norton» в 1990 году. Алмазную плёнку он предложил осаждать на металлическую оправку (подложку или темплат) нужной формы, а после роста при необходимости нагревать и снимать с неё готовую профилированную плёнку, пользуясь разницей в коэффициенте теплового расширения алмаза (10^{-6} K^{-1}) и металлов (для сталей разных марок – $1,1-1,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Начиная с работы Окано и Хошины [9] в 1994 году, по настоящее время используют профилированную подложку (темплат), которую после роста алмаза стравливают, пользуясь чрезвычайной химической инертностью алмаза.

Известно лишь небольшое количество публикаций в мире по выращиванию готовых алмазных форм методом реплики, в том числе массивов микропирамид для полевой электронной эмиссии [9] и антиотражающих оптических структур [10], закрытых микроканалов для систем хроматографического анализа белков [7], трёхмерных структур инвертированного опала [8]. Однако сколько-нибудь систематических исследований метода реплики не проводилось. Неясным остается вопрос об эффективности внесения центров кристаллизации в нанопористые темплаты, без чего осаждение алмаза невозможно. Совершенно не исследован метод повторной реплики (двойной инверсии) для получения прямых, а не инвертированных структур алмаза, хотя для формовки других материалов, например, металлических опалов [11], такой подход известен. Не известны физические ограничения возможностей метода реплики при получении вертикальных структур. В настоящее время создание рельефных алмазных структур для фотоники, содержащих люминесцентные источники с центрами окраски азот-вакансия или кремний-вакансия для задач квантовой информатики по-прежнему основано на послеростовой обработке (травлении) алмаза, хотя метод реплики мог бы значительно расширить разнообразие получаемых форм.

1.7. Выводы из обзора литературы

Широчайший набор из 20 экстремальных свойств алмаза определяет весьма внушительный список существующих и потенциальных применений в науке и технике. Исследованиями в области синтеза и использования алмаза занимаются ведущие зарубежные и отечественные научные организации и компании. Большой интерес представляют алмазные микро- и наноструктуры: насчитывается свыше двух десятков областей их использования. При этом обработка алмаза чрезвычайно затруднена из-за его твёрдости и инертности.

Метод реплики может позволить преодолеть недостатки существующих способов обработки алмаза: лазерного или ионного облучения, травления каталитически активными металлами или фокусируемым ионным пучком, фотолитографии или электронно-лучевой литографии с последующим реактивным ионным травлением – для создания трёхмерных микро- и наноструктур из алмаза.

Только газофазный рост позволяет получать трёхмерные структуры из алмаза методом реплики, а из методов газофазного роста наиболее удобный и распространённый – осаждение из СВЧ плазмы. Важными его преимуществами является высокая воспроизводимость результатов, гибкость в выборе условий роста, стабильность ростовых параметров и высокая чистота материала. Поэтому все эксперименты по синтезу трёхмерных структур алмаза, выполненные в рамках данной диссертации, проводились именно этим методом.

Глава 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕГРИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ И КАНТИЛЕВЕРОВ

2.1. Введение в главу 2

Одной из разновидностей широко известного метода визуализации поверхности – сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) – является сканирующая силовая микроскопия (ССМ), которая есть разновидность сканирующей зондовой с тем различием, что зонд и пьезопривод сканирующего силового микроскопа позволяет оказывать силовое воздействие (индентация, гравировка) на поверхность изучаемого объекта.

В атомно-силовой микроскопии чувствительным элементом (зондом) является тонкая (толщина обычно 2-5 мкм) упругая консольная балка с закрепленной на её свободном конце острой иглой. При контакте острия иглы с поверхностью происходит изгиб консоли под действием сил отталкивания или притяжения – такие режимы называют соответственно контактным и бесконтактным. Измерив этот изгиб, можно определить силы, действующие между иглой и поверхностью, а также относительную высоту рельефа поверхности (Z -координату) в точке контакта. В сканирующей силовой микроскопии чувствительным элементом является толстая (≈ 100 мкм) жёсткая консольная балка, игла которой перемещается пьезоприводом перпендикулярно к поверхности образца. При этом записывается зависимость силы взаимодействия острия с поверхностью от его перемещения [101]. По полученным кривым определяются поверхностные силы и механические свойства материала в точке контакта. Сканируя иглой в контактном режиме, прикладывая нагрузку с достаточно высоким давлением, можно осуществлять гравировку поверхности. Именно такая методика будет использоваться в данной диссертации для наногравировки поверхности алмазной иглой. ССМ позволяет также измерять твёрдость с нанометровым разрешением [101]. Если давление под острием превысит предел текучести материала поверхности (предполагаем, что у острия он заведомо выше), то в этой точке возникнет пластическая деформация и останется отпечаток. Просканировав рельеф поверхности до и после такой операции, можно определить размер отпечатка.

Привлекательность поликристаллического алмаза для СЗМ и ССМ объясняется тем, что (1) его, как и кремний, научились выращивать на сравнительно больших площадях – до 210 см^2 и (2) его рекордно высокий модуль Юнга $E=1050$ ГПа – обеспечивает при тех же габаритах наибольшую жёсткость кантилевера и резонансную частоту, а максимальная твёрдость поликристаллического алмаза $H=81$ ГПа по Виккерсу – высокие износостойкость и срок службы иглы. Соответствующие величины для кремния, из которого делают большинство кантилеверов, равны $E=110$ ГПа и $H=10$ ГПа. Традиционно монокристаллические CVD

алмазные иглы вручную приклеивают к Si балке. Так, например, известен метод импульсной силовой нанолитографии [102], который заключается в многократном чередовании индентации (\updownarrow продавливания неподвижной относительно зонда поверхности) с перемещением (\rightarrow) зонда над поверхностью с небольшим шагом (5-10 нм). В итоге из отдельных близко стоящих лунок образуется канавка. Для проведения импульсной силовой нанолитографии по кремнию в цитированной работе [102] был использован зонд из Si кантилевера толщиной 4 мкм и вручную приклеенной к нему монокристаллической алмазной иглы с радиусом закругления 10 нм фирмы «SCDprobes» [103]. Для создания канавок глубиной 30 нм потребовалось нажатие с силой 8 мкН. Теоретически скорость создания канавок при этом – 0,71 мкм/с [102] – значительно ниже, чем при традиционной гравировке в ССМ, когда нажим и перемещение зонда относительно поверхности образца происходит одновременно, как, например, в работе Малекияна и Парка с сотр. [104]. Однако там скорость гравировки достигала 5 мкм/с по более мягкому хрому (твёрдость по Виккерсу 1,06 ГПа – на порядок ниже, чем у кремния), а для гравировки по кремнию данные не приводятся – сопоставить скорости, указанные в статьях [102] и [104] нельзя. В работе Малекияна алмазная монокристаллическая игла с радиусом закругления 25 нм была также вручную приклеена к кантилеверу из сапфира.

В статье [105] рассказывается о царапании золота (твёрдость по Виккерсу 0,216 ГПа – в 46 раз ниже, чем у кремния) с помощью сделанных из нанокристаллического алмаза иглы, интегрированной с кантилевером. Радиус закругления иглы 30 нм, толщина кантилевера \approx 1 мкм. Такие тонкие кантилеверы предназначены для дип-пен литографии (dip-pen lithography), а не наногравировки материалов и процесс изготовления их довольно сложен.

Есть ещё один подход: покрыть поверхности Si иглы нанокристаллической алмазной плёнкой [106], при этом балка (кантилевер) остаётся кремниевой с толщиной 4 мкм. Главный его недостаток в том, что радиус закругления иглы резко увеличивается – до 120 нм; соответственно, падает и разрешение. Для съёмки объектов на поверхности размерами десятки нанометров такие иглы не подходят – требуется «помощь» стандартной Si иглы. В этой работе была измерена сила, прикладываемая для наногравировки кремния: 9 мкН для канавки глубиной 1,5 нм и шириной 22 нм, причём она практически не зависела от скорости гравировки, которая варьировалась от 0,1 до 10 мкм/с. То есть, скорость гравировки кремния была на порядок выше, чем при импульсной силовой нанолитографии [102], но и отношение глубины канавок к их ширине было в \approx 30 раз ниже: 0,07 против 2.

Есть ещё один подход: использовать для наногравировки твёрдых материалов нанотестер твёрдости. Например, в работе [107] использовался прибор «Nano Scratch Tester» фирмы «CSM Instruments» с алмазной пирамидой Берковича (радиус закругления 1 мкм) для наногравировки по кремнию и диоксиду кремния, однако из-за большого радиуса закругления

результаты были менее удачными, чем в процитированных выше работах. Кроме того, визуализировать созданный рельеф с нанометровым разрешением с помощью нанотестера твёрдости не удастся – нужен или сканирующий зондовый, или электронный микроскоп.

Известны и способы получения методом реплики тонких (≈ 5 мкм) интегрированных алмазных игл и кантилеверов [24, 108] для СЗМ. В этом случае осаждение алмазной плёнки происходит в подготовленные методом стандартной фотолитографии лунки на поверхности Si. Недостатки этих [24, 108] способов: (1) паразитный рост алмаза на торцах балки, который неконтролируемо меняет боковые размеры и, как следствие, резонансную частоту кантилевера [24] и тем больше, чем толще балка или (2) использование для индентации ростовой стороны [108] с неконтролируемой формой алмазной иглы-пирамиды. В диссертации показано решение этих проблем – результаты по получению интегрированных алмазных игл и кантилеверов для СЗМ на основе стандартной фотолитографии и лазерной резки позволяют в перспективе создать массовое производство. Так, например, за одну загрузку в СВЧ-плазмохимическом реакторе, работающем на частоте 2,45 ГГц, можно вырастить поликристаллическую алмазную плёнку диаметром 58 мм, получив из неё до 448 кантилеверов размером 2×2 мм.

2.2. Общая схема процесса и изготовление кремниевых темплатов

Схема разработанного процесса изготовления интегрированных с иглой «толстых» алмазных кантилеверов для ССМ методом реплики представлена на Рис. 4а. Вкратце общая схема процесса выглядит так. На подложке – монокристаллической пластине Si с ориентацией (100) и оксидным слоем толщиной менее 1 мкм – проводят фотолитографию (Рис. 4а) с позитивным фоторезистом – подложка избирательно покрывается оксидным слоем толщиной менее 1 мкм. Непокрытыми оксидным слоем остаются квадратные «окна» в кремнии размером 100×100 мкм, в которых анизотропно травятся обратные пирамиды глубиной 70,5 мкм, образованные наиболее медленно травящимися гранями Si (111). Полученный темплат подвергается ультразвуковому засеву в суспензии алмазного порошка, далее проводится химическое осаждение алмазной плёнки, после чего стравливается темплат, а алмазная плёнка с массивом пирамид-игл разрезается лазером на отдельные кантилеверы.

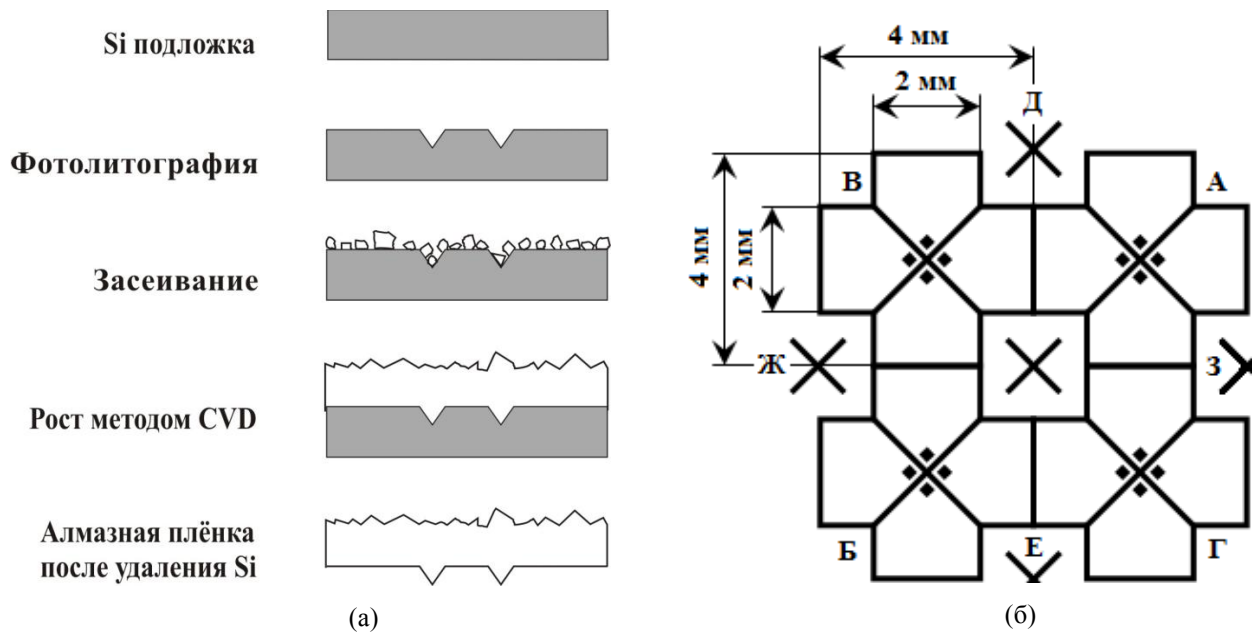


Рис. 4. Схема изготовления интегрированных алмазных игл и кантилеров (а) и фрагмент фотошаблона для фотолитографии на Si (б).

Фотолитография на Si подложке

Фотолитография была выполнена в НПО “Пульсар”. Работа состояла в изготовлении фотошаблона – кварцевой пластины с рисунком на плёнке FeO, – нанесении фоторезиста на Si подложку, экспонировании изображения с фотошаблона и травления подложки.

Изготовление фотошаблона

Металлизированный фотошаблон 102×102 мм был изготовлен по чертежу (Рис. 4б). Для достижения высокой производительности была разработана схема фотошаблона, позволяющая занять кантилеверами для ССМ 75% площади пластины, минимизировав обрезки и число переходов между лазерными резами.

Нанесение фоторезиста на Si подложку

Позитивный фоторезист ФП-483 наносился на установке “ЛАДА-125 ЭЛЕКТРОНИКА”. Этапы нанесения:

- мойка Si пластины в воде и обезжиривание ацетоном;
- вакуумный подсос пластины к столику;
- заливка фоторезиста при вращении подложки с частотой 150 мин⁻¹;
- распределение фоторезиста по поверхности при вращении с частотой 250 мин⁻¹;
- ИК-сушка последовательно в зонах с температурой $t=85, 100, \text{ и } 110^{\circ}\text{C}$ (3 мин.);
- обезжиривание в ацетоне;
- мойка с бесщелочным мылом;

— протирка батистом насухо.

Этапы создания темплата для синтеза интегрированных с кантилеверами алмазных игл представлены на Рис. 5.

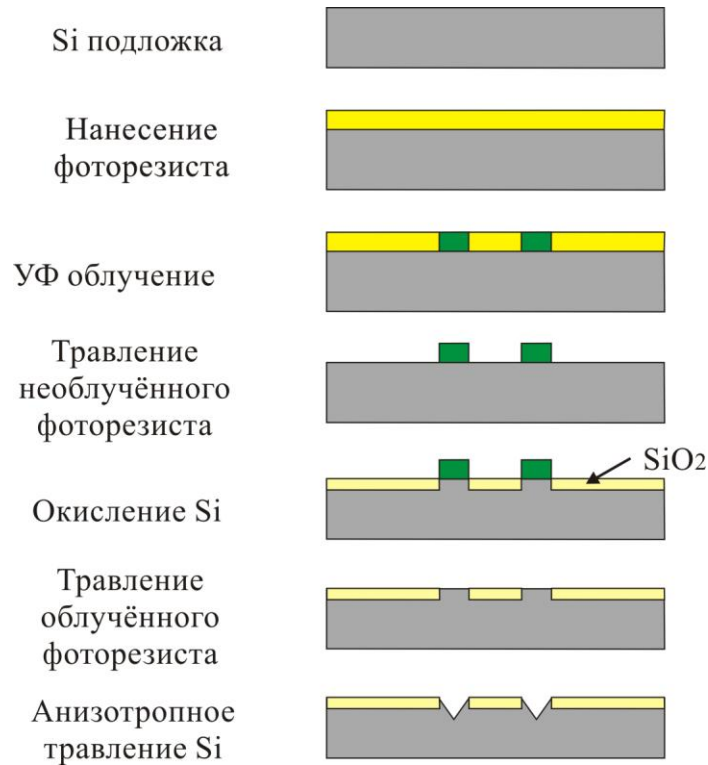


Рис. 5. Схема процесса фотолитографии на Si подложке: (А) нанесение позитивного фоторезиста; (Б) облучение фоторезиста под фотошаблоном; (В) травление необлученного фоторезиста в растворе ДМФА и МЭА; (Г) окисление поверхности Si плавиковой кислотой; (Д) травление облученного фоторезиста в перекисно-аммиачном растворе; (Е) анизотропное травление Si (100) (углубления для будущих алмазных игл).

Облучение фоторезиста

Этапы перенесения рисунка с шаблона на слой фоторезиста:

- металлизированный шаблон кладут на нижний столик рисунком вверх;
- на верхний столик с вакуумным подсосом помещают подложку с фоторезистом ФП-483 (при экспозиции стороны с фоторезистом на подложке и рисунком на шаблоне будут ближайшими друг к другу);
- подложку и шаблон совмещают друг с другом: перемещением \leftrightarrow и вращением столиков;
- облучают УФ-лампой в течение 17 с.

Травление образцов

После облучения следует:

- проявка фоторезиста в 0,5% растворе КОН: 2-3 мин в стеклянной посуде;
- сушка сжатым воздухом;
- снятие фоторезиста при нагревании (5 мин при $t_{\text{кип}} = 70^{\circ}\text{C}$, а затем 18 ч при $t = 20^{\circ}\text{C}$);

травление в растворе диметилформамида с моноэтаноламином (1:1 по массе); в результате растворяются необлучённые участки фоторезиста и обнажается поверхность Si подложки для последующего окисления;

– травление (окисление) открытых участков Si подложки в растворе 30 г NH_4F , 60 мл H_2O и 0,3 мл HF в течение 0,5 ч; в результате они покрываются слоем оксида кремния, а закрытые участки остаются неокисленными;

- оптический контроль процесса (микроскоп);
- промывка в воде;
- сушка;
- снятие оставшегося фоторезиста в перекисно-аммиачном растворе (3 ч);
- оптический контроль процесса (микроскоп);
- травление в 20% водном растворе КОН (сутки);
- промывка в воде;
- сушка.

2.3. Синтез и лазерная резка интегрированных с кантилеверами алмазных игл методом реплики

Перед осаждением алмазной плёнки (АП) Si подложка – темплат – подвергалась ультразвуковому засеву (Рис. 4а) в спиртовой суспензии ультрадисперсного алмазного порошка УДА («Новые технологии», г. Снежинск Челябинской обл.), что обеспечило хорошее смачивание поверхности суспензией наноалмаза при высокой плотности зародышеобразования (порядка 10^{10} частиц/ cm^2). Концентрация порошка $\approx 0,5\%$ масс. в 96% водном растворе этанола, размер частиц (агрегатов) порошка ≈ 40 нм; время ультразвуковой обработки (подложка, спирт, порошок – в стеклянной чашке) – 20 мин.

Осаждение алмазной плёнки для получения кантилеверов производилось на установке «DF-100» (совместная разработка ИОФ РАН и ООО «Оптосистемы», г. Троицк) в течение ≈ 2 суток (Табл. 3).

Табл. 3. Условия осаждения АП с целью получения кантилеверов.

Время роста	Температура подложки	Давление в камере	Концентрация CH_4 в смеси CH_4+H_2	Полезная СВЧ мощность	Общий расход газов
0-3 ч	850°C	87 Торр	2%	3,5 кВт	1000 см ³ /мин
3-47 ч 20 мин	830°C	75 Торр	2,5%	3,15 кВт	1000 см ³ /мин
47 ч 20 мин – 48 ч 20 мин	800°C	70 Торр	2,5%	3,15 кВт	1000 см ³ /мин

Общее время осаждения – 48 ч 20 мин. После осаждения АП была отделена от подложки методом химического травления Si. Травление проводилось в смеси $\text{HF}+\text{HNO}_3$ (обе кислоты – 40% водные растворы; их доли в смеси – 1:1 по объёму) в течение 1 ч; подложка с АП в растворе кислот лежала Si вверх, чтобы не повредить алмазные иглы после растворения Si и ускорить процесс травления. В результате была получена свободная от Si алмазная плёнка толщиной около 100 мкм.

Лазерная резка кантилеверов

В результате фотолитографии на поверхности монокристаллического Si диска ориентации (100) диаметром 76 и толщиной 0,5 мм был создан массив из пирамидальных углублений, которые должны были стать формами для будущих игл (в основании – квадрат со стороной 100 мкм, глубина обратных пирамид – 70,5 мкм), и крестов, необходимых для разметки поверхности АП при лазерной резке (Рис. 6а). Кресты, образованные канавками, расположены рядами; при прохождении луча по отрезкам А и Б, В и Г (и т.д.), лежащим на одной прямой, массивы квадратов разделяются на 4 части по 1 квадрату в каждой. Затем направление резки меняется на 45°, и луч идёт по точкам пересечения крестов Д и Е, Ж и З и т.д. (Рис. 6а), завершая разделение 5-угольных платформ. Вид разрезанной алмазной плёнки после резки изображён на Рис. 6б. При прохождении луча наблюдается некоторая графитизация приповерхностного слоя торцов, которая легко удаляется отжигом на воздухе при 600°C.

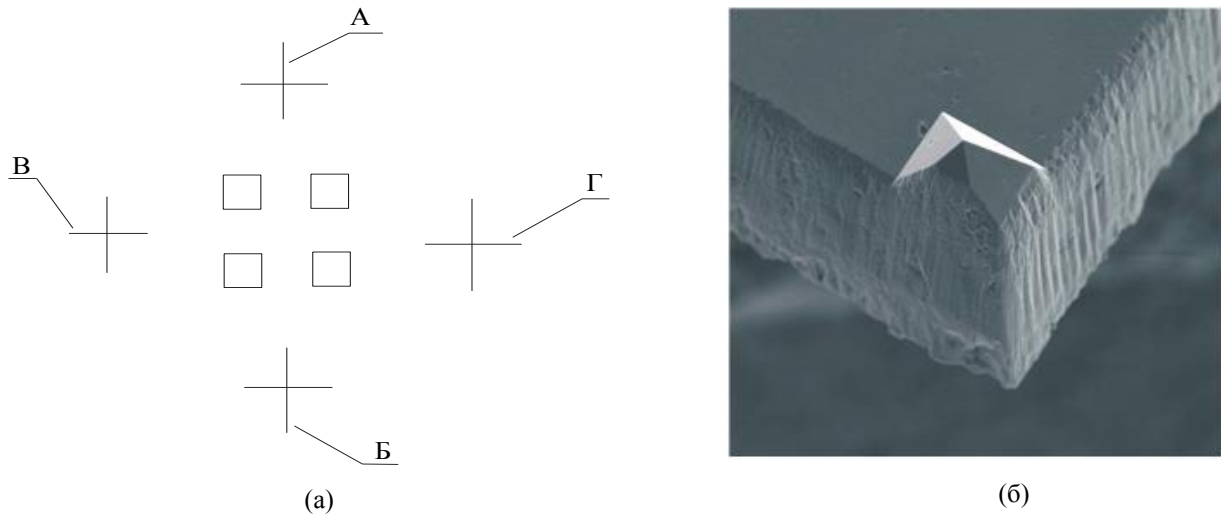


Рис. 6. Принцип разделения алмазных игл при лазерной резке; пропорции искажены: относительное расстояние между крестами намного больше расстояния между квадратами (а) и фото РЭМ поверхности (торца АП) после лазерной резки; в данном случае линия реза прошла по пирамиде, что является браком (б).

2.4. Исследование морфологии и фазового состава полученных интегрированных алмазных игл и кантилеверов

Контроль качества исследуемых плёнок проводится методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.

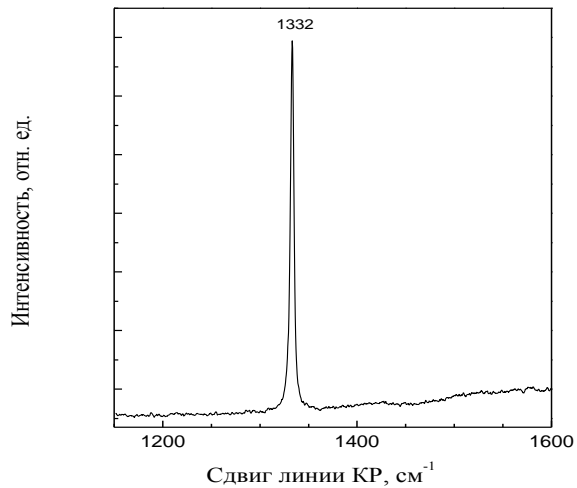


Рис. 7. Спектр КР алмазной плёнки для кантилеверов; снят на спектрометре «Jobin Yvon S-3000».

Суть метода КР состоит в следующем: проходящее через кристалл излучение на частоте Ω взаимодействует с фононами решётки, имеющими частоту ω , в результате рассеянное ими излучение регистрируется на частоте $\Omega - \omega$. Каждое вещество дает характерный сдвиг на разных частотах, по которым определяется фазовый состав материалов. Алмазная фаза ха-

рактируется узкой линией на частоте 1332 см^{-1} , а для неалмазной фазы (аморфного углерода) это широкие линии вблизи 1350 и 1580 см^{-1} . Ширина на полувысоте алмазной линии КР для плёнок высокого качества приближается к $2,5\text{ см}^{-1}$. Чем уже пик, тем меньше примесей неалмазной фазы в образце и выше структурное совершенство. Спектры комбинационного рассеяния АП до резки на кантилеверы были получены на спектрометре «Jobin Yvon S-3000». Лазерный луч был сфокусирован в пятно диаметром 2 мкм , что дало возможность провести анализ различных участков поверхности. Образец подвергался анализу с обеих сторон – ростовой (крупнозернистая) и соприкасавшейся с подложкой (мелкозернистая).

Для луча лазера диаметром 2 мкм эффективная глубина зондируемой области составляет порядка 10 мкм , поэтому, хотя начальные слои АП при росте по качеству, как правило, ниже, чем ростовая поверхность, на результате анализа это не отразилось и для обеих поверхностей были получены одинаковые спектры, один из которых приведён на Рис. 7. Как видно из него, максимум спектра 1332 см^{-1} ярко выражен, пик острый – АП обладает высокой степенью фазовой чистоты. Присутствие других фаз – графитной, аморфного углерода, – которые чаще всего загрязняют алмаз, не обнаружено. Сдвига максимума спектра с 1332 см^{-1} нет – в образце нет существенных внутренних напряжений.

Электронная микроскопия кантилеверов

Согласно измерениям на оптическом микроскопе, средний размер зёрен на ростовой стороне алмазной плёнки $\approx 20\text{ мкм}$ при толщине алмазной плёнки $\approx 100\text{ мкм}$. После разрезания АП лазером были получены интегрированные с иглами кантилеверы (Рис. 8) с габаритными размерами $2000\times 2000\times 100\text{ мкм}$. Радиус закругления пирамидальных игл составлял в среднем $50\pm 5\text{ нм}$.

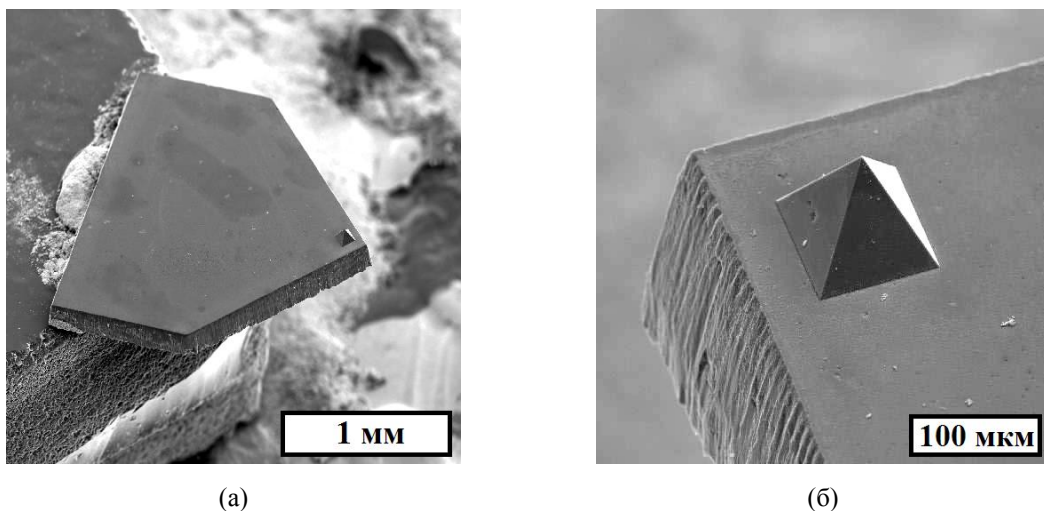


Рис. 8. Алмазный кантилевер (нуклеационная сторона АП) (а) и игла на конце балки (б). Фото РЭМ.

2.5. Исследование результатов работы интегрированных алмазных игл и кантилеверов в сканирующем силовом микроскопе

После разрезания АП на кантилеверы они тестировались на сканирующем силовом микроскопе «Nanoscan» [101], чья конструкция зонда позволяет развивать усилие свыше 10 г при продавливании поверхности. Шаг сканирования при съёмке – до 1 нм при максимальном окне сканирования 15×15 мкм и до 0,1 нм при окне 5×5 мкм. Разрешение ССМ составляет до 10 нм в латеральной плоскости при работе с монокристаллическими иглами радиусом закругления 5-10 нм и 1 нм в вертикальной плоскости.

В силовом (контактном) режиме были процарапаны канавы в сапфире (микротвёрдость 17 ГПа на грани (0001) по Виккерсу) и кремнии (микротвёрдость 10 ГПа на грани (001) по Виккерсу). Рабочей стороной алмазной плёнки, из которой состоят алмазные иглы, в данном случае всегда является гладкая нуклеационная (подложечная) сторона. Вопрос, насколько мелкозернистая сторона поликристаллического алмаза способна выдерживать нагрузки на сжатие и изгиб, обеспечивая работу поликристаллических игл для ССМ, до публикаций автора этой диссертации не изучался. В ходе экспериментов были впервые получены доказательства того, что мелкозернистые алмазные иглы способны выдерживать данные нагрузки, причём как в режиме записи топографии поверхности, так и в режиме гравировки.

На Рис. 9а представлена ССМ фотография канавки на поверхности сапфира, процарапанная поликристаллической алмазной иглой, а затем снятая с помощью той же иглы в режиме записи топографии поверхности: ширина канавки на сапфире порядка 400 нм, глубина – около 25 нм.

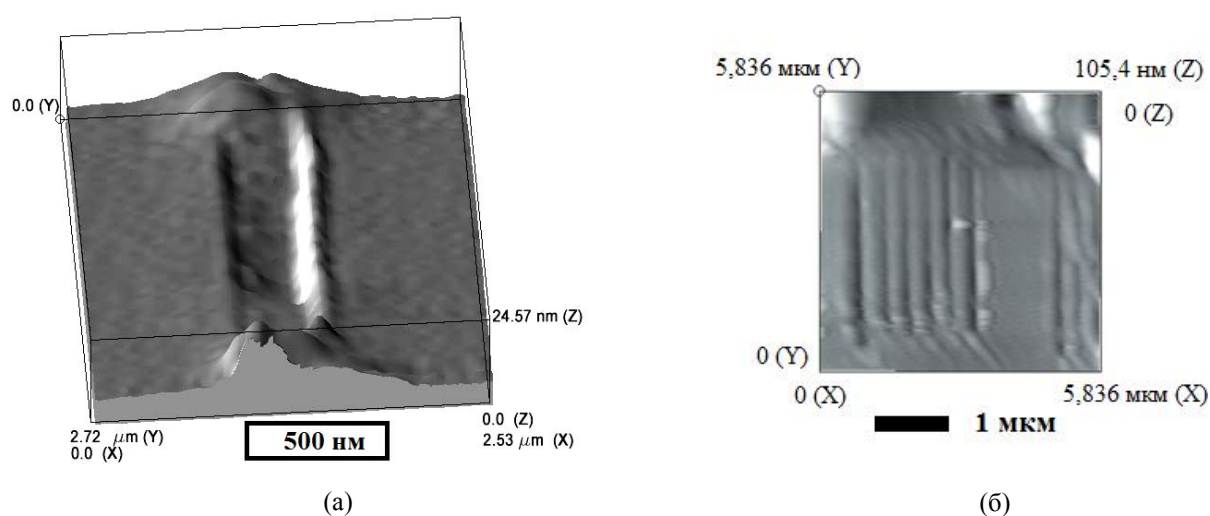


Рис. 9. Следы от CVD алмазной иглы на сапфире (а) и на кремнии (б). Канавы процарапаны и изображения сняты с помощью одной и той же алмазной иглы на ССМ «Nanoscan».

Для проверки работоспособности кантилеверов к работе в силовом (контактном) режиме на ССМ алмазной иглой также процарапали 3 массива (по 4, 6 и 10 канавок) на поверхности Si. После продавливания канавок «Nanoscan» был переключён в полуконтактный режим для получения изображения нанесённого рельефа, которое было снято (без его разрушения) при помощи того же алмазного кантилевера. Вид одного из массивов, снятых на микроскопе «Nanoscan», показан на Рис. 9б. Царапины на кремнии были сняты и на СЗМ другого типа – модели “Solver P-47” (Рис. 10) с использованием калиброванного Si кантилевера (радиус закругления игл – менее 10 нм, погрешность измерений – 10%; «MicroMasch company»), чтобы проверить точность измерений, снятых при помощи алмазного кантилевера. Сила надавливания алмазного кантилевера и шаг между канавками был одинаковым во всех трёх массивах, поэтому они идентичны между собой: обладают одинаковым периодом и глубиной, различаясь числом канавок.

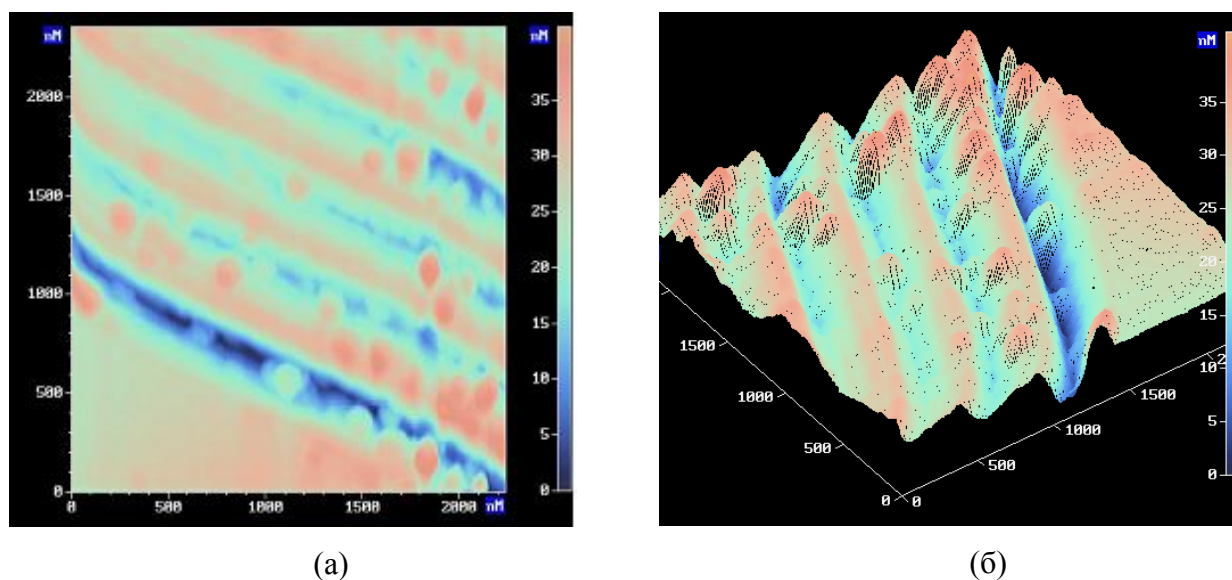


Рис. 10. Двумерное (а) и трёхмерное (б) изображение периодической решётки, процарапанной поликристаллической алмазной иглой на Si поверхности. Снято на СЗМ «Solver P-47».

Профиль массива из 6 канавок, изображённого на Рис. 9б, показан на Рис. 11.

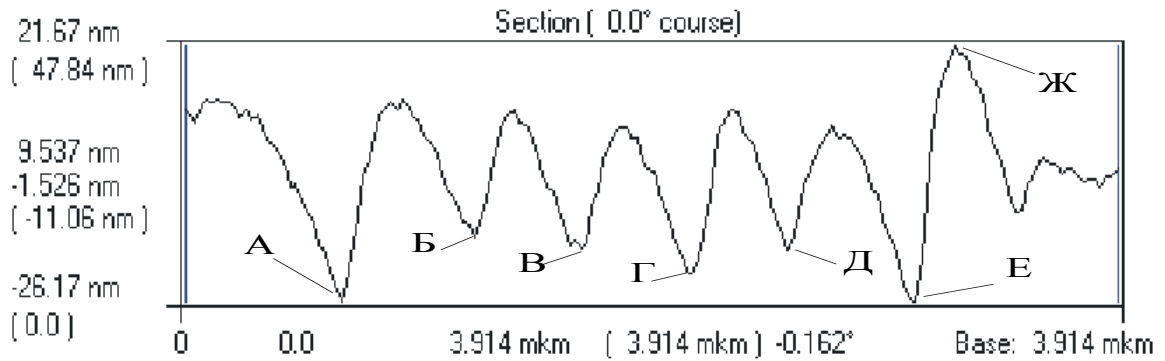


Рис. 11. Профиль канавок на Si, проведённых алмазной иглой (снято на СЗМ «Nanoscan»), полученный на том же ССМ «Nanoscan».

Как видно из Рис. 11, период решётки составляет 400-500 нм, ширина канавок и расстояние между ними примерно равны – по 200-250 нм. Отношение глубины канавок к их ширине было $\approx 0,1$. Глубина канавок неравномерна и колеблется от 45 (Ж – Е, Рис. 11) до 15 нм (канавка Б по правому краю, Рис. 12). Различие в глубине канавок (напр., А и Б на Рис. 11), вероятно, обусловлено недостаточно точным позиционированием кантилевера в горизонтальной плоскости в процессе царапания в ССМ.

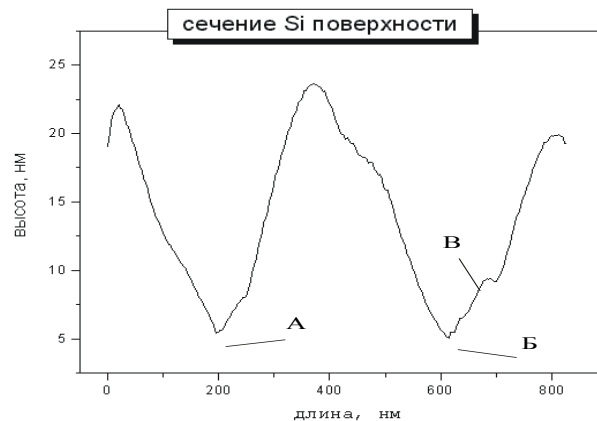


Рис. 12. Профиль массива на Рис. 10б (снято на СЗМ «Solver P-47»).

Форма профиля канавок со ступеньками вида В (Рис. 12), которые заметны и при меньшем увеличении (впадина Б на Рис. 11) может быть обусловлена формой алмазной иглы, отличной от правильной. Для сравнения см. Рис. 2с в работе [24, 108], где была обнаружена подобная форма игл для СЗМ. Измерения периода, глубины и профиль канавок иден-

тичны между собой для обоих случаев: алмазного кантилевера в составе ССМ «Nanoscan» и Si кантилевера в составе СЗМ «Solver P-47».

Разрешение, которое даёт ССМ с созданными алмазными кантилеверами, составило 28 нм в латеральной плоскости (почти в 3 раза меньше, чем с монокристаллической алмазной иглой фирмы «SCDprobes» с радиусом закругления 5-10 нм) и 1 нм в вертикальной плоскости (такое же, как с монокристаллической иглой). Для повышения разрешения в латеральной плоскости целесообразно в будущем «подтачивать» иглы, используя термическое окисление [5] на воздухе, как это делается с иглами «SCDprobes».

2.6. Выводы из главы 2

В результате проведённых исследований был разработан метод реплики для получения интегрированных («монокристаллических») поликристаллических алмазных игл и кантилеверов для сканирующей силовой микроскопии. Метод основан на химическом осаждении алмаза из газовой фазы в готовую форму из кремния – темплат. После роста поликристаллической алмазной плёнки темплат стравливается, а плёнка разрезается лазером на отдельные кантилеверы размером $2 \times 2 \times 0,1$ мм с пирамидальными иглами с основанием 100 мкм и радиусом закругления около 50 нм.

За одну загрузку в СВЧ-плазмохимическом реакторе, работающем на частоте 2,45 ГГц, за 40 ч роста можно вырастить поликристаллическую алмазную плёнку диаметром 58 мм, получив из неё до 448 кантилеверов размером 2×2 мм.

Интегрированные с кантилеверами алмазные иглы были протестированы на сканирующем силовом микроскопе «Nanoscan». С их помощью в контактном режиме на поверхности кремния и сапфира процарапаны регулярные канавки субмикронного масштаба шириной 200-300 нм, глубиной ≈ 30 нм, и отношением глубины канавок к их ширине $\approx 0,1$, после чего в режиме записи топографии поверхности снято изображение созданного рельефа. Подтверждена идентичность данных изображений с изображениями того же рельефа, снятыми с помощью калиброванной кремниевой иглы на сканирующем зондовом микроскопе «Solver P-47».

Измерено разрешение, которое даёт ССМ с алмазным кантилевером: оно составило 28 нм в латеральной плоскости и 1 нм в вертикальной плоскости.

В результате экспериментов были впервые получены доказательства того, что мелкозернистые алмазные иглы способны выдерживать нагрузки на сжатие и изгиб при работе в сканирующем силовом микроскопе, причём как в режиме записи топографии поверхности, так и в режиме гравировки.

Созданные интегрированные иглы и кантилеверы могут быть использованы в составе сканирующих силовых микроскопов для наногравировки и склерометрии поверхности материалов, в том числе с высокой твёрдостью.

Глава 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ ЧИПОВ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

3.1. Введение в главу 3

Чипы (или, по-другому, кюветы) для капиллярного электрофореза представляют собой системы микроканалов, реакционных камер, смесителей, резервуаров для управления потоками жидкости малого объёма [35] и используются для разделения белков и ДНК, манипулирования биологическими клетками, химического анализа, проведения биохимических реакций, выращивания клеток в тканевой инженерии. Капиллярный электрофорез используется для разделения ионов по заряду. В случае обычного электрофореза заряженные молекулы перемещаются в кювете, заполненной проводящей жидкостью, под действием электрического поля. В 1959 году шведский учёный Стеллан Хьертен разработал методику разделения молекул по заряду и размеру в тонком капилляре, заполненном электролитом, которая впоследствии была названа капиллярным электрофорезом (КЭ). Принципиальная схема КЭ представлена на Рис. 13. Для его проведения требуется относительно простое оборудование. Основные компоненты системы — два буферных резервуара (входной и выходной), флакон с образцом (пробой), капилляр (или несколько капилляров), электроды, мощный источник питания (0-30 кВ), детектор и устройство обработки данных. Входной и выходной резервуары заполнены электролитом (например, водным раствором).

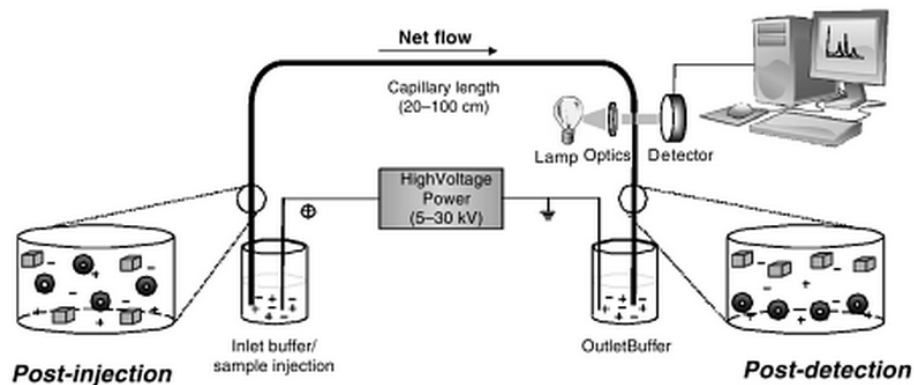


Рис. 13. Принципиальная схема капиллярного электрофореза [35].

Для нанесения образца конец капилляра опускают во флакон с образцом и затем перемещают во входной резервуар. Перемещение анализируемых веществ осуществляется под действием электрического поля, которое прилагают между входным и выходным резервуарами. Все ионы передвигаются по капилляру в одном направлении под действием электроосмотического тока. Анализируемые вещества разделяются по электрофоретической под-

вижности и детектируются около конца капилляра. Детектирование разделившихся молекул при капиллярном электрофорезе может осуществляться различными устройствами. Наиболее распространённые приборы детектируют оптическое поглощение в ультрафиолетовой или видимой области. Обычно в таких системах в качестве ячейки используют участок капилляра. Луч спектрофотометра направлен перпендикулярно потоку жидкости (Рис. 13), и длина пути проходящего света при капиллярном электрофорезе составляет порядка 50 мкм, что намного меньше, чем в случае обычных ультрафиолетовых ячеек, в которых длина пути света порядка 1 см. В соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера чувствительность детектора пропорциональна длине пути, по которому свет проходит через ячейку. Детектирование путем флуоресценции может быть использовано при капиллярном электрофорезе образцов, имеющих естественную флуоресценцию, или химических их модификаций, в которые вводят флуоресцентные метки. Такой способ детектирования обеспечивает высокую чувствительность, однако не может быть использован для определения нефлуоресцирующих образцов. Также используют детектирование флуоресценции, возбуждённой лазером, – такие системы капиллярного электрофореза могут детектировать в пределах 10^{-18} — 10^{-21} моль. Для того чтобы отличить сходные образцы, системы разделения капиллярным электрофорезом могут быть напрямую связаны с масс-спектрометрами. В большинстве таких систем конец капилляра помещают в прибор для электроаэрозольной ионизации. Ионизированные частицы далее анализируют масс-спектрометрией. Сильная сторона КЭ – его чрезвычайно высокая чувствительность: для анализа требуется $\approx 0,3$ нл пробы и ≈ 2 мкл буферного раствора. Кроме того, он требует сравнительно мало времени на анализ: обычно от 100 с до 100 мин при токе 2-3 мА и напряжении 25-150 В.

Молекулы разделяют капиллярным электрофорезом из-за отличий в подвижности при приложении электрического поля. Скорость движения u_p разделяемых молекул в приложенном поле относительно электрода с противоположным зарядом равна:

$$u_p = \mu_p E \quad (1),$$

Где μ_p – это электрофоретическая подвижность и E — напряжённость электрического поля. Электрофоретическая подвижность пропорциональна заряду иона. В случае, когда образец состоит из двух и более типов молекул, отличающихся зарядом, в результате электрофореза происходит разделение. Электрофоретическая подвижность вещества μ_p при данных значениях кислотности рН составляет:

$$\mu_p = \frac{z}{6\pi\eta r} \quad (2),$$

Где z – это удельный заряд молекулы, η – динамическая вязкость жидкости (буферного раствора) и r – радиус Стокса молекулы.

Данные уравнения показывают, что скорость движения разделяемой молекулы пропорциональна приложенному напряжению электрического поля, пропорциональна заряду молекулы и обратно пропорциональна её размеру.

В общем случае электроосмотический поток (Рис. 14) направлен по направлению к отрицательно заряженному электроду. Отличающиеся электрофоретическими подвижностями, молекулы двигаются к противоположно заряженному электроду. Отрицательно заряженные частицы двигаются к аноду, положительно заряженные – к катоду в направлении электроосмотического потока.

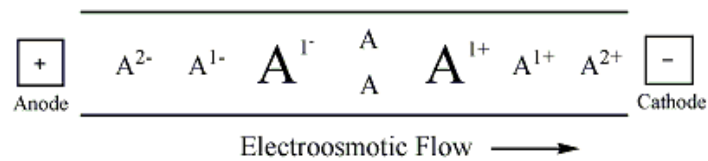
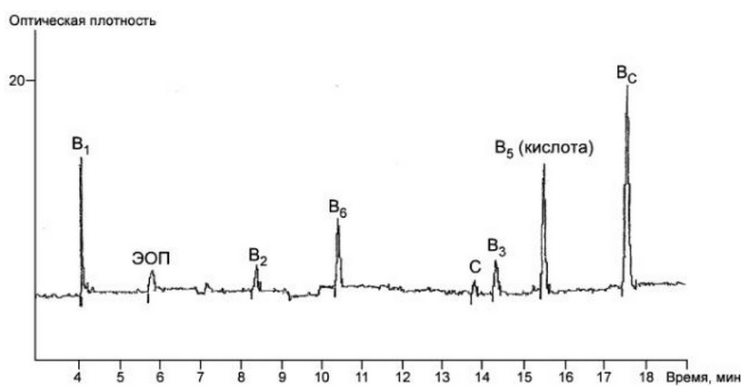
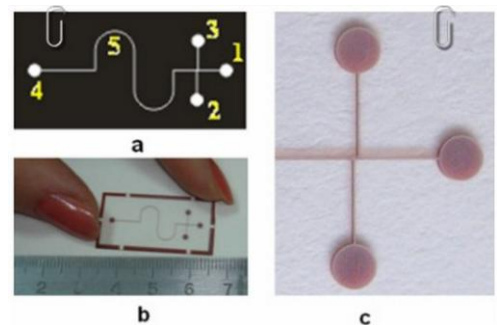


Рис. 14. Разделение заряженных и незаряженных молекул в соответствии с их электрофоретической и электроосмотической подвижностью [35].

Различие в подвижности молекул отражается на электрофореграмме (Рис. 15а) – зависимости сигнала фаз от времени выхода.



(а)



(б)

Рис. 15. Пример электрофореграммы при определении витаминов группы В. Детектирование спектрофотометром по оптическому поглощению [109] (а) и схематическое изображение и фото стеклянного микрочипа [110]: а – эскиз микрочипа, резервуары: 1 – буферного раствора (подключён к аноду), 2 – образца, 3 – слива отходов образца, 4 – слива (подключён к катоду), 5 – сепараторный U-образный микроканал; б – фото микрочипа; с – двойной Т-образный инжектор (увеличенное фото) (б).

Материал для создания чипа должен быть диэлектрическим, химически инертным, обладать высокой устойчивостью к неспецифическому связыванию ДНК и, если требуется

проводить спектроскопический анализ жидкой смеси, оптически прозрачным. Традиционно их делают из силикатного стекла, полимеров (полидиметилсилоксана – ПДМС, полиметилметакрилата – ПММА) или кремния. Дальнейшему повышению точности и производительности капиллярных устройств в настоящее время препятствует перегрев жидкости в микроканалах под действием электрического напряжения, минимизировать который способен материал с наибольшей теплопроводностью – поликристаллический алмаз (теплопроводность монокристаллического алмаза ещё выше, но его цена также весьма велика, а размеры подложек ограничены величиной 12 мм, что явно недостаточно). Теплопроводность поликристаллического алмаза достигает 2000 Вт/м·К, что в 2000 раз больше чем у силикатного стекла, в 13 раз больше чем у кремния и в 10000-12000 раз больше чем у полимеров. Он удовлетворяет всем остальным требованиям к чипам для электрофореза, а несложная функционализация позволяет менять состояние поверхности алмаза от гидрофильного до гидрофобного [111], улучшая смачивание любыми жидкостями. Кроме того, рекордно широкое окно прозрачности алмаза позволит проводить анализ компонентов методом оптического поглощения не только в видимом и ИК диапазонах, но и в ближнем УФ при $\lambda > 225$ нм (для сравнения: оптическое стекло марки К-8 [112] пропускает свет, начиная с длин волн $\lambda > 365$ нм, а кремний [98] – с длин волн $\lambda > 1200$ нм).

Следует подчеркнуть важность высокого аспектного отношения глубины каналов d к их ширине w – d/w – при капиллярном электрофорезе: характеристическое время массопереноса биомолекул пропорционально квадрату ширины канала $\sim w^2$. Поэтому, чем уже каналы, тем быстрее протекает анализ, синтез или фильтрация в микрокапиллярных устройствах. С другой стороны, чем глубже каналы, тем больше оптический путь луча спектрофотометра (Рис. 13) и выше чувствительность анализа в микрокапиллярных устройствах. При ламинарном течении жидкостей, которое наблюдается при КЭ, сужение микроканалов также приводит к улучшению степени разделения анализируемых веществ – сужению линий электрофореграммы (Рис. 15а).

Несмотря на то, что алмаз как материал для создания кювет КЭ вне конкуренции, до сих пор не было никаких попыток создать алмазный чип для капиллярного электрофореза. С начала 2000-х годов появилась информация о создании методом реплики закрытых каналов для хроматографии [7] с аспектным отношением высоты к ширине от 1,4/1 до 4/1. Недавно (правда, для создания антиотражающих оптических решёток) удалось получить [99] алмазные микроструктуры с большим аспектным отношением методом электроннолучевой литографии и плазмохимического травления алмаза. Но при этом выяснилось, что при прямом травлении алмаза пассивация вертикальных стенок кислородом не реализуется, в отличие от плазмохимического травления кремния. Это приводит к боковому подтраву в каналах, про-

филь которых из П-образного приближается к V-образному, противоположные стенки смыкаются по мере удаления вглубь, и аспектное отношение d/w в таком случае ограничено величиной 7,5/1.

В начале данной работы была поставлена задача впервые создать алмазные кюветы для капиллярного электрофореза методом реплики, получить максимально высокое аспектное отношение d/w , чтобы ускорить массоперенос: смешение малых объёмов жидкостей [35], в том числе при изучении кинетики протекания реакций, фильтрацию и разделение сложных смесей для одновременного анализа нескольких веществ (например, в системах микродиализа для определения концентрации сахара при диабете), обеспечить однородные стабильные условия при высокопроизводительном росте живых клеток в тканевой инженерии [113], повысить скорость и разрешение электрофоретического анализа.

3.2. Дизайн и изготовление кремниевых темплатов для получения алмазных чипов для капиллярного электрофореза

В рамках данной работы были разработаны, созданы методом реплики и исследованы четырёхканальные алмазные чипы для капиллярного электрофореза с высокими аспектными отношениями $d/w = 5/1$ и $10/1$. Дизайн темплата (разработка Технического университета г. Лодзь, Польша) показан на Рис. 16.

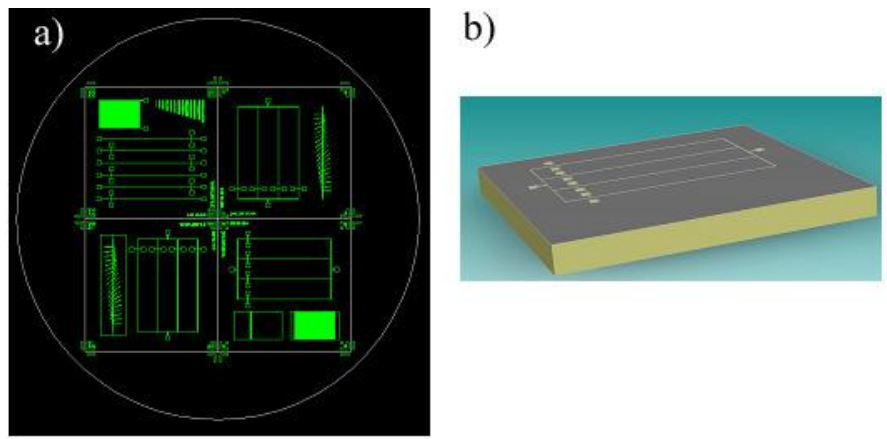


Рис. 16. Рисунок маски для травления пластины Si с 4-мя микроканальными чипами (а), и модель чипа с четырьмя каналами (b).

Пластина Si разделена на 4 зоны, соответствующие 4-м независимым чипам размером 33×33 мм, в каждом по 4 параллельных канала длиной 23,2 мм и 10 резервуаров размером 1×1 мм. В чипах №1-3 (верхний правый, левый и правый нижние на Рис. 16) 4 длинных параллельных канала соединены между собой. Их ширина в чипах №1, №2 и №3 соответствен-

но 25, 50 и 10 мкм. В чипе №4 (верхний левый на Рис. 16) 6 отдельных длинных параллельных каналов. 8 квадратных резервуаров в каждом чипе, соединённые каналами-крестами с длинными 23,2-миллиметровыми каналами, предназначены для ввода пробы. 2 внешних квадратных резервуара 1×1 мм в каждом чипе на концах каналов, удалённые друг от друга на 25,7 мм, предназначены для подачи буферного раствора и подключения электродов: ближний к каналу-кресту резервуар для анода, а дальний – для катода. Рядом с каналами расположены тестовые структуры (ёлочка, прямоугольник, лесенка), необходимые для измерения глубины в ходе плазмохимического травления кремния.

Изготовление Si темплатов

Принцип изготовления представлен на Рис. 17. Полированная с обеих сторон подложка из кремния толщиной 3 мм и диаметром 102 мм после промывки была окислена в диффузионной печи, после чего была покрыта 0,5 мкм слоем алюминия. Следует отметить, что для подложки такой толщины были дополнительно изготовлены специальные держатели, коробки, кварцевые кассеты и другая оснастка, поскольку стандартная линия КМОП оборудования рассчитана на пластины толщиной порядка 0,4 мм. Затем на слой алюминия нанесли фоторезист и провели стандартную фотолитографию, сформировав защитные островки SiO_2/Al маски в местах будущих каналов и резервуаров алмазного чипа – соответственно, в местах гребней и плато кремниевого темплата.

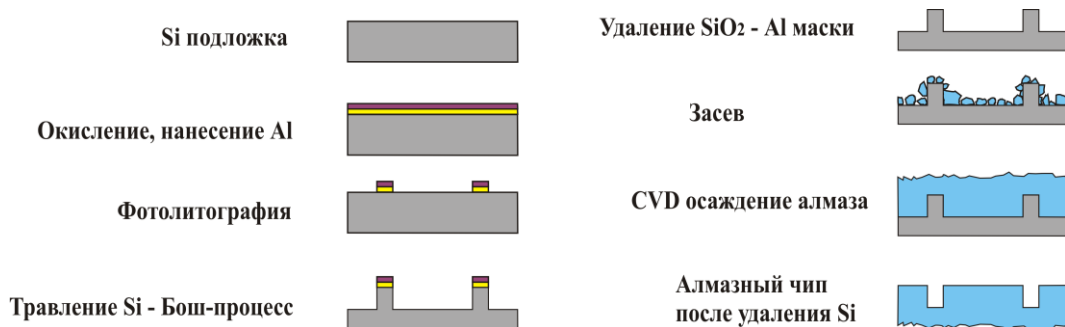


Рис. 17. Схема изготовления алмазных чипов для капиллярного электрофореза. Для наглядности рисунка пропорции между деталями нарушены.

Глубокое изотропное плазмохимическое травление (Бош-процесс) было осуществлено в реакторе «Adixen» (Рис. 17) на глубину 250 мкм. Бош-процесс (Рис. 18) состоит из повторяющихся стадий: травления кремния в плазме SF_6 и осаждения полимера из плазмы C_4F_8 . Слой полимера позволяет блокировать боковой подтрав и обеспечить вертикальность стенок кремния.

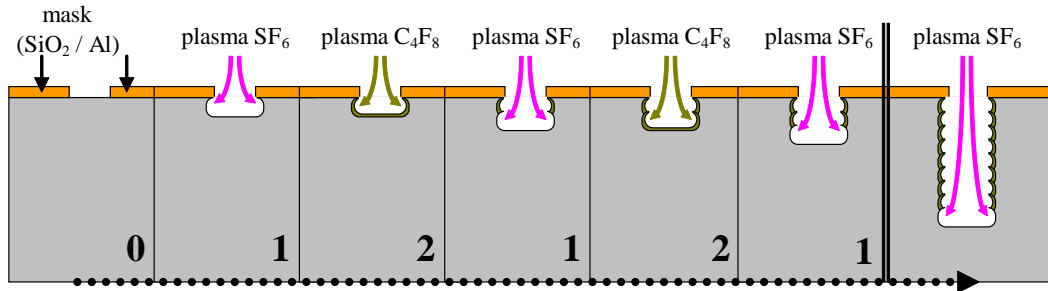


Рис. 18. Схема Бош-процесса и конечный результат – вертикальные стенки кремния, покрытые слоем полимера.

Защитный слой SiO₂/Al (Рис. 18) был удалён жидкостным травлением. После травления Si темплат диаметром 102 мм был разрезан дисковой пилой на 4 квадрата со стороной 33 мм каждый. Перед резкой для сохранения хрупких гребней на его поверхности от удара отлетающими осколками кремния он был покрыт парафином, а после резки слой парафина растворили в октане. В результате получены Si темплаты с П-образным профилем гребней и разным аспектным отношением d/w : 10 (чип №1, Рис. 16), 5 (чип №2, Рис. 16), 25 (чип №3, Рис. 16). Зеркальная поверхность гребней – остаток полированной поверхности исходной Si пластины – имела шероховатость значительно меньшую, чем вертикальная поверхность гребней и горизонтальная поверхность «низменностей» на глубине 250 мкм (Рис. 19).

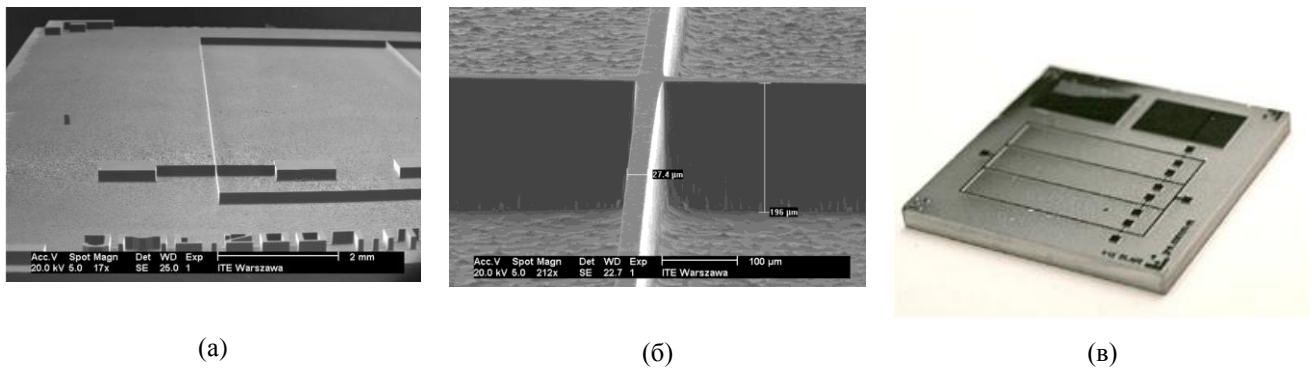


Рис. 19. Фотографии темплата №1 33×33 мм с шириной гребней 25 мкм и высотой 250 мкм.

Казалось бы, как альтернативу дорогостоящему методу изотропного плазмохимического травления можно применять дешёвый метод изотропного жидкостного травления в растворе HF+HNO₃+CH₃COOH, но последний всё же не обеспечивает удовлетворительной низкой шероховатости и плоского фронта травления кремния. Ещё одна альтернатива – анизотропное травление монокристаллического кремния (100) в KOH – даёт низкую шероховатость поверхности кремния (R_a на уровне 10-20 нм), но аспектное отношение d/w ограничено при этом значением 7/10 из-за наклона травящихся плоскостей (111).

3.3. Синтез алмазных чипов для капиллярного электрофореза методом реплики

Пороги ультразвуковых колебаний при засеве темплатов

Перед осаждением алмазной плёнки (АП) Si подложка – темплат – подвергалась ультразвуковому засеву (Рис. 17) в спиртовой суспензии ультрадисперсного алмазного порошка УДА («Новые технологии», г. Снежинск Челябинской обл.) с размером частиц (агрегатов) порошка ≈ 40 нм в течение 20 мин, что обеспечило хорошее смачивание поверхности суспензией наноалмаза при высокой плотности зародышеобразования (порядка 10^{10} частиц/см²). Концентрация порошка 1 г/л в 96% водном растворе этанола.

Засев поверхности кремния – ключевая стадия изготовления чипа: необходимо с высокой плотностью ($> 10^{10}$ частиц/см²) обеспечить нанесение алмазных зародышей на вертикальные стенки и горизонтальные плато/низины темплата, иначе образование сплошной плёнки алмаза будет невозможно. Для частиц со средним размером $D = 40$ нм плотность засева 10^{10} частиц/см² означает, что они лежат монослоем и расстояние между ними примерно равно $44 \text{ нм} = 1,1 \cdot D$. Экспериментально были найдены верхние и нижние пороги удельной мощности ультразвуковых (УЗ) колебаний, в пределах которых оказывается возможным засеять Si темплат наноалмазом с плотностью $> 10^{10}$ частиц/см² и вырастить сплошную алмазную плёнку. При малой скорости зародышей алмаза удар о стенки упругий – они откалывают частицы кремния от поверхности и продолжают броуновское движение, усиленное ультразвуковыми колебаниями. При увеличении УЗ мощности до нижнего порога удар зародышей о стенки становится неупругим, и они внедряются в стенки темплата (подложки) благодаря 10-кратной разнице в твёрдости кремния и алмаза. Нижний порог УЗ колебаний обусловлен необходимостью преодолеть твёрдость кремния, чтобы остаться на вертикальных стенках после высыхания жидкости. Было найдено, что для суспензии алмазный порошок УДА в этаноле концентрацией 1 г/л этот порог равен $44 \text{ мВт}/(\text{см}^3 \text{ жидкости})$ и не зависит от аспектного отношения d/w микроструктур на поверхности темплатов.

Верхний порог УЗ колебаний обусловлен в данном случае разрушением ультразвуковыми ударами гребней кремния и снижается с ростом их аспектного отношения высоты к ширине d/w . В частности, для гребней с аспектным отношением $d/w = 25/1$ он оказался меньше нижнего порога УЗ колебаний, что не позволило засеять темплат, а для гребней с аспектным отношением 10/1 верхний порог УЗ мощности – $56 \text{ мВт}/(\text{см}^3 \text{ жидкости})$ – превысил нижний на 27%. Таким образом, наличие верхнего порога УЗ колебаний накладывает ограничение на аспектное отношение алмазных структур, которые можно получить, используя ультразвуковой засев. Как альтернативу этому засеву можно было бы использовать засев с помощью полимерных прекурсоров [114] поли(нафтилгидрокарбина) или по-

ли(гидрокарбина). В этом случае УЗ колебания при засеве частицами алмаза будут отсутствовать и, возможно, удастся получить методом реплики кюветы для электрофореза, аспектное отношение микроканалов d/w которых будет превышать 10/1. Однако трудности в получении микроканалов с $d/w > 10$ есть и в ходе осаждения алмаза.

Краевой эффект при осаждении алмаза на высоких гребнях

Во время плазмохимического синтеза алмазного чипа на высокое аспектное отношение также накладывает ограничение краевой эффект: плазма концентрируется на выступающих чертах рельефа – гребни перегреваются – увеличивается скорость травления алмазных кристаллитов водородом – сплошная плёнка на них не вырастает. Причём перегрев гребней тем сильнее, чем больше их аспектное отношение. Гребни Si темплата №3 с $d/w = 25$ при УЗ засеве разрушаются частично, и их удалось засеять при удельной мощности, превышающей нижний порог, но из-за краевого эффекта получить сплошную алмазную плёнку на них не удалось всё равно. При этом удалось засеять и вырастить сплошные плёнки на поверхности темплатов №1 ($d/w = 10$) и №2 ($d/w = 5$): краевой эффект был значительно слабее.

Рост алмаза и удаление Si темплата

Рост CVD алмаза проходил в плазмохимическом реакторе «DF-100». Чтобы сохранить засев на перегреваемых гребнях темплатов от травления в водородной плазме, в начале роста при давлении 87 Торр концентрация метана в плазме была 4%, а мощность СВЧ излучения 3,74 кВт – на 10% ниже, чем в ходе дальнейшего роста. Через несколько минут, после образования сплошной плёнки содержание метана снижали вдвое, чтобы повысить теплопроводность и прозрачность алмаза. Температуру в ходе роста поддерживали в пределах $820 \pm 20^\circ\text{C}$. Толщина алмазных чипов была от 234 до 480 мкм, а скорость роста алмаза составляла 1-1,15 мкм/ч. После роста кремний был стравлен химически в растворе плавиковой, азотной и уксусной кислот (1:1:9 по объёму), а чип отделён от остальной плёнки лазерной резкой.

3.4. Исследование морфологии и фазового состава полученных алмазных чипов для капиллярного электрофореза

В результате получена система гладких вертикальных канав с П-образным профилем шириной 25 (чип №1) и 50 мкм (чип №2) и глубиной 250 мкм (Рис. 20).

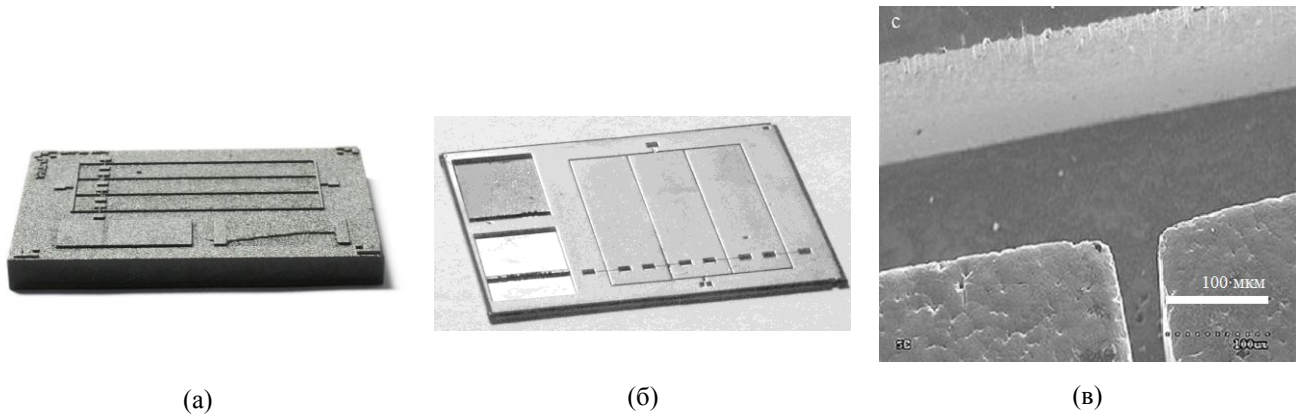


Рис. 20. Фотографии алмазного чипа для капиллярного электрофореза размерами 33×33 мм с шириной гребней 25 мкм и высотой 250 мкм с ростовой стороны алмазной плёнки до удаления Si подложки (а), с нуклеационной стороны после её удаления (б) и фрагмент системы каналов в алмазе – резервуар и его соединение с каналом – фото РЭМ (в).

На подложечной стороне алмазной плёнки находится поверхность плато, стенок и дна канав алмазного чипа (Рис. 20б). Благодаря высокой плотности зародышеобразования шероховатость стенок и дна канав (Рис. 20в), где находится анализируемая жидкость, соответствует шероховатости гладкого Si темплата ($R_a \approx 10$ нм), что необходимо для подавления конвекции и гидравлических потерь при течении жидкости в микроканалах.

Исследование фазового состава

Методом спектроскопии КР при возбуждении на длине волны 632,8 нм выявлена (Рис. 21) узкая (ширина на полувысоте $2,7 \text{ см}^{-1}$) интенсивная линия на $1332,3 \text{ см}^{-1}$ при отсутствии линий графита и аморфного углерода, что характерно для поликристаллического алмаза оптического качества и подтверждает высокое качество материала чипа.

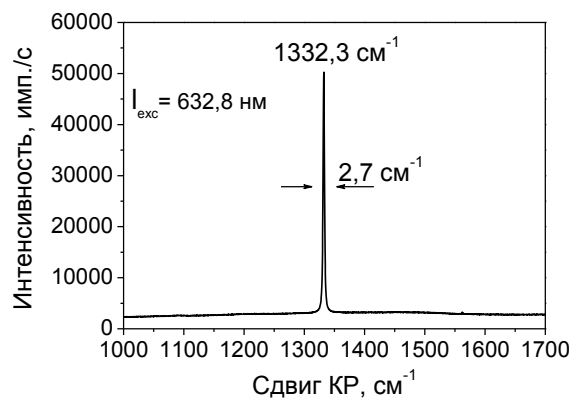


Рис. 21. Спектр КР, снятый с ростовой стороны алмазного чипа №1 ($d/w = 10$).

Также были проведены измерения теплопроводности данного микрочипа методом лазерной вспышки, которые показали, что она равна ≈ 1900 Вт/м·К.

3.5. Моделирование нагрева жидкости в алмазных чипах для капиллярного электрофореза

Чтобы оценить выигрыш от использования поликристаллического алмаза вместо традиционного силикатного стекла в качестве материала кювет для электрофореза, было проведено компьютерное моделирование с помощью программы «CoventorWare» [115], которое дало возможность вычислить и сравнить между собой профили распределения температур при использовании алмазной и стеклянной кювет. Их геометрия и рисунок были одинаковы и соответствовали чипу №1, созданному в рамках данной работы, с аспектным отношением 10/1: глубина каналов 250 мкм, ширина 25 мкм, длина 23200 мкм; одинаковыми были ток между электродами – 400 мА, скорость потока воздуха для охлаждения – $1 \text{ см}^3/\text{с}$, первоначальная температура стенок – 300 К. В качестве электролита в каналах взяли водный раствор KCl концентрацией 0,1 моль/л.

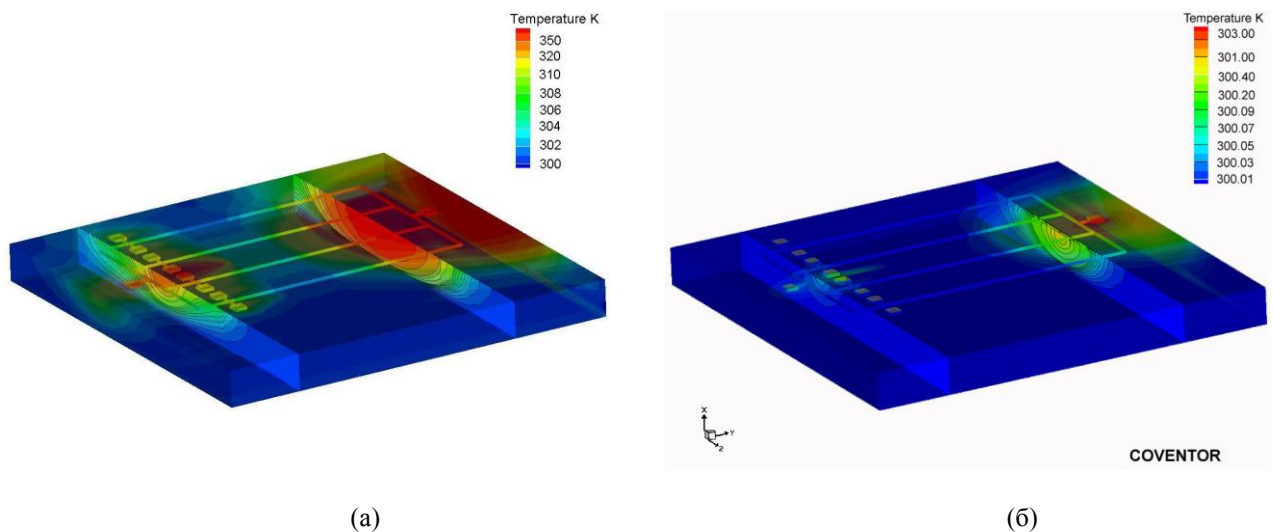


Рис. 22. Нагрев стеклянного (а) и алмазного (б) чипа для капиллярного электрофореза: компьютерное моделирование профиля распределения температур с помощью программы «CoventorWare».

Моделирование карты температур (Рис. 22) в процессе электрофореза для стеклянного и алмазного чипов с идентичной системой микроканалов показало, что температура стенок устройства из стекла (при заданном реалистичном наборе параметров) достигает 350 К, в то время как для алмазного чипа она составляет всего 303 К – перегрев стенок в 16 раз меньше. Это означает, что при заданных условиях стеклянная кювета не может обеспечить анализ температурно неустойчивых жидкостей (и, прежде всего, белков, чья температура сворачи-

вания не превышает 318 К), тогда как алмазная с большим запасом стабилизирует условия электрофореза, не допуская перегрева. Стоит отметить, что ток 400 мА, заданный при моделировании, чрезвычайно высок: обычно он варьируется от 4 нА [116] до 3 мА [117]. Увеличить его не позволял перегрев буферного раствора и анализируемой жидкости – с алмазным чипом увеличение электрофоретического тока, по меньшей мере, до 400 мА становится возможным.

Таким образом, использование поликристаллического CVD алмаза позволит увеличить ток в микроканалах на 2-8 порядков, увеличить напряжение, увеличить скорость движения разделяемых молекул и резко ускорить процессы массопереноса при КЭ.

3.6. Выводы из главы 3

Проведённые исследования позволили разработать метод реплики для создания алмазных чипов (кювет) для капиллярного электрофореза биомолекул. Метод основан на осаждении поликристаллического алмаза на поверхность кремниевого темплата, полученного с помощью стандартной фотолитографии и последующего глубокого плазмохимического травления кремния. Созданные алмазные чипы размером 33×33 мм включают в себя системы гладких вертикальных микроканалов глубиной 250 мкм и шириной 25 и 50 мкм. Высокое аспектное отношение глубины к ширине микроструктур алмаза 10/1 достигнуто впервые.

Определены факторы, ограничивающие получение методом реплики аспектных отношений свыше 10/1: нижний и верхний пороги удельной ультразвуковой мощности при засевах подложек и краевой эффект, вызывающий перегрев гребней темплата во время плазмохимического роста алмаза. Экспериментально найденные значения нижнего и верхнего порога удельной мощности ультразвуковых колебаний составляют соответственно 44 и 56 мВт/(см³ жидкости). Нижний порог не зависит от аспектного отношения и обусловлен необходимостью наночастицам алмаза при ударе о темплат преодолеть твёрдость кремния, чтобы остаться на вертикальных стенках после высыхания жидкости. Верхний порог обусловлен разрушением ультразвуковыми ударами гребней кремния и снижается с ростом их аспектного отношения высоты к ширине.

Проведено численное моделирование нагрева стенок алмазного и стеклянного чипов Джоулевым теплом при электрическом токе, на 2 порядка превышающем максимальный ток для современных электрофорезных чипов. Рассчитано, что в этом случае алмазный чип позволяет избежать нагрева жидкости до температуры сворачивания белков и его перегрев в 16 раз ниже, чем у аналогичного чипа из стекла.

Микроканальные системы в алмазе могут найти применение при изготовлении чипов с высокой теплопроводностью для капиллярного электрофореза. Их использование позволит подавить перегрев жидкости в микроканалах и, следовательно: (1) увеличить электрический ток, (2) избежать разложения температурно неустойчивых жидкостей (например, белков, температура сворачивания которых не превышает 318 К), (3) избежать образования пузырьков пара – устранить кавитацию, (4) уменьшить скачки электропроводности, вязкости, диэлектрической проницаемости, дзета-потенциала, коэффициента диффузии жидкостей в микроканалах из-за роста температуры, что приведёт к сужению линий анализируемых фаз на электрофореграмме, позволит увеличить точность биохимического анализа, а также резко ускорить процессы перемещения, смешения, синтеза, разделения, анализа жидких фаз в микрокапиллярных устройствах.

Глава 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ МИКРОЭМИТТЕРОВ ИЗ АЛМАЗА С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ «КРЕМНИЙ-ВАКАНСИЯ»

4.1. Введение в главу 4

Одна из наиболее активных областей фотоники в последние годы [118] – поиск пути создания оптических (или квантовых) компьютеров и квантовая криптография, основанные на использовании фотонных кубитов в качестве квантовых разрядов вместо привычных электронов или магнитных доменов в электронике. Одним из вариантов кубита, например, является состояние фотона или на высшей занятой молекулярной орбитали с меньшей энергией, или на низшей свободной молекулярной орбитали с большей энергией, которое легко определяется при излучении на большей или меньшей длине волны соответственно. Материальными носителями кубитов предполагается сделать ансамбли атомов (в квантовой информатике их ещё называют «квантовые системы»), способные в один момент времени излучать один фотон – их принято называть «одnofотонные эмиттеры». Заметим, что термин отнюдь не подразумевает наличие одного атома примеси в объёме кристалла – наоборот, их концентрация может быть порядка $2 \cdot 10^{-2} \% \text{ ат.} = 200 \text{ ppm}$, как в случае с примесями азота в алмазе. Важными фундаментальными научными задачами на этом пути являются: (1) решение проблем декогеренции квантовых систем – носителей кубитов и (2) детектирование сигнала от одnofотонных эмиттеров.

Под декогеренцией понимают естественный процесс нарушения когерентности квантовой системы [118], вызываемый её взаимодействием с окружающей средой посредством необратимого термодинамического процесса, который обусловлен тепловым движением атомов. В результате сама система смешивается или запутывается с окружающей средой, подчиняясь законам классической, а не квантовой физики, теряет квантово-физические свойства и уже не способна обеспечивать работу квантового компьютера. Для борьбы с декогеренцией: (а) изучают возможность введения в квантовые вычисления кодов, устойчивых к ошибкам, связанным с декогеренцией (как правило, состояние логического кубита кодируется состоянием нескольких связанных физических кубитов), (б) исследуют доступные способы изоляции квантовой системы, включая использование низких температур или высокого вакуума – тепловое движение атомов подавляют «заморозкой» системы, и (в) ищут различные ансамбли частиц, способные сохранять квантовые свойства при высокой, то есть комнатной температуре. С точки зрения практического использования оптических компьютеров последний метод – поиск одnofотонных эмиттеров, стабильных при комнатной температуре – является наиболее предпочтительным. В качестве кандидатов уже изучали одnofотонные

эмиттеры из флуоресцентных молекул [119], квантовых точек [120], углеродных нанотрубок [121], графена [122], однако стабильно работать длительное время при комнатной температуре они не способны. Материалом, в котором можно создать самые стабильные при комнатной температуре квантовые системы, оказался алмаз [21], поскольку три основных источника [123] потерь когерентности: ядерный спин, электроны в запрещенной зоне и рассеяние фононов – в нём сведены к минимуму. Алмаз обладает низким ядерным спином ввиду малой концентрации тяжёлых изотопов ($C(^{12}C)=98,9\%$ ат., $C(^{13}C)=1,1\%$ ат., $C(^{14}C)=10^{-14}\%$) и примесей (их проникновению препятствует наименьший ковалентный радиус среди твёрдых при комнатной температуре веществ – 76 пм). Низкая концентрация свободных электронов обеспечена широкой запрещённой зоной в алмазе – 5,45 эВ, а слабое рассеяние фононов в алмазе при комнатной температуре объясняется высокой температурой Дебая – 1860 К. Кроме того, аргументом в пользу алмаза являются низкие потери на поглощение фотонов в очень широком диапазоне энергий: от ближнего УФ, начиная с 225 нм, и до радиоволнового диапазона.

Наиболее привлекательные варианты квантовых систем в алмазе [123-124] основаны на центрах окраски азот-вакансия (NV) и кремний-вакансия (SiV). Первый представляет собой примесь азота с находящейся рядом [123] вакансией в решётке алмаза, а второй – примесь кремния (Рис. 23а) с находящимися рядом [125] двумя вакансиями в решётке алмаза: (V-Si-V)⁰. Вакансии возникают из-за малого размера междоузлий, которые не позволяют снять возникшие напряжения при внедрении постороннего атома. Кремний-вакансионный центр может захватывать атом водорода: (V-Si-V:H)⁰. Принципиальная разница между ними в том, что азот-вакансионный центр заряжен отрицательно (-1) из-за нескомпенсированного электрона 5-валентного азота в окружении 4-валентного углерода, а кремний, как и углерод, 4-валентен, поэтому кремний-вакансионный центр не заряжен при нормальных условиях. Его заряд проявляется лишь в сильном магнитном поле [126] с индукцией свыше 1 Т. Квантово-физические вычисления из первых принципов [127] выявили, что электронная плотность высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярной орбиталей NV центра симметрично распределена между тремя ближайшими атомами к вакансии атомами углерода, а электронная плотность вокруг атома азота для ВЗМО больше, чем для НСМО, что объясняет существование дипольного момента и, соответственно, магнитного момента NV центра. Переход в основное состояние NV⁰ с нулевым спином сопровождается флуоресценцией на длине волны 575 нм, тогда как переход в основное состояние NV⁻ со спином ±1 сопровождается флуоресценцией на длине волны 637 нм – это позволяет легко отличать фотоны между собой. Оба перехода развязаны с модами фононных колебаний в решётке алмаза и демонстрируют спиновую когеренцию при комнатной температуре. Таким образом, реализуется кубит в квантовой системе с центрами окраски азот-вакансия. При времени затухания лю-

минесценции NV центра 10-13 нс [128-129] и времени обращения одиночного кубита 30 нс в настоящее время достигнуто время когеренции 300-630 мкс [130-131], что уже может позволить осуществить 10000-20000 циклов записи-считывания до потери когеренции и удовлетворяет требованию к квантовым системам. Время затухания люминесценции SiV центра на порядок меньше, чем NV центра: 0,8-1,3 нс [12, 132] – это может обеспечить большую частоту обработки информации. Кроме того, однофотонные эмиттеры с кремний-вакансионными центрами дают самую интенсивную люминесценцию в алмазе [133], что облегчит детектирование фотонов в оптических вычислительных устройствах.

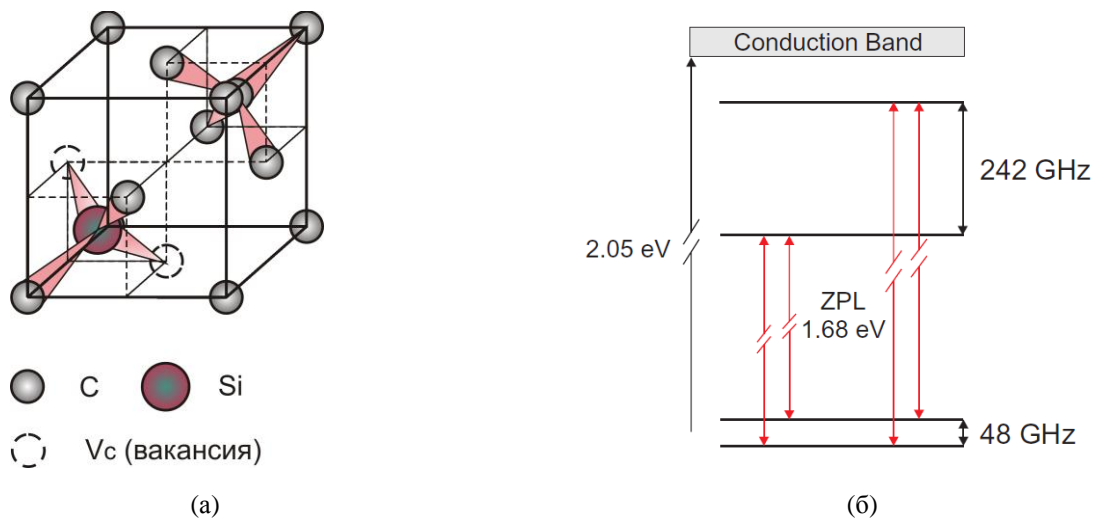


Рис. 23. Иллюстрация SiV центра в составе элементарной ячейки алмаза (а) и схема уровней SiV центра [134] (б).

Тем не менее, адресное обращение к одному оптически активному центру окраски представляет определённые технические трудности из-за его по определению слабой яркости. Для усиления излучения от однофотонных устройств могут применяться разнообразные подходы: от использования поверхностных плазмонов [135] и метаматериалов [136] до внедрения центров окраски в оптические резонаторы [124] и создание алмазных нано-колонок [137]. В последнем случае свет сосредотачивается в колонне благодаря полному внутреннему отражению от стенок, что заметно усиливает излучение фотонов по нормали к поверхности и облегчает их обнаружение оптикой. Обычно для изготовления фотоэмиттеров используют ионную имплантацию [138] и последующее избирательное изотропное травление участков подложки без имплантированных центров окраски. Процесс изготовления серьёзно упростится, если объединить в одно целое процессы образования столбчатых структур и легирования их атомами азота, кремния и т.п. Недавно был предложен способ [139] создания упорядоченного массива кремний-вакансионных фотоэмиттеров в виде наноалмазных ост-

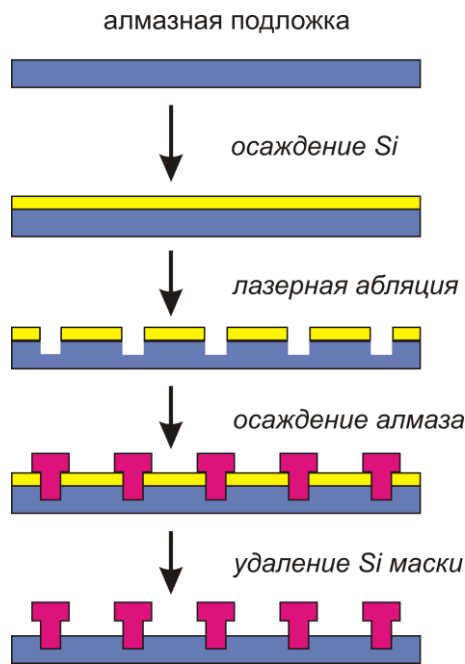
ровков с легированием в ходе роста (*in situ*). Островки наносили иглой сканирующего зондового микроскопа, покрытой суспензией ультрадисперсного алмаза, на поверхность кварца (SiO_2). После нанесения островки подращивали методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), а затем продемонстрировали фотолюминесценцию центров кремний-вакансия из этих островков. Легирование кремнием осуществлялось за счёт травления поверхности кварца водородной плазмой, который из плазмы встраивался в решётку растущего алмаза. Однако такие фотоэммиттеры – поликристаллические, с низким аспектным отношением высоты к ширине $A = 0,3$ и содержат также NV центры окраски, поэтому интенсивность фотолюминесценции от них будет меньше, чем от монокристаллических столбиков.

В данной главе будет рассказано о первом шаге на этом пути – результатах по легированию фотоэммиттеров в виде монокристаллических столбиков во время их гомоэпитаксиального роста.

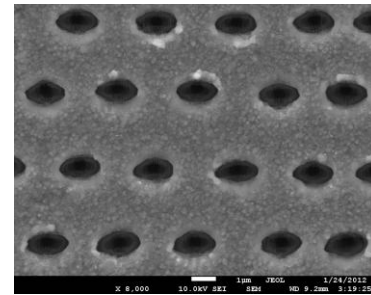
4.2. Изготовление темплатов и создание фотонных эмиттеров

Схема процесса получения алмазных столбиков показана на Рис. 24а. В работе проводились исследования на двух типах подложек: поли- и монокристаллических. Поликристаллическая подложка размерами $8 \times 8 \times 0,4$ мм, выращенная в установке «ARDIS-100» (Рис. 3) на полированной до шероховатости $R_a \approx 2$ нм стороне кремниевой подложки, была вырезана лазером из пластины диаметром 58 мм, а затем покрыта плёнкой аморфного кремния (a-Si) толщиной 700 нм. Монокристаллическая алмазная подложка типа Ib (жёлтого цвета из-за примесей азота) размерами $4 \times 4 \times 0,6$ мм с ориентацией (100), синтезированная методом высоких давлений (НРНТ), была отполирована до шероховатости $R_a \approx 1$ нм и покрыта (Рис. 24а) плёнкой a-Si толщиной 600 нм. Химическое осаждение кремния из газовой фазы шло при одинаковых условиях: температура 300°C , расход смеси SiH_4/H_2 20/480 $\text{см}^3/\text{мин}$, давление 40 Торр, скорость осаждения 200 нм/ч.

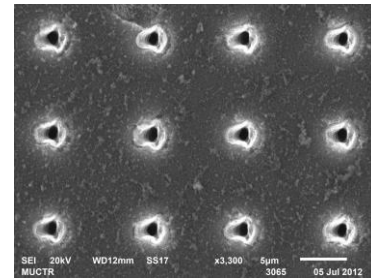
На втором этапе были сделаны отверстия в a-Si маске лазерной абляцией (Рис. 24б-в) с помощью Ti: сапфирового фемтосекундного лазера («Spectra-Physics», $\tau = 110$ фс, $\lambda = 400$ нм). Лазерный луч был сфокусирован с помощью кварцевых линз в пятно диаметром ≈ 1 мкм. Плотность мощности лазерного излучения равнялась $0,3$ Дж/см². Чтобы образовать сквозные отверстия в a-Si маске, потребовалось 300 импульсов в каждой точке. Массив периодических отверстий в маске был сформирован лазерным облучением и перемещением образца трансляционным столиком на величину периода – 10 мкм.



(a)



(б)



(в)

Рис. 24. Схема изготовления алмазных микростолбиков с SiV центрами (а), РЭМ фотографии проделанных лазером отверстий в Si маске на поликристаллической (б) и монокристаллической алмазных подложках (в).

На третьем этапе проводилось осаждение CVD алмаза (Рис. 24а) в установке плазмохимического синтеза «ARDIS-100» при следующих условиях: давление газов 120 Торр, расход метана 20 см³/мин, расход водорода 480 см³/мин, температура подложки 750°С, СВЧ мощность 2,37 кВт, время роста 25 мин, скорость роста 5,3 мкм/ч. Рост алмаза был гомоэпитаксиальным, начинался на алмазной подложке на дне «колодцев» в кремниевой маске и был ограничен по вертикали стенками «колодцев». После осаждения a-Si маску удаляли в смеси HF+HNO₃+CH₃COOH (1:1:9 по объёму), чтобы освободить из-под неё массив микростолбиков.

Фазовый состав и люминесцентные свойства массива столбчатых фотоэммитеров изучали в конфокальном режиме на спектрометре «LabRAM HR800» («HORIBA-Jobin Yvon») при возбуждении спектра Ar⁺ лазерным излучением энергией 35 мВт с длиной волны 488 нм, сфокусированным в пятно 1,5 мкм. Морфология поверхности изучалась на растровом электронном микроскопе «JSM 6510LV» («JEOL»), а элементный состав – с помощью рентгенофлуоресцентной приставки «X-MAX» («Oxford Instruments»). Распределение по поверхности SiV центров и время затухания фотолюминесценции (ФЛ) изучались с помощью собранного специалистами нашей группы люминесцентного микроскопа в конфокальной конфигурации, соединённого с интерферометром Хэнбери-Брауна-Твисса (Рис. 25а). Возбуждающее

излучение от непрерывного диодного лазера («Coherent Inc.», $\lambda = 532$ нм, мощность излучения 300 мВт) по оптоволокну передаётся через дихроичное зеркало в масляный иммерсионный объектив («Nikon Apo TIRF 100x/1.49») и фокусируется на образец. Излучение фотолюминесценции от образца выводится через тот же объектив, проходит через дихроичное зеркало и подаётся по одномодовому оптоволокну на детектор. Между дихроичным зеркалом и детектором установлены светофильтр и интерференционный фильтр («Semrock FF01-740/13-25»), чтобы отсеять отражённое излучение лазерного диода (проходит только свет с длиной волны $\lambda > 730$ нм) и пропускать люминесценцию от SiV центров. Для получения карты распределения люминесцирующих объектов производится сканирование в плоскости образца в пределах требуемой области с помощью пьезоэлектрического трансляционного столика. По одномодовому оптоволокну излучение фотолюминесценции (ФЛ) поступает на детектор – лавинный фотодиод («PerkinElmer SPCM-AQRH-14-F»). Пространственное разрешение люминесцентного микроскопа около 300 нм.

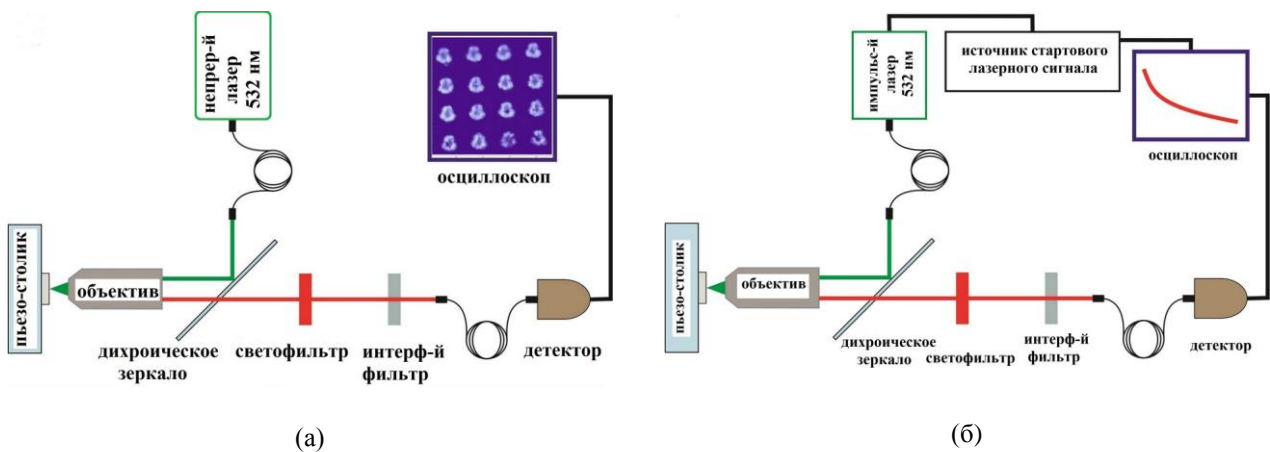


Рис. 25. Оптическая схема люминесцентного микроскопа (а) и измерения времени затухания фотолюминесценции (б).

Для измерений с помощью этой установки времени затухания ФЛ непрерывный лазер меняли (Рис. 25б) на импульсный диодный лазер той же длины волны («PICO Quant», $\lambda = 532$ нм, $\tau = 60$ пс, мощность 200 мВт, частота 80 МГц). Время затухания определяется по вычислению корреляционной функции между сигналом с детектора и сигналом с внутреннего генератора импульсного лазера, которая описывает экспериментальные точки на кривой затухания ФЛ SiV-центра. Время затухания соответствует времени, когда максимальная интенсивность ФЛ падает в $e = 2,718$ раз: $\tau = \tau_i (I = I_0/e)$.

4.3. Исследование морфологии, фазового состава и оптических свойств полученных микроэмиттеров

Исследование морфологии микроэмиттеров

Массивы микростолбиков после удаления маски показаны на Рис. 26а-б. Высота их цилиндрической части определяется толщиной маски – 700 нм для поли- и 600 нм для монокристаллической подложки; диаметр – 1,8 мкм для поликристаллической подложки и ≈ 5 мкм для монокристаллической. Различие в их форме объясняется тем, что рост на поликристаллической подложке был остановлен сразу по достижении поверхности маски, а на монокристаллической – после этого (Рис. 24а). Верхняя часть столбиков на монокристаллической подложке состоит в основном из кристаллитов с ориентацией (100), как и ориентация НРНТ подложки (Рис. 26в). Из-за неоднородного распределения энергии в месте фокусировки луча абляционные кратеры и алмазные столбики имеют форму овоида (Рис. 24 б-в и Рис. 26в).

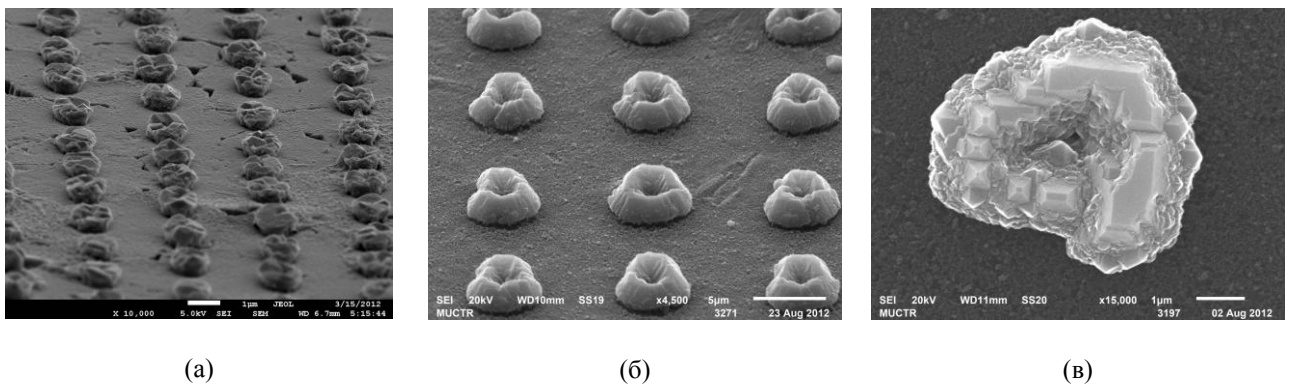


Рис. 26. РЭМ фотографии алмазных столбиков, проросших сквозь отверстия в а-Si маске за 19 мин осаждения, на нуклеационной стороне поликристаллической плёнки – под углом 70° (а) и на монокристаллической подложке – под углом 45° (б) и отдельный столбик на монокристаллической подложке – вид сверху (в).

Поскольку абляционный кратер в алмазе был глубже Si маски, в середине микростолбика осталось это углубление. В нём алмаз растёт от наклонных стенок с высокоиндексными кристаллографическими гранями – это приводит к росту поликристаллического материала. По измерениям (Рис. 27) на оптическом профилометре «NewView 5000» («Zygo»), высота столбиков 2,2 мкм – то есть над Si маской алмаз вырос ещё на 1,6 мкм. Форма монокристаллических столбиков напоминает белый гриб, в центре «шляпки» которого ямка глубиной около 1,1 мкм.

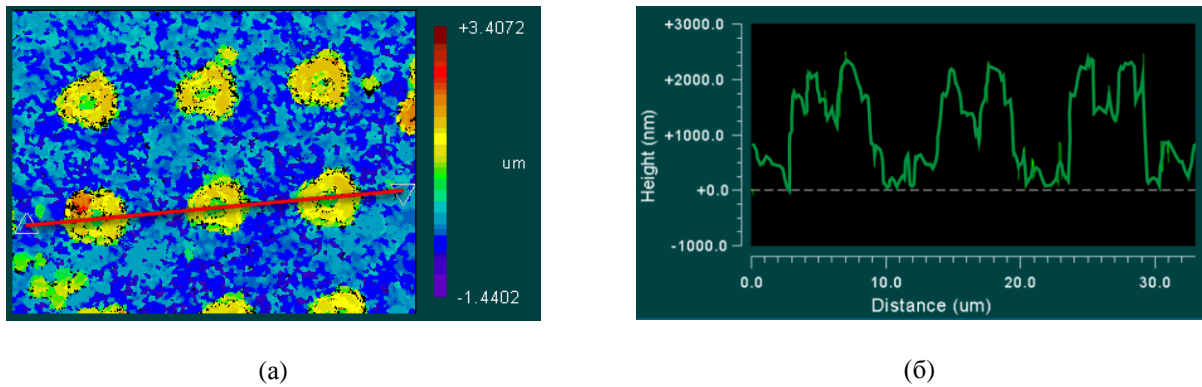


Рис. 27. Оптическая профилометрия: вид сверху (а) и профиль (б) алмазных столбиков на монокристаллической подложке.

Диаметр столбиков ≈ 5 мкм больше диаметра отверстий в маске, так как рост в горизонтальных направлениях начинается сразу после превышения толщины кремния. При остановке роста алмаза в момент достижения толщины маски образовались бы более короткие столбики высотой 0,6 мкм. Таким образом, аспектное отношение монокристаллических столбиков A составило 0,43, а аспектное отношение монокристаллических столбиков – 0,4.

Исследование фазового состава и оптических свойств микроэммитеров

В ходе роста в алмазную решётку столбчатых структур автоматически встраивается [140] кремний, поскольку Si маска травится в СВЧ плазме – маска служит одновременно и темплатом, и источником легирования. На Рис. 28 изображены спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции, снятые в одних и тех же областях в центре микро-столбиков и на поликристаллической CVD и монокристаллической HPHT подложке, между двумя соседними столбиками. Интенсивность ФЛ SiV центров в 64 раза выше, чем интенсивность линии КР алмаза для поликристаллической подложки и в 68 раз – для монокристаллической. Однако из-за изначального легирования кремнием нуклеационной стороны (Рис. 28а) интенсивность ФЛ от столбика всего лишь вдвое больше, чем от подложки. Наоборот, сильная эмиссия SiV центров (Рис. 28б) с нулевой фоновой линией (НФЛ) на длине волны 738,6 нм наблюдается в спектрах ФЛ от монокристаллических микро-столбиков и отсутствует в спектрах ФЛ от монокристаллической алмазной подложки, а ширина НФЛ на полувысоте – 6 нм – типична [132] для легированного кремнием гомоэпитаксиального CVD алмаза.

Для столбиков на поликристаллической подложке (вставка Рис. 28а) заметна только линия алмаза на частоте $1332,5 \text{ см}^{-1}$. Для столбиков на монокристаллической подложке

(вставка Рис. 28б) заметна как линия алмаза на частоте $1332,8 \text{ см}^{-1}$ с шириной на полувысоте $6,6 \text{ см}^{-1}$, так и широкая G-линия наногرافита на $\approx 1515 \text{ см}^{-1}$ и слабым пиком транс-полиацетилена на 1152 см^{-1} [141], тогда как подложку, бывшую в ходе роста под слоем кремния, характеризует только сильная линия алмаза.

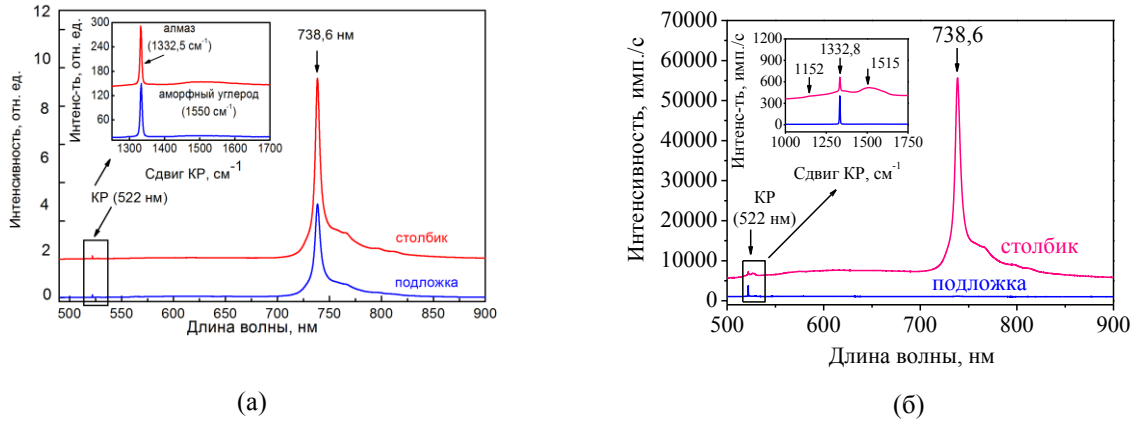


Рис. 28. Спектры ФЛ и КР (на вставках) после удаления Si маски от CVD алмазных столбиков и поликристаллической CVD (а) и монокристаллической НРНТ (б) алмазных подложек между столбиками.

Появление неалмазной фазы относится к присутствию границ между зёрнами нанокристаллического алмаза в центре столбиков и, возможно, к высокой концентрации атомов Si в газовой фазе, усиливающей дефектообразование в растущем алмазе.

Люминесцентная фотография массива микростолбиков (Рис. 29б) выявила сильную ФЛ центров окраски «кремний-вакансия» в границах столбиков – отчётливо виден люминесцентный контраст между ними и плоской алмазной поверхностью.

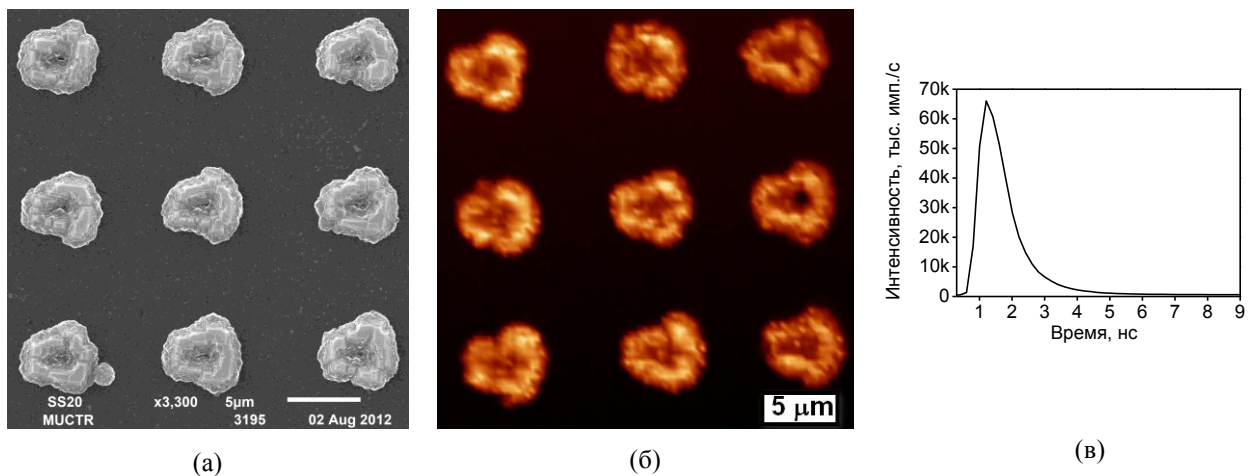


Рис. 29. Массивы алмазных микростолбиков на фотографии РЭМ (а) и люминесцентного микроскопа (б). Кривая затухания ФЛ от микростолбика на монокристаллической подложке (в).

Форма и размеры люминесцирующих областей схожи с изображением (Рис. 29а-б) в электронном микроскопе – следовательно, столбики являются яркими фотоэмиттерами. Эмиссия слабее из центральной части, поскольку концентрация кремния там ниже в 13 раз, чем на краю столбика, по данным рентгенофлуоресцентного элементного анализа: 0,39% ат. против 0,03% ат. Кроме того, более дефектная центральная часть состоит из нанокристаллического алмаза, а по краям расположены кристаллиты ориентации (100), которые светятся особенно ярко (Рис. 29б), а ФЛ монокристаллического алмаза за пределами столбиков не заметна.

Было измерено время затухания ФЛ SiV центров τ (Рис. 29в), которое оказалось равно $0,76 \pm 0,15$ нс, что находится в согласии с литературными данными (Табл. 4) для различных видов алмаза и методов легирования, но немного меньше чем τ в среднем по литературным данным.

Табл. 4. Время затухания фотолюминесценции НФЛ SiV центров при температуре 298К в данной работе в сравнении с литературными данными.

Метод легирования кремнием	Вид алмаза	Время затухания τ
В процессе роста из газовой фазы [данная работа]	Монокристаллические CVD столбики (гомоэпитаксия на монокристалле HPHT алмаза типа Ib)	0,8 нс
Ионная имплантация Si [138]	Монокристаллическая CVD плёнка типа Ia	1,2 нс
В процессе роста из газовой фазы [12]	Монокристаллические частицы (гомоэпитаксиальный CVD слой на монокристаллических наночастицах детонационного алмаза)	1,1 нс
В процессе роста из газовой фазы [142]	Монокристаллическая CVD плёнка (гомоэпитаксия на монокристалле HPHT алмаза типа Ib)	2,7 нс
В процессе роста из газовой фазы [142]	Поликристаллическая CVD плёнка (гомоэпитаксия на монокристалле HPHT алмаза типа Ib)	0,9 нс

Дефекты снижают время затухания люминесценции, что объясняет относительно низкое время τ для микростолбиков, где присутствует нанокристаллический алмаз. Следовательно, в дальнейшем необходимо использовать реактивное ионное травление, а не лазерную абляцию или ионно-лучевое травление маски, чтобы улучшить избирательность удаления материала маски и фронт кристаллизации сделать плоским. В целом малое время затухания благоприятно для высокой скорости обработки сигнала в интегрированных оптических уст-

ройствах, однако дефектная структура снижает яркость (интенсивность излучения фотонов в импульсах в секунду) фотоэмиттеров.

Стоит отметить, что впервые идея и представленные результаты были защищены в дипломной работе 2012 года [143]. Постановка цели, задач и их выполнение в рамках этой дипломной работы было осуществлено в Институте общей физики при непосредственном руководстве и участии автора данной диссертации. Немного позже, независимо от нас, эта же идея была реализована [144] несколько иначе: нанесением на монокристаллическую алмазную подложку маски из диоксида кремния толщиной 300 нм, массив отверстий в которой размером 180-3000 нм создавали электроннолучевой литографией и реактивным ионным травлением кремния (RIE) в индуктивно-связанной плазме (ICP). Наибольшее аспектное отношение алмазных столбиков при этом доходило до 1,7. В работе [144] также наблюдался люминесцентный контраст между столбиками и подложкой, но, в отличие от данной диссертации, измерений удельной яркости (отношение интенсивности ФЛ SiV центров к интенсивности линии КР алмаза), времени затухания ФЛ и концентрации кремния в алмазе не проводилось. Скорее всего, концентрация кремния в алмазе в работе [144] при травлении маски из SiO₂ была меньше, чем в данной диссертации при травлении маски из Si (300 ppm). Известно только, что концентрация SiV центров была также слишком высока, чтобы добиться однофотонной эмиссии от отдельного столбика – степень легирования нужно снижать и дальше.

Чтобы уменьшить концентрацию оптически активных SiV центров и получить однофотонную эмиссию в каждом столбике-фотоэмиттере, необходимо уменьшать как диаметр последних, так и концентрацию кремния в алмазе. Для второго пути целесообразно в будущем использовать, например, маски без кремния при управляемом легировании [145] из газовой фазы силаном (SiH₄). Регулярные массивы микростолбиков демонстрируют потенциальную возможность в дальнейшем получать однородные структуры фотоэмиттеров с высоким аспектным отношением.

Следует отметить, что массивы алмазных столбчатых и не только структур на поликристаллической подложке могут использоваться ещё как сверхпрочные шаблоны [25] для импринт-литографии, широко используемой в производстве интегральных схем [146] и оптике.

4.4. Выводы из главы 4

Предложен и реализован новый подход к формированию столбчатых алмазных фотоэмиттеров (антенн) с центрами фотолюминесценции (ФЛ) кремний-вакансия (SiV), излучающими на длине волны 738,6 нм. Процесс включает: (а) создание лазерной абляцией упорядоченного массива микроколодцев в маске Si, нанесенной на монокристаллическую или

поликристаллическую алмазную подложку, (б) эпитаксиальное проращивание алмаза сквозь микроканалы, причем маска одновременно служит и источником легирующей примеси Si, (в) химическое удаление маски.

Получены двумерные массивы локализованных фотолюминесцентных источников размером 5 мкм и периодом 10 мкм, обладающие высоким контрастом ФЛ SiV центров по отношению к фону от подложки. Исследованы их оптические параметры, в том числе время затухания ФЛ ($\approx 0,8$ нс).

Представляется, что в рамках данного подхода можно получить яркие однофотонные SiV эмиттеры для квантовой криптографии и вычислений. Чтобы уменьшить концентрацию оптически активных SiV центров и получить однофотонную эмиссию в каждом столбике-фотоэмиттере, необходимо уменьшать как диаметр последних, так и концентрацию кремния в алмазе. Для второго пути целесообразно в будущем использовать, например, двуслойные маски с тонким слоем кремния или маски без кремния при управляемом легировании из газовой фазы силаном (SiH_4). Для создания отверстий в дальнейшем предпочтительно использовать реактивное ионное травление, чтобы улучшить избирательность удаления материала маски и фронт кристаллизации сделать плоским – это снизит дефектность и увеличит яркость фотоэмиттеров.

Метод выращивания столбчатых алмазных структур может быть применён для создания ярких фотоэмиттеров с другими центрами окраски, например, с азотом или хромом.

Данный подход представляется перспективным для изготовления сверхтвёрдых штампов, позволяющих создавать методом импринт-литографии отпечатки в различных материалах, что используется в производстве интегральных схем, оптических решёток или антиотражающих структур на поверхности оптических элементов.

Глава 5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ АЛМАЗА СО СТРУКТУРОЙ ОПАЛА

5.1. Введение в главу 5

Трёхмерные макро-, мезо- и нанопористые структуры из углерода представляют большой интерес для использования в суперконденсаторах, топливных элементах и литий-ионных батареях [147], носителях катализаторов [148], мембранах для разделения газов и очистки жидкостей [149], электродах для чувствительного электрохимического анализа [150]. Данные области применения в полной мере относятся и к алмазу, так как инертность его гораздо выше, чем у остальных фаз углерода, а, кроме того, его проводимостью и гидрофильностью можно управлять в очень широких пределах.

Особое место среди трёхмерных макро-, мезо- и нанопористых структур занимают упорядоченные структуры из шаров диаметром 200-2000 нм, обладающие строением природного опала (Рис. 30а,б) или его реплики – инвертированного опала (Рис. 30в).

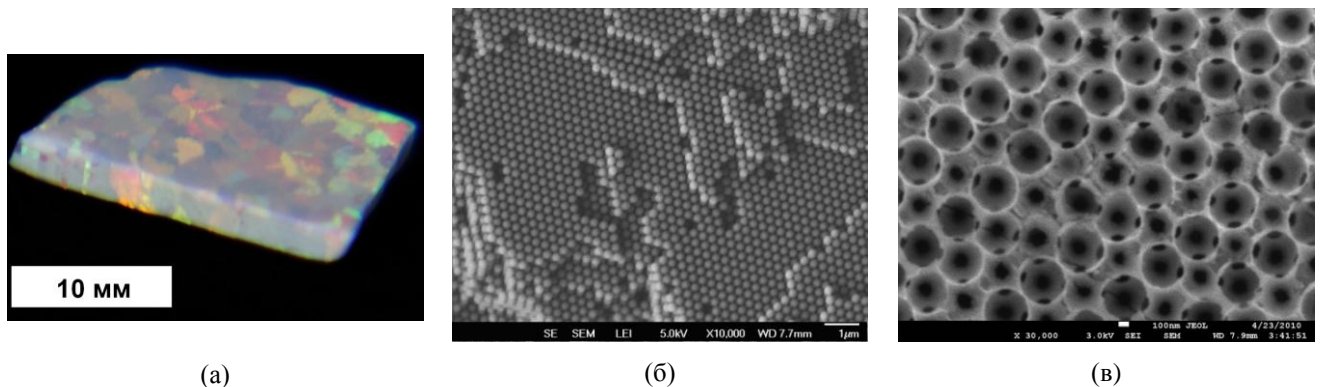


Рис. 30. Искусственный опал из SiO_2 с диаметром шаров 310 нм невооружённым глазом (а) и в электронном микроскопе: со стороны плоскости (111) (б); фото РЭМ Si со структурой инвертированного опала с диаметром сферических полостей 450 нм: со стороны плоскости (110) (в).

Эпоха синтеза опалоподобных структур началась после пионерской публикации Штобера, Финка и Бона о синтезе монодисперсных сферических частиц [151] кремнезёма (SiO_2) и изобретения Гаскиным и Даррахом метода [152] упорядоченной укладки таких частиц в опаловую структуру – получения искусственного опала. Опалоподобные структуры в настоящее время синтезируют [153] из широкого круга материалов: полимеров, полупроводников, металлов, неметаллов и композитов на их основе. Их получение методами самосборки или темплатного синтеза не требует дорогостоящего литографического оборудования, а по степени совершенства опаловые структуры не уступают структурам, полученным методами фото- или электронной литографии.

Упорядоченные матрицы опалоподобных материалов из шаров или сферических пустот диаметром 200-2000 нм имеют гранцентрированную кубическую решётку (ГЦК) и при достаточно хорошем упорядочении и узком разбросе (2-5%) по размерам позволяют создавать фотонные кристаллы – среды, у которых диэлектрическая проницаемость периодически меняется в пространстве с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света. Благодаря этому фотонные кристаллы (ФК) избирательно отражают и пропускают свет строго определённых длин волн, а опалы имеют окраску (Рис. 30а), которая зависит от размера шаров и угла падения света на поверхность. Чаще всего при осаждении поверхность плёнок кремнезёмного опала совпадает с плоскостью ФК (111). В этом случае первый, наиболее заметный порядок в спектре оптического отражения опала описывается уравнением Брэгга для фотонных кристаллов:

$$\lambda_{\max(111)} = 2d_{111} \cdot \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta} \quad (3),$$

где $\lambda_{\max(111)}$ – спектральное положение максимума пика брэгговского отражения при падении света на плоскость (111) опала, d_{111} – период структуры (расстояние между центрами шаров опала, формирующих соседние плоскости (111), см. Рис. 31), ε_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость опала, θ – угол падения света (Рис. 31а) на плоскость (111) (при падении по нормали $\theta=0^\circ$). ε_{eff} , подчиняясь закону аддитивности, складывается из диэлектрической проницаемости материала и воздуха:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = (V_{\text{опал}}/V) \cdot \varepsilon_{\text{опал}} + (V_{\text{возд}}/V) \cdot \varepsilon_{\text{возд}} \quad (4),$$

где $V_{\text{опал}}$ – объём, занимаемый опалом (для ГЦК решётки $V_{\text{опал}} = 74\%$), $V_{\text{возд}}$ – объём, занимаемый воздухом (для ГЦК решётки $V_{\text{возд}} = 26\%$), $V = V_{\text{опал}} + V_{\text{возд}}$ – общий объём фотонного кристалла, занимаемый опалом. Период структуры d_{111} связан с диаметром шаров опала D (Рис. 31) соотношением: $d_{111} = \sqrt{3/2} \cdot D$.

$\lambda_{\max(111)}$ в уравнении (3) отвечает фотонной запрещённой зоне (ФЗЗ), когда свет с длиной волны $\lambda_{\max(111)}$, падающий на плоскость ФК (111) под углом θ , полностью (полная ФЗЗ) или частично (неполная ФЗЗ) не проходит через фотонный кристалл в этом направлении. Таким образом, наличие ФЗЗ опалоподобного ФК определяется диэлектрической проницаемостью среды, периодом структуры, направлением света.

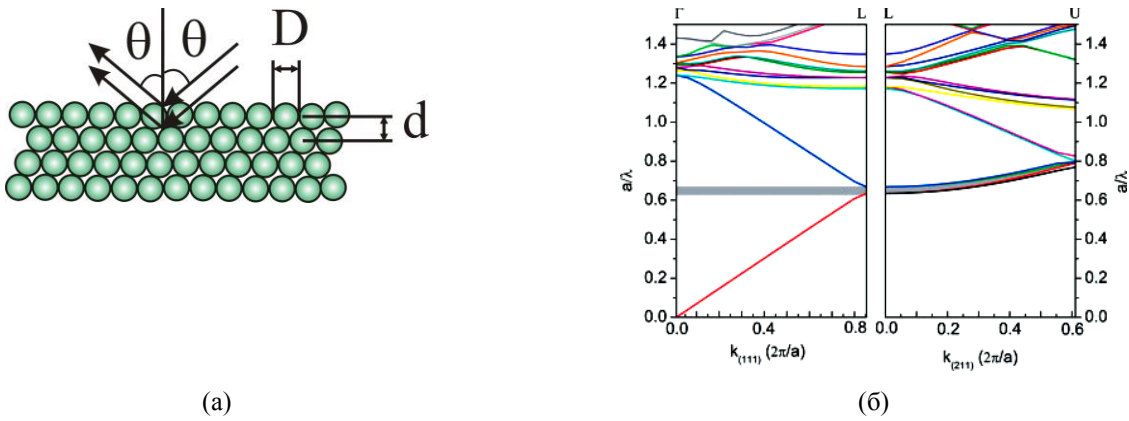


Рис. 31. Связь между диаметром шаров, периодом структуры и углом падения света на ФК (а) и дисперсионная зависимость [154] фотонного кристалла-опала для волнового вектора \mathbf{k} параллельного направлению $\langle 111 \rangle$ (слева) и \mathbf{k} смещающегося от $\langle 111 \rangle$ к $\langle 411 \rangle$ (б). Здесь параметр решётки $a = \sqrt{2} \cdot D$, $k = \pi/d$, где d – период ФК в заданном направлении, а серой полосой указана ФЗЗ при $a/\lambda \approx 0,65$.

В общем случае для описания свойств фотонного кристалла [155] решают уравнение Максвелла, описывающее распространение в нём электромагнитных волн:

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (5).$$

Дисперсионную зависимость ФК, которая является аналогом зонной диаграммы полупроводника, строят (Рис. 31б) в безразмерных координатах $a/\lambda = f(\bar{k})$. В явном виде в уравнение Максвелла (5), а в неявном виде в зависимость $a/\lambda = f(\bar{k})$ входит диэлектрическая проницаемость материала или, как следствие, показатель преломления света ($n = \sqrt{\varepsilon}$): чем они выше, тем больше диэлектрический контраст [155] и шире фотонная запрещённая зона.

Двумерные фотонные кристаллы уже успешно используются в фотонно-кристаллических волокнах для локализации электромагнитного излучения [156]. Предполагается, что наличие ФЗЗ позволит использовать фотонные кристаллы для управления светом с целью создания [157] лазеров на квантовых точках с высокой добротностью, оптических световодов, резонаторов, фильтров, суперпризм, дисплеев, переключателей, суперлинз (для фокусировки света в точку, равную или меньше длины волны), оптических запоминающих и логических устройств, цветочувствительных фотоанодов для солнечных элементов [158], электрооптических [159] и акустооптических преобразователей [160], усилителей чувствительности в КР спектроскопии на основе вынужденного глобулярного рассеяния света [161].

Ключевым свойством материала для создания фотонного кристалла является диэлектрическая проницаемость: чем она выше, тем больше диэлектрический контраст между сре-

дой и воздухом [155] и шире фотонная запрещённая зона. В связи с этим чрезвычайно привлекательным материалом для создания ФК, особенно в видимой области, является алмаз ввиду: (а) высокого показателя преломления ($n=2,4$ на длине волны 500 нм), (б) широкого окна прозрачности от УФ области (с 225 нм) до радиоволнового диапазона, (в) прочности и химической инертности. Традиционные материалы для ФК видимого диапазона обладают намного меньшим показателем преломления, так для SiO_2 $n=1,54$, для полимеров $n \leq 1,2$. Другой оптически прозрачный материал с рекордным показателем преломления – диоксид титана ($n=2,4$) – уступает алмазу по степени прозрачности (непрозрачен в УФ и фиолетовой части спектра до 430 нм) и химической стойкости. Традиционный синтез алмазных опалоподобных структур методом самосборки по золь-гель технологии неосуществим из-за термодинамической неустойчивости алмазной фазы в стандартных условиях, однако возможен их синтез методом реплики. Впервые он был осуществлён в 1998 году [8] в ИОФ РАН для случая инвертированного опала, который был получен из SiO_2 опала. Схема его синтеза (Рис. 32а) такова: поры между шарами SiO_2 (Рис. 30б) засевали частицами ультрадисперсного алмаза, после чего осаждали алмаз из газовой фазы, а затем стравливали исходную SiO_2 матрицу – темплат.

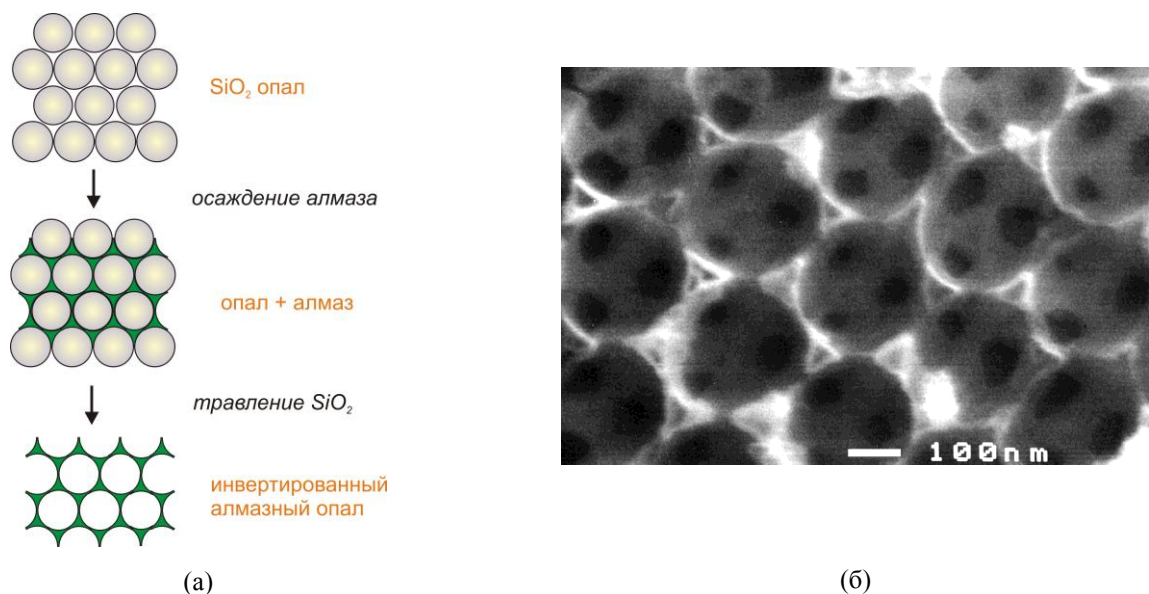


Рис. 32. Алмаз со структурой инвертированного опала: схема получения (а) и РЭМ фотография плоскости (111) с симметрией 6 порядка [8] на сколе образца.

В итоге удалось получить инвертированный алмазный опал (Рис. 32б) с размером сферических пустот 270 нм. Позднее эта работа получила продолжение [162], когда темплатом служила тонкая хорошо упорядоченная плёнка опала толщиной несколько слоёв шаров на стекле. Однако до сих пор оптические свойства алмазных опалов остаются неизученными

экспериментально. Наличие фотонной запрещённой зоны не выявлено из-за недостаточных фазовой чистоты (имеются примеси аморфного углерода и графита) и упорядоченности полостей и сфер. Также до настоящего времени в мировой научной периодике не было никаких сведений ни о синтезе алмазного опала, ни о создании фотонного кристалла на его основе. В рамках данной работы предстоит создать образцы алмаза со структурой опала и доказать их фотонно-кристаллические свойства.

5.2. Схема синтеза и поиск коллоидно-устойчивой суспензии алмазного порошка для засева макро- и мезопористых темплатов

Синтез алмазного опала проводили по схеме (Рис. 33а) двойного инвертирования: в порах темплатов, которыми служили синтетические опалы толщиной 0,4-0,6 мм (Рис. 33б), выращенные осаждением монодисперсных шаров аморфного SiO_2 диаметром 300-530 нм после гидролиза [151] тетраэтоксисилана в спирто-аммиачной среде, осаждали аморфный кремний из газовой фазы [163] – термическим разложением силана.

Затем SiO_2 удаляли травлением в HF , формируя кремниевый инвертированный опал (Рис. 33в) толщиной 350-670 мкм. На следующем этапе в порах темплата кремниевого инвертированного опала выращивали алмазную структуру (Рис. 33а) с последующим удалением Si в растворе $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1:9 по объёму). Образцы инвертированного Si опала были синтезированы в ФТИ им. Иоффе РАН (Санкт-Петербург). Вследствие упорядоченности сфер исходный опал с диаметром шаров 300 нм являлся фотонным кристаллом (речь об этом пойдёт подробнее в разделе 5.6 «Исследование оптических свойств фотонных кристаллов из поликристаллического алмаза со структурой опала»), поэтому его Si и алмазная реплики также могли являться ФК в случае успешного синтеза на всех стадиях.

По классификации ИЮПАК макропористыми называются твердые среды с размером пор свыше 50 нм [164], мезопористыми – от 2 до 50 нм. Согласно этому, Si темплаты с диаметром сферических полостей 280-500 нм (Рис. 30в и 33в) для роста алмазных опалов (размер пор-каналов, соединяющих соседние полости, соответственно 80-110 нм) являются макропористыми, SiO_2 темплаты для роста Si темплатов или инвертированных алмазных опалов с диаметром шаров 300-530 (размер пор соответственно 30-70 нм) – как мезо-, так и макропористыми (Рис. 30б и 33б). Рост алмаза в таких мезо- и макропористых средах имеет свои сложности как при создании центров кристаллизации, так и в ходе роста.

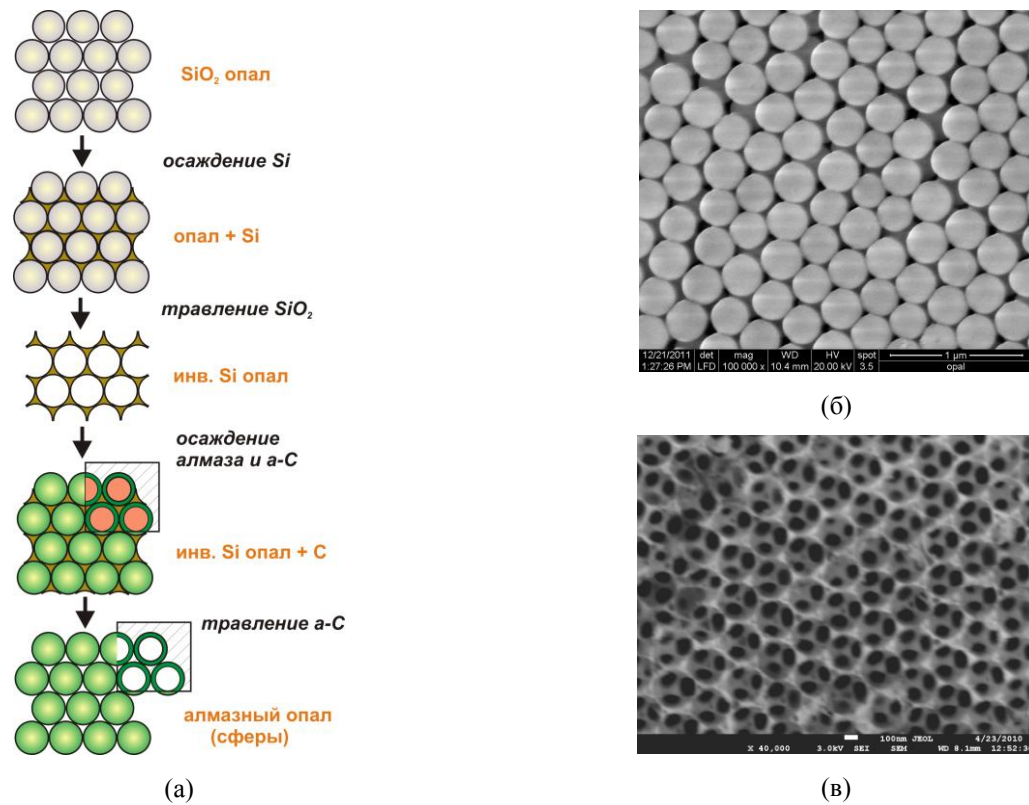


Рис. 33. Схема изготовления прямого алмазного опала (а), электронно-микроскопические фотографии прямого SiO₂ опала с диаметром шаров 300 нм (б) и инвертированного Si опала с диаметром полостей 300 нм (в). Видны по 3 канала размером 80-90 нм в каждой сферической полости (в).

Осаждение из газовой фазы приводит к росту алмаза, а не графитоподобного углерода, лишь при наличии центров зарождения алмазной фазы. Чтобы получить алмаз со структурой опала, необходимо вводить такие центры кристаллизации по всей глубине инвертированных Si опалов сквозь поры (Рис. 30в и 33в), для чего предварительно обрабатывали («засевали») темплаты в ультразвуковой ванне в различных суспензиях наноалмазов. Традиционно засев проводили в спиртовой суспензии порошка УДА концентрацией $\approx 0,5$ г/л в течение 10-20 мин, но его результаты были неудовлетворительными для засева темплатов: SiO₂ опалов и инвертированных Si опалов. Лучше, но не достаточными оказались результаты засева в водных суспензиях той же концентрации и времени. Тогда для того, чтобы найти сочетание «марка порошка + его концентрация + жидкость + время обработки + мощность ультразвука», методами динамического (ДРС) и электрофоретического (ЭРС) рассеяния света с помощью анализатора «Malvern Zetasizer Nano» [165] были исследованы 7 марок порошков наноалмаза 5-ти производителей (Табл. 5).

Табл. 5. Алмазные порошки для засева макро- и мезопористых темплатов, изученные методами ДРС и ЭРС.

Марка	Производитель	Метод получения	Декларируемый производителем средний размер порошка
УДА	«Новые технологии», г. Снежинск Челябинской обл.	Детонационный синтез	4 нм
UDD	«ITC», Ресёрч Триангл парк, США	Детонационный синтез	4 нм
MD 10	«Tomei Diamond», Япония	Дробление алмаза высокого давления (НРНТ)	10 нм
MD 20	«Tomei Diamond», Япония	Дробление алмаза высокого давления (НРНТ)	20 нм
MD 50	«Tomei Diamond», Япония	Дробление алмаза высокого давления (НРНТ)	50 нм
PlasChem	«Plasma Chem GmbH», г. Берлин, ФРГ	Детонационный синтез	8 нм
ND	Институт нанотехнологий, г. Даллас, США	Детонационный синтез	10 нм

Изучались суспензии данных порошков (Табл. 5) в следующих жидкостях: деионизованной воде сопротивлением 2 МОм·см, особочистых ацетоне, изопропаноле (ИПС), этаноле, диметилсульфоксиде (ДМСО), смеси диметилсульфоксида (ДМСО) с этанолом (1:3 по объёму). При переборе 7-ми порошков с 7-ю жидкостями получается 49 возможных вариантов суспензий. На основе проведённых измерений динамического рассеяния света в суспензиях были построены диаграммы распределения по размерам в зависимости от вида жидкости и марки порошка (Рис. 34). Был обнаружен большой разброс по размерам частиц – 8-2000 – нм, и в большинстве случаев размеры частиц оказались намного выше номинальных размеров 4-20 нм из-за образования агрегатов. Наиболее однородные зародышеобразование и рост алмаза наблюдались при засеве в суспензии с минимальным размером частиц 8 нм.

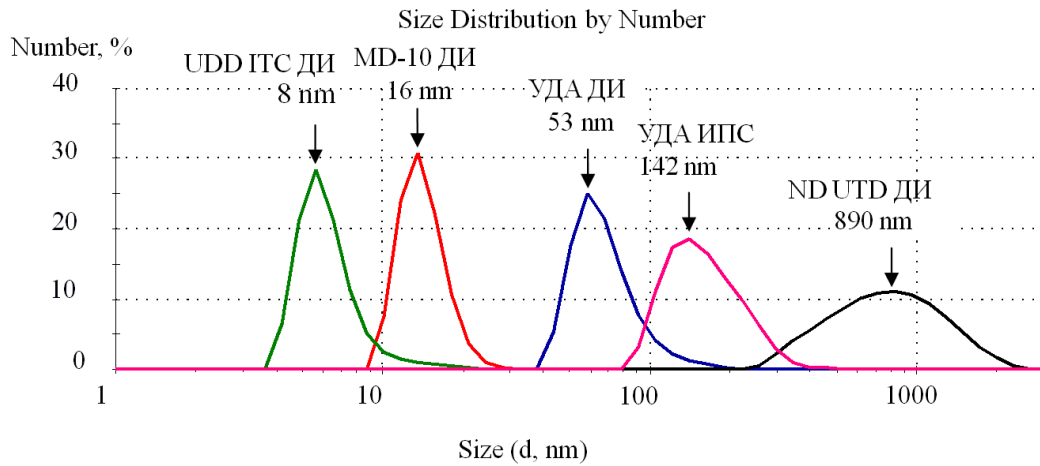


Рис. 34. Распределение размеров четырёх алмазных порошков (UDD ITC, MD-10, УДА, ND UTD) разных производителей в деионизованной воде (ДИ) и изопропанол (ИПС) по числу частиц.

В целях изучения коллоидной устойчивости суспензий были проведены измерения дзета-потенциалов (Табл. 6) в этаноле, изопропанол, воде, ацетоне, диметилсульфоксиде, которые выявили существенную неоднородность в функционализации поверхности наночастиц алмаза, в том числе наночастиц с размерами 10, 20 и 50 нм, полученных по одинаковой технологии – помолем алмаза высокого давления в шаровой мельнице (MD-10, MD-20, MD-50). Наиболее устойчивыми к агрегации оказался самый дисперсный порошок – UDD ITC в деионизованной воде: все три значения потенциала отрицательны, что свидетельствует о гидрофильной поверхности частиц, и по модулю превышают 30 мВ, что необходимо для высокой седиментационной устойчивости суспензии [166]. Дзета-потенциал в воде оказывался на порядок больше, чем в спирте (Табл. 4) и других жидкостях, то есть для создания суспензий, устойчивых к оседанию (седиментации), предпочтительно использовать воду, а не традиционные спирты. Традиционно для засева плоских поверхностей считалось, что малые контактные углы между границей раздела жидкости и подложки обеспечивают хорошее смачивание последней и высокую плотность зародышеобразования, необходимую для роста сплошных алмазных плёнок. Данные результаты показывают, что для засева пористых матриц (темплатов, подложек) проникновение засевных частиц вглубь матрицы сквозь её поры оказывается важнее смачивания твёрдой поверхности – в противном случае засева алмазом пористого темплата не происходит. Решающий вклад в достижение высокой плотности зародышеобразования (свыше 10^{11} частиц/см² – то есть, частицы размером 8 нм находятся на расстоянии ≈ 9 нм друг от друга) вносит не хорошее смачивание поверхности темплата, а расклинивающее давление между частицами наноалмаза, которое растёт с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости [98] и уменьшением размера её молекул: $P_i \sim \varepsilon$.

Табл. 6. Результаты измерения размера частиц алмаза и дзета-потенциалов разных производителей в деионизованной воде (ДИ) сопротивлением 2 МОм·см и особочистом изопропаноле (ИПС) пяти алмазных порошков (UDD ГТС, MD-10, MD-20, MD-50, УДА).

Образец	Средний размер порошка измеренный и заявленный производителем, нм	Средний дзета-потенциал, мВ	Стандартное отклонение, мВ	Площадь под кривой распределения, доля от 1
УДА в деионизованной воде (ДИ)	53 (заявлен 4)	-28,38	9,07	0,64
		-44,5	2,55	0,36
УДА в ИПС	142 (заявлен 4)	-1,97	0,02	1
UDD ГТС в ДИ	8 (заявлен 4)	-39,8	13,4	0,22
		-75,1	12,33	0,5
		-98,78	15,73	0,28
MD 10 в ДИ	16 (заявлен 10)	-25,93	1,04	1
MD 20 в ДИ	53 (заявлен 20)	40,77	1,37	1
MD 50 в ДИ	45 (заявлен 50)	1,32	1,54	1

В Табл. 7 приведено отношение $P_i(\text{воды})/P_i(\text{жидкости})$ в приближении $P_i(\text{воды})/P_i(\text{жидкости}) = \varepsilon(\text{воды})/\varepsilon(\text{жидкости})$ без учёта потенциала межфазной поверхности на границе с диффузной частью двойного электрического слоя, который примерно одинаков для частиц одного и того же порошка.

Измерения по методу ДРС подтверждают это: средний размер d_i частиц (агрегатов) увеличивается (Табл. 7) в ряду: вода – ДМСО – этанол – ацетон – ИПС, а расклинивающее давление P_i между одинаковыми алмазными частицами уменьшается. Этим объясняется, что в водных суспензиях размер (Рис. 34) частиц наноалмаза одной марки меньше, чем в спиртовых. Стоит заметить, что ε воды максимальна среди жидкостей при стандартных условиях – значит, её целесообразней всего использовать в будущем для изготовления суспензий наноалмаза для засева макро- и мезопористых темплатов.

Табл. 7. Оценка влияния используемых в работе жидкостей на расклинивающее давление между алмазными частицами.

Жидкость (формула)	Диэлектрическая проницаемость ϵ при 293 К	Отношение расклинивающего давления P_i в воде к давлению в жидкости $\frac{P_i(\text{воды})}{P_i(\text{жидкости})}$	Отношение размера порошка в жидкости к размеру порошка в воде $\frac{d_{UDD}(\text{в жидкости})}{d_{UDD}(\text{в воде})}$
Вода H_2O	80	1	1
Диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$	46	1,7	2
Этанол C_2H_5OH	24	3,3	3,3
Ацетон C_3H_6O	20,7	3,9	3,8
Изопропанол C_3H_8OH	19	4,2	4,7

5.3. Создание центров кристаллизации алмаза в порах кремниевых темплатов

В ходе работы экспериментально определены минимальный порог удельной мощности ультразвуковой обработки – 56 мВт/см^3 , её длительность – 30-60 мин и границы концентрации наноалмаза в суспензии – 1-2 г/л, обеспечивающие плотность зародышеобразования в порах инвертированных Si опалов свыше 10^{11} частиц/см². При удельной мощности ультразвуковой обработки $< 56 \text{ мВт/см}^3$, или длительности < 30 мин, или концентрации наноалмаза в суспензии < 1 г/л плотность зародышеобразования $< 10^{11}$ частиц/см², и рост сплошной алмазной плёнки становится невозможным. Верхний порог удельной мощности УЗ обработки макро- и мезопористых темплатов не изучался, однако в ходе экспериментов выяснилось, что УЗ обработка инвертированных Si опалов при мощности 56 мВт/см^3 за 30 мин разрушает их незначительно (не замечена потеря массы после засева), а SiO₂ опалы – заметно (5-10% потери массы). При концентрациях > 2 г/л засев становится избыточным – алмазные частицы забивают поры целиком. Примеры достаточного засева (Рис. 35а) макропористого темплата с плотностью $1-1,8 \cdot 10^{11}$ частиц/см² в суспензии при концентрации алмазного порошка размером 8 нм 1 г/л и избыточного засева мезопористого темплата (Рис. 35б) с плотностью $\approx 1,4 \cdot 10^{12}$ частиц/см² в суспензии при концентрации алмазного порошка размером 8 нм 5 г/л приведены ниже.

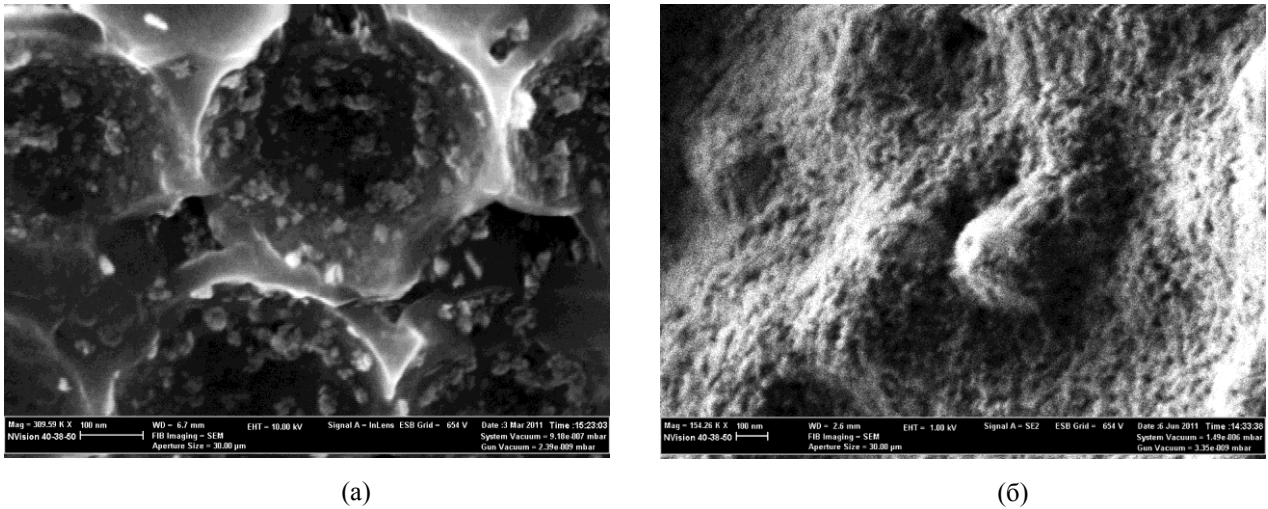


Рис. 35. Скол (а) инвертированного Si опала с диаметром сферических полостей 450 нм на удалении 35 мкм от поверхности, засев при концентрации 1 г/л алмазным порошком MD20 (размер частиц 20 нм) в ДИ воде. Скол (б) SiO₂ опала с диаметром шаров 300 нм на удалении 500 мкм от поверхности, засев при концентрации 5 г/л алмазным порошком UDD (размер частиц 8 нм) в ДИ воде. В обоих случаях засев 30 мин в УЗ ванне.

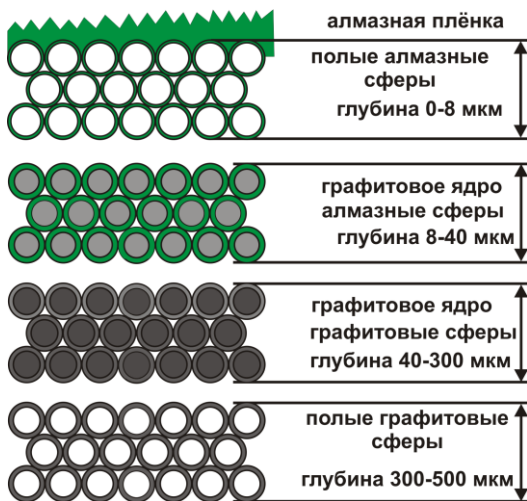
При избыточном засеве размер пор сокращается до 2-4 нм – среда становится практически микропористой [164], что затрудняет газовый транспорт и травление атомарным водородом sp^2 -связей в ходе роста, в результате чего резко усиливается рост графита и аморфного углерода вместо алмаза.

5.4. Синтез алмазных опалов

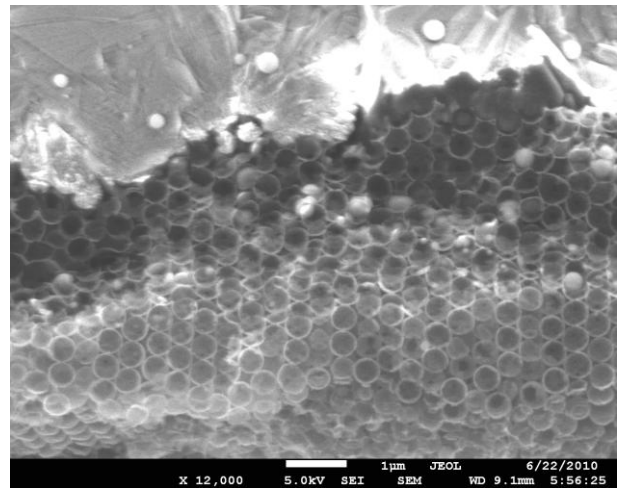
После ультразвукового засева темплатов – инвертированных Si опалов – рост алмазного опала проводили в установке плазмохимического осаждения алмаза «ARDIS 100» [70], генератором СВЧ излучения в которой является магнетрон с частотой 2,45 ГГц. По мере роста алмаза каналы (Рис. 33в) между соседними полостями зарастают, что усиливает рекомбинацию [167] активных радикалов $H\cdot$, травящих sp^2 связи углерода до sp^3 : $H\cdot + H\cdot = H_2$. Чтобы минимизировать осаждение аморфного углерода при зарастании пор, концентрация метана снижалась со временем, находясь в пределах 0,2-4%. Температуру темплатов из Si размерами 3-6 мм поддерживали в районе 780-830°C, давление 70 Торр, расход газа 500 см³/мин, полезная СВЧ мощность 2,4 кВт, скорость роста алмаза – до 1 мкм/ч. После осаждения алмаза в смеси $HF+HNO_3+CH_3COOH$ (1:1:9 по объёму) вытравливали Si темплат, получая искомую алмазную структуру. Чтобы избавиться от графитовой фазы, образцы затем травили на воздухе при температуре 450°C в течение 30 мин.

5.5. Исследование структуры и фазового состава алмазных опалов

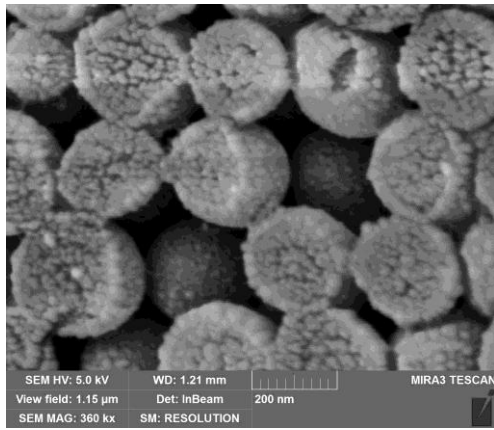
По разработанной схеме (Рис. 33а) впервые получены образцы алмаза со структурой опала, сформированного из полых алмазных сфер с толщиной стенок 13-30 нм. Усиление рекомбинации водорода по глубине в порах темплата в ходе роста приводит к изменению структуры алмазного опала (Рис. 36а) по мере удаления от поверхности: замедляется травление и sp^2 связей графита, и sp^3 связей алмаза. В итоге полые вначале сферы с толщиной стенок 13-15 нм (Рис. 36б) на глубинах более 8-10 мкм заполняются графитоподобным углеродом, и толщина их стенок растёт (Рис. 36в) до 30 нм на глубине 30 мкм. Толщина стенок растёт и далее, до 40-60 нм на глубине свыше 70 мкм, но только на глубинах 40-300 мкм сферы уже становятся графитовыми (Рис. 36г) с графитоподобной начинкой. Стенки алмазного опала являются нанокристаллическими и сложены из отдельных зёрен (Рис. 36в-д) размером 13-30 нм, выросших из зародышей размером 6-10 нм в порах темплата. Такая микропористость стенок объясняет факт травления графитоподобной начинки: сквозь поры между зёрнами O_2 проникает внутрь, а наружу выходит CO_2 . Сферы соединяются между собой мостиками (Рис. 36д) толщиной 40-60 нм, которые прорастают через каналы (Рис. 33в), соединяющие полости Si темплата между собой. Для того чтобы алмазный опал наследовал от исходного темплата фотонно-кристаллические свойства, необходима монодисперсность и высокая упорядоченность сфер (Рис. 36е).



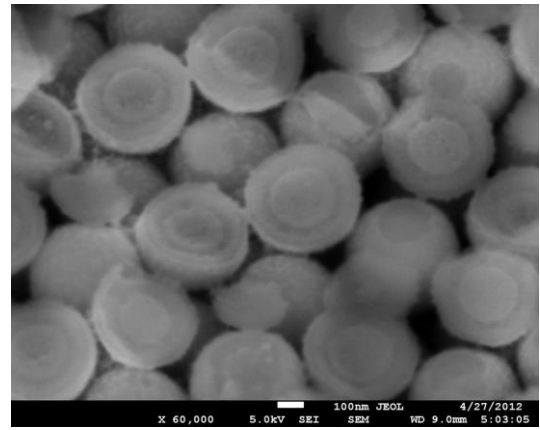
(а)



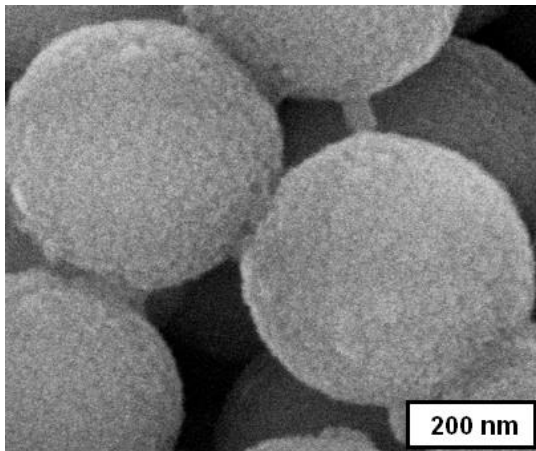
(б)



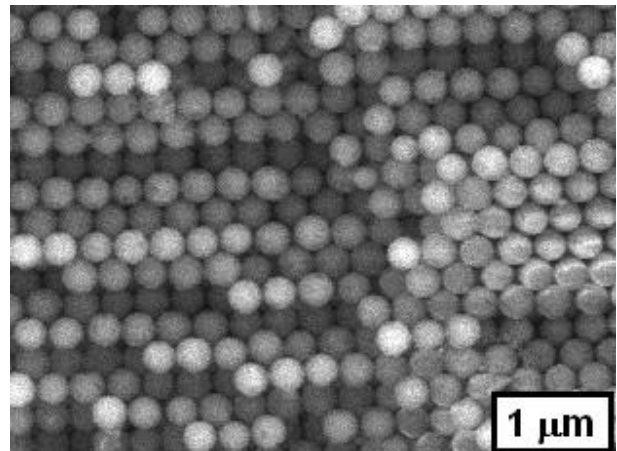
(b)



(г)



(д)



(e)

Рис. 36. Схема структуры алмазного и графитового опала по глубине (а). Скол алмазного опала (б) с диаметром сфер 430 нм на удалении 0-6 мкм от поверхности опала. Скол по плоскости (110) алмазных сфер (в) диаметром 265 нм с графитовой начинкой внутри на удалении 20 мкм от поверхности опала. Скол по плоскости (110) графитовых сфер (г) диаметром 430 нм с графитовой начинкой внутри на удалении 70 мкм от поверхности опала. Участок между алмазными сферами (д) диаметром 430 нм на глубине 35 мкм, показывающий мостики между соседними сферами и шероховатость. Алмазный опал (е) с диаметром сфер 265 нм на глубине 30 мкм от поверхности, плоскость (110). Все фотографии сделаны до травления на воздухе.

Выяснилось, что при инвертировании период структуры немного изменяется (Табл. 8). При диаметре шаров первичного SiO_2 темплата 300 нм диаметр сферических полостей вторичного темплата – инвертированного Si опала – составил 281 ± 18 нм, диаметр полученных из него алмазных сфер оказался 277 ± 22 нм, а после травления на воздухе он сократился ещё до 265 ± 7 нм.

Табл. 8. Изменение диаметра при инвертировании и травлении опалов.

Средний диаметр сферических пустот инв. Si опала до роста алмаза	Средний диаметр сфер алм. опала до травления на воздухе	Средний диаметр сфер алм. опала после травления на воздухе 30 мин при 450°C
281±18 нм	277±22 нм	265±7 нм
443±18 нм	432±25 нм	410±35 нм

1,5% уменьшение в размере относится к уменьшению объёма Si темплата на 16% (это соответствует уменьшению размеров *сплошного* материала на 5%) в первые минуты нагрева, когда при температуре 550-750°C аморфный кремний, из которого он состоит, кристаллизуется [168], в результате чего сокращается и диаметр сферических полостей Si темплата.

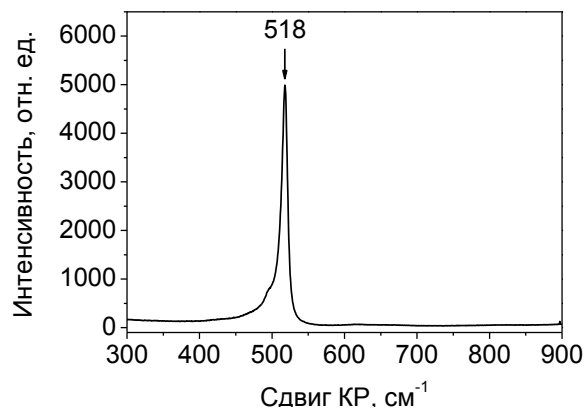


Рис. 37. Спектр КР на сколе композита инвертированный Si опал-алмазный опал (до травления Si) на глубине 25 мкм от поверхности. Снято на спектрометре «LabRAM HR-800».

Факт кристаллизации кремния подтверждается (Рис. 37) спектроскопией КР Si темплата после роста алмаза, на котором видна линия кристаллического кремния 518 см^{-1} , отсутствовавшая до осаждения алмаза.

Полая структура алмазного опала и наличие графитовой начинки в сферах объясняется изменением состава газа по мере проникновения его в систему пор. Рост алмаза в Si темплате идёт от поверхности полостей и каналов к их центру (Рис. 38) и заканчивается, когда зарастают алмазом каналы, по которым из полости в полость поступают частицы реакционной газовой смеси (H , $\text{CH}_x \dots$).

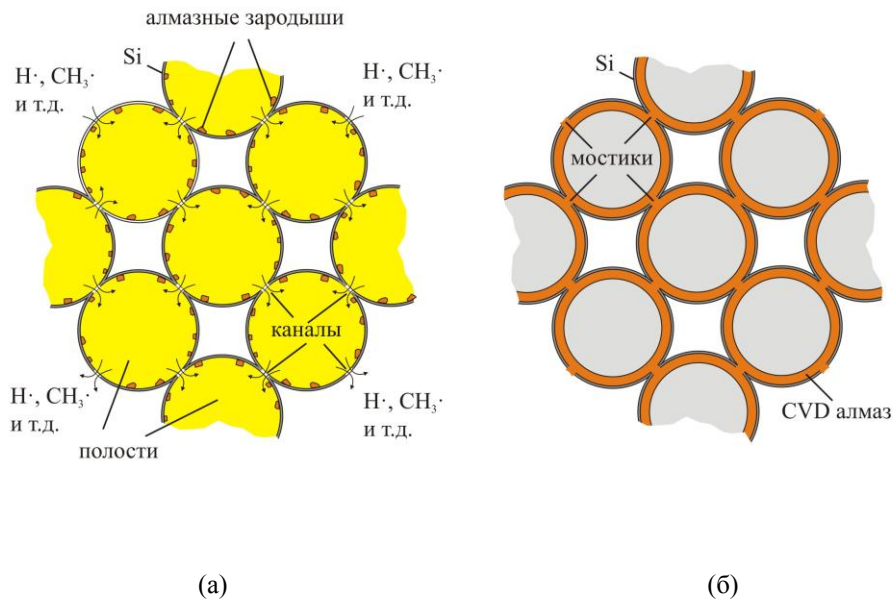


Рис. 38. Схема осаждения CVD алмаза в порах инвертированного Si опала (а) на начальной стадии и (б) после завершения роста. Показано зарастание со стороны грани (100) инвертированного Si опала.

Таким образом, формирование алмазной стенки в полости прекращается всегда до полного заполнения её алмазом или графитом. Графит и аморфный углерод образуются при недостатке атомарного водорода $\text{H}\cdot$, который травит sp^2 связи углерода до sp^3 . Недостаток атомарного водорода в глубине пор вызван его рекомбинацией $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot = \text{H}_2$ на стенках пор, что и приводит там к образованию графитовой фазы наряду с алмазной.

Важные результаты получены при исследовании фазового состава алмаз-графитового опала методами спектроскопии комбинационного рассеяния света при возбуждении в ультрафиолетовом диапазоне (УФ КР) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры УФ КР (Рис. 39а) были сняты на спектрометре «Т64000» («HORIBA-Jobin Yvon») в конфокальном режиме при возбуждении на длине волны 244 нм на сколе (пример на Рис. 36б) алмазного опала вдоль нормали к внешней поверхности, двигаясь вглубь образца с шагом 3,5 мкм (диаметр пятна лазерного излучения ≈ 1 мкм). Съёмка повторялась трижды, в разных местах, а результаты усреднялись. Зависимость фазового состава алмаз-графитового опала от глубины залегания сфер изучали по соотношению интенсивности линий КР алмаза и графита $I_{\text{алм}}/I_{\text{граф}}$. Оказалось, что примерно до глубины 10 мкм (Рис. 39б) соотношение $I_{\text{алм}}/I_{\text{граф}}$ снижается слабо: с 7,5 до 7 – это соответствует полой структуре сфер (спектр «3,5 мкм» на Рис. 39а) без графитовой начинки. Дальше сферы начинают понемногу заполняться графитоподобной фазой (см. фото для глубины 20 мкм на Рис. 36в) – соотношение $I_{\text{алм}}/I_{\text{граф}}$ резко снижается до $\approx 5,8$ (спектр «28 мкм» на Рис. 39а) и стабилизируется на этом значении (Рис. 39б) на глубинах с 10 до 29 мкм. После «полки» в соотношении $I_{\text{алм}}/I_{\text{граф}}$ наблюдается крутой спад, связанный,

по-видимому, с началом вытеснения алмазной фазы графитовой из стенок сфер, изнутри – к снаружи. На участке 29-39 мкм линии алмаза и графита становятся сопоставимы по высоте (спектр «35 мкм» на Рис. 39а) и соотношение $I_{алм}/I_{граф}$ падает в 11,5 раз, до $\approx 0,5$. На глубинах 39-49 мкм линия алмаза постепенно исчезает (спектр «49 мкм» на Рис. 39а), не только начинка, но и стенки сфер становятся преимущественно графитовыми. После 49 мкм соотношение $I_{алм}/I_{граф}$ (Рис. 39б) снижается ещё на порядок, с 0,17 до 0,03, алмазная фаза исчезает окончательно (спектр «73 мкм» на Рис. 39а). В спектрах КР не видны даже замурованные в графитовую оболочку частицы засева – алмазного порошка UDD. Таким образом, глубину алмазного опала можно оценить в ≈ 37 мкм.

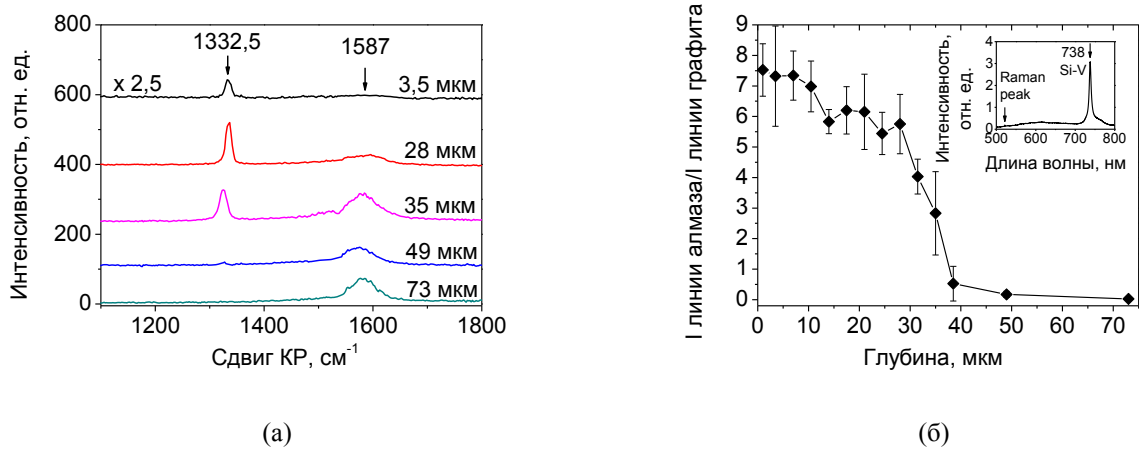


Рис. 39. Спектры УФ КР на сколе алмазного опала с диаметром сфер 265 нм на разном расстоянии от поверхности опала (а), усреднённое по 3 спектрам отношение интенсивности КР линии алмаза $1332,5 \text{ см}^{-1}$ к интенсивности КР линии графита 1587 см^{-1} в зависимости от глубины слоёв опала (б) и спектр ФЛ на сколе алмазного опала с диаметром сфер 265 нм на расстоянии 20 мкм от поверхности опала (вставка б).

Интересно, что в рамках данной диссертации были повторены результаты 1998 года [8] по синтезу инвертированного алмазного опала (которые не приводятся в тексте, но описаны в статье автора данной диссертации [169]), и оказалось, что толщина слоя этого опала почти та же: ≈ 35 мкм. Это позволяет сделать вывод, что максимальная толщина слоя прямого или инвертированного алмазного опала ограничена значением 35-37 мкм из-за процессов рекомбинации атомарного водорода на стенках макро- и мезопористых темплатов. В 35 мкм помещается 85-160 слоёв опаловых сфер диаметром 530-280 нм соответственно. Между тем, 20 слоёв сфер, шаров или сферических пустот вполне достаточно для проявления фотонных свойств опаловой или инвертированной опаловой структуры. Тот факт, что толщина алмазных стенок растёт до глубины ≈ 33 мкм, подтверждается и фотографиями РЭМ (Рис. 36б, в), и спектрами КР (Рис. 39а): на глубине 4 мкм она составляет 13 нм, а на глубине 20 мкм – 30

нм; и интенсивность алмазной линии с частотой $1332,5 \text{ см}^{-1}$ на глубине 3,5 мкм (на Рис. 39а она усилена в 2,5 раза) слабее, чем на глубине 28 мкм в 6 раз, что объясняется меньшей объёмной долей алмаза – более тонкими стенками – в области КР анализа на глубине 3,5 мкм. Объёмная доля алмаза в опале с толщиной стенок 13 нм составляет 16%, а с толщиной стенок 30 нм – 32% или в 2 раза больше.

Спектры фотолюминесценции алмазных опалов (Рис. 39б вставка) выявили сильный пик центра кремний-вакансия (SiV) в алмазе; алмаз пролегирован кремнием на всю глубину. Атомы Si попадают в плазму во время роста алмаза в виде радикалов силана SiH_x благодаря травлению Si темплата радикалами $\text{H}\cdot$, откуда встраиваются в алмазную решётку.

5.6. Исследование оптических свойств фотонных кристаллов из поликристаллического алмаза со структурой опала

Спектры отражения (Рис. 40а), снятые с пространственным разрешением $\approx 0,5 \text{ мкм}$, подтверждают фотонно-кристаллические свойства как темплатов, так и полученного из них алмазного опала. Исходный SiO_2 -опал с диаметром сфер 300 нм демонстрирует брэгговский пик в отражении на $\lambda_{\text{max}} = 669 \text{ нм}$, изготовленный на его основе инвертированный Si-опал имеет пик на 812 нм, а пик для алмазного опала сдвинут в видимую область спектра до 559 нм. Положение пика в спектре оптического отражения опала соответствует уравнению Брэгга для фотонных кристаллов (3). ε_{eff} , подчиняясь закону аддитивности (4), складывается из диэлектрической проницаемости материала и воздуха, поэтому она растёт при переходе от исходного SiO_2 опала к SiO_2 -Si композиту (увеличивается объёмная доля материала), а также при переходе от SiO_2 опала к инвертированному Si опалу (увеличивается диэлектрическая проницаемость материала). ε_{eff} прямого алмазного опала оказывается ниже, чем у инвертированного Si опала, что объясняется полой структурой полученных алмазных опалов.

Из-за несовершенного заполнения полостей темплата структура первичной и вторичной реплик имеет больше дефектов и частично теряет упорядоченность. В результате происходит уширение брэгговского пика реплик: исходный SiO_2 опал имел узкий пик отражения (ширина на полувысоте $\Delta\lambda_{\text{SiO}_2 \text{ опал}} = 29 \text{ нм}$), для алмазного опала пик уширяется ($\Delta\lambda_{\text{алм. опал}} = 51 \text{ нм}$). Уширение объясняется разбросом по размерам алмазных сфер. Так например, для алмазного ФК со средним диаметром $D=265 \text{ нм}$ он составил $\pm 5\%$.

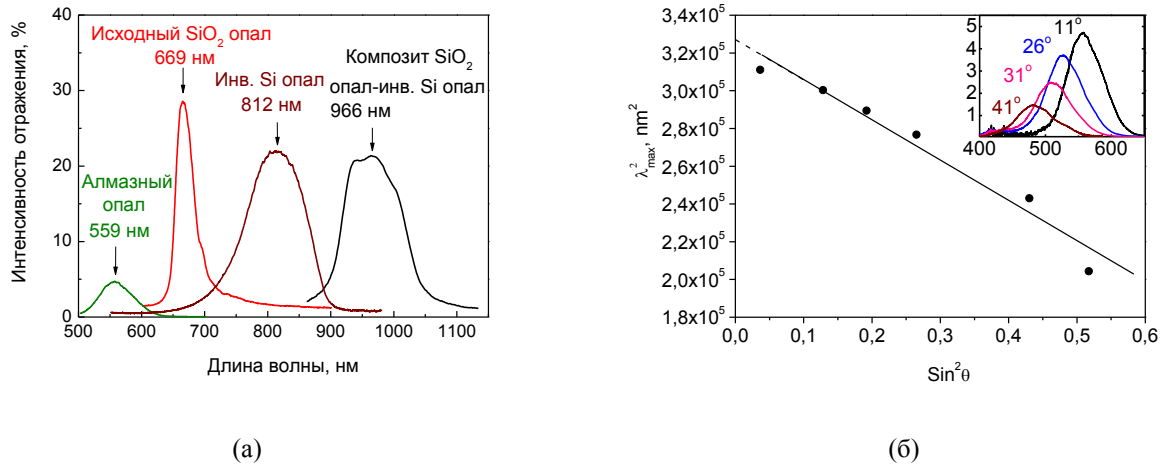


Рис. 40. Спектры отражения от плоскости (111) опаловых структур для неполяризованного излучения, измеренные под углом 11° для исходного прямого SiO_2 опала с диаметром сфер 310 нм, синтезированных на его основе инв. Si опала, композита SiO_2 опал-инв. Si опал с диаметром сфер 310 нм и прямого алмазного опала с диаметром сфер 265 нм (а); угловая зависимость положения брэгговского пика алмазного опала с диаметром сфер 265 нм (б); спектры отражения алмазного опала при углах $\theta = 11^\circ, 26^\circ, 31^\circ$ и 41° (вставка (б)).

Уравнение Брэгга для сплошных сфер (3) было модифицировано для объяснения экспериментальных спектров отражения от плоскости (111) алмазного опала из полых сфер с толщиной стенки Δl :

$$\lambda_{\max(111)} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot D \cdot \sqrt{0,74 \cdot (\varepsilon_{\text{алм}} - \varepsilon_{\text{возд}}) \cdot \left(\frac{D^3 - (D - 2 \cdot \Delta l)^3}{D^3} + \varepsilon_{\text{возд}} \right) + \varepsilon_{\text{возд}} \cdot 0,26} - \text{Sin}^2 \theta \quad (6),$$

Ранее не было публикаций, где бы изучались фотонные кристаллы со структурой опала из тонкостенных сфер или рассматривался бы вид уравнения Брэгга для этого случая. В будущем представляется интересным рассчитать зависимость $a/\lambda = f(\bar{k})$ для полученных алмазных ФК через точное решение уравнений Максвелла (5), чтобы выяснить, как количественно влияет на ширину запрещённой фотонной зоны такая тонкостенная структура. На качественном уровне понятно, что её диэлектрический контраст выше, так как при прохождении одного слоя сфер свет пересекает границу «диэлектрик – воздух» 4 раза, тогда как при прохождении одного слоя сплошных шаров или одного слоя инвертированного опала свет пересекает границу «диэлектрик – воздух» 2 раза.

Для диаметра сфер $D = 265$ нм и экспериментального значения $\lambda_{\max} = 559$ нм из уравнения (6) вычислена величина $\Delta l \approx 12$ нм, которая согласуется с толщиной сфер $\Delta l = 13 \pm 2$ нм, наблюдаемой в РЭМ на глубине до 10 мкм, где были сняты спектры отражения. Из уравне-

ния (6) были вычислены также $\varepsilon_{eff} = 1,694$, $n_{eff} = 1,302$, плотность алмазного опала $\rho_{алм.опал} = 0,516$ г/см³.

Спектры отражения, снятые (схема съёмки на Рис. 31а) при разных углах (вставка Рис. 40б), имеют типичный для фотонного кристалла вид: интенсивность брэгговских пиков снижается с ростом θ , а их положение смещается в сторону коротких волн. Графически из угловой зависимости также можно найти ε_{eff} , n_{eff} и $\rho_{алм.опал}$. Для этого уравнение (3) надо преобразовать в зависимость λ_{max}^2 от $\text{Sin}^2\theta$:

$$\lambda_{max}^2 = 4d_{111}^2\varepsilon_{eff} - 4d_{111}^2\text{Sin}^2\theta \quad (7),$$

По экспериментальным точкам строим график (Рис. 40б) в координатах $\lambda_{max}^2 = f(\text{Sin}^2\theta)$. Графически измеряем тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha = -4d_{111}^2 = -68761/0,396945 = -206224$ нм², откуда межплоскостное расстояние $d_{111} = 227$ нм, диаметр сфер $D = \sqrt{2/3} \cdot d_{111} = 278$ нм, $\rho_{алм.опал} = 0,419$ г/см³. Из уравнения (7) находим, что при $\theta = 0^\circ$ $\lambda_{max}^2 = 4d_{111}^2\varepsilon_{eff}$. Экстраполяцией находим эту точку на графике: $\lambda_{max}^2(\text{Sin}^2\theta = 0) = 4d_{111}^2\varepsilon_{eff} = 323335$, откуда $\varepsilon_{eff} = 1,57$ и $n_{eff} = \sqrt{\varepsilon_{eff}} = 1,25$. Аналитически, по модифицированной формуле Брэгга (6), и графически получены схожие результаты (Табл. 9).

Табл. 9. Оптические характеристики и плотность алмазного опала.

Метод расчёта	Эффективная ди-электрическая проницаемость ε_{eff}	Эффективный показатель преломления света n_{eff} (при 560 нм)	Плотность алмазного опала $\rho_{алм.опал}$, г/см ³	Плотность алмаза $\rho_{алм.}$, г/см ³
Аналитически, по модифицированной формуле Брэгга (6)	1,69	1,30	0,516	3,5
Графически (Рис. 40б), из зависимости $\lambda_{max}^2 = f(\text{Sin}^2\theta)$	1,57	1,25	0,419	3,5

5.7. Задачи на будущее

К сожалению, малый объём образцов не позволял напрямую измерить их плотность, даже таким чувствительным методом, как газовая пикнометрия, где требуется объём образца не меньше 0,01 см³. При размере исходных Si темплатов ≈ 7 мм и толщине не выше 600 мкм, которые использовались в данной работе, их объём равен 0,03 см³. С учётом толщины алмаз-

ного слоя 37 мкм, который можно получить из этих темплатов, объём алмазного опала не превысит $0,002 \text{ см}^3$, что ниже порога обнаружения газовой пикнометрии. Для измерений необходим образец размерами свыше $2 \times 2 \text{ см}$ при толщине свыше 40 мкм, и в дальнейшем такие образцы вполне можно синтезировать и измерить плотность. Также было бы интересно измерить и удельную пористость алмазных опалов, но для снятия изотерм адсорбции по методу БЭТ требуется объём образца свыше 1 см^3 . Такой объём будет иметь алмазный опал размерами свыше $17 \times 17 \text{ см}$ или можно было бы набрать несколько образцов меньшего размера с общим объёмом $>1 \text{ см}^3$. Образец размерами свыше $17 \times 17 \text{ см}$ можно вырастить в установке с горячей нитью, однако условия роста в этом случае предстоит ещё найти.

Метод получения прямых алмазных опалов открывает возможность получения отдельных алмазных сфер, которые интересно было бы использовать в биомедицине для адресной доставки лекарств, отслеживая при этом их местонахождение, поскольку наносферы легированы кремнием и люминесцируют в ближней ИК области (бесфононная линия центра кремний-вакансия на $\lambda_{\text{SiV}} = 738,6 \text{ нм}$) в стороне от фонового излучения живых клеток.

В дальнейшем было бы интересно исследовать явление резонанса брэгговского отражения с фотolumинесценцией центра окраски кремний-вакансия, а также возможность создания низкорогового лазера на фотонном кристалле [34] из алмаза со структурой опала. Для этого необходимо получить, например, алмазный опал с диаметром сфер 355 нм и толщиной стенок $\approx 15 \text{ нм}$, чтобы при угле падения $\approx 11^\circ$ добиться равенства $\lambda_{\text{SiV}} = \lambda_{\text{max}(111)}$. Впрочем, такое равенство возможно и при других углах и диаметрах сфер (уравнение (6)). На основании экспериментальных данных об изменении диаметра сфер в ходе роста (Табл. 9) можно заключить, что для этого требуется синтезировать Si темплат с диаметром сферических пустот $\approx 362 \text{ нм}$, используя первичный темплат – SiO_2 опал – с таким же диаметром шаров (диаметр шаров регулируется концентрацией аммиака [151] в ходе роста по методу Штобера-Финка).

Нерешённой также остаётся задача получения фотонного кристалла из алмаза со структурой инвертированного опала. Он будет обладать меньшей запрещённой фотонной зоной, но, возможно, большей механической прочностью, чем фотонный кристалл из алмаза со структурой опала, хрупкость которого из-за наличия мостиков между сферами – его слабое место.

5.8. Выводы из главы 5

На основе исследований методами растровой электронной микроскопии, динамического рассеяния света, электрофоретического рассеяния света разработан вариант суспензии на-

ноалмаза из частиц размером 8 нм концентрацией 1-2 г/мл в воде, позволяющий создавать высокую поверхностную плотность ($>10^{11}$ частиц/см²) центров кристаллизации алмаза в мезо- и макропористых темплатах для последующего их выращивания в СВЧ плазме и получения максимально точных алмазных реплик. Показано, что в создание ультрадисперсных суспензий алмазного порошка решающий вклад вносит расклинивающее давление между частицами наноалмаза, а не смачивание поверхности алмазных частиц и подложек. Расклинивающее давление растёт с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости, поэтому водные суспензии предпочтительнее других для засева мезо- и макропористых темплатов.

Предложен и исследован процесс выращивания трёхмерных фотонных кристаллов (ФК) со структурой опала, состоящих из образующих кубическую решетку полых нанокристаллических алмазных сфер, с использованием метода двойной реплики. Диаметр сфер составил от 270 до 430 нм, толщина стенок 13-40 нм. Процесс идёт по схеме: SiO₂ опал (темплат 1) → инвертированный Si опал (темплат 2) → алмазный опал, т.е. пористый опал из SiO₂ заполняется кремнием из газовой фазы, удаляется первый темплат, а инвертированный пористый кремниевый опал выращивается алмазом в СВЧ плазме с последующим удалением Si. Обнаружено уменьшение на 1,5% периода алмазного опала по сравнению с периодом инвертированного Si опала, обусловленное кристаллизацией аморфного кремния в ростовой камере до осаждения алмаза из газовой фазы. Показано, что потери атомарного водорода из-за рекомбинации на стенках пор ограничивают толщину слоя алмазного или инвертированного алмазного опала величиной 35-40 мкм, и приводят к росту графитового опала или инвертированного графитового опала на больших глубинах. Обнаружено, что структура и фазовый состав меняется по глубине. На глубинах до 8-10 мкм от поверхности наносферы состоят из алмазных стенок толщиной 13-15 нм. На глубинах 10-37 мкм стенки утолщаются до 30 мкм, а в полостях откладывается графитовая начинка.

Подтверждено, что алмазный опал обладает свойствами фотонного кристалла: в измеренных спектрах отражения зарегистрированы брэгговские пики с интенсивностью 4,8% в видимом диапазоне. Обнаружено смещение брэгговских пиков при инвертировании в сторону коротких волн по сравнению с позицией пиков для исходных опаловых темплатов из SiO₂ и Si. Показано, что измеренные положения брэгговских пиков обусловлены их структурой и хорошо согласуются с модифицированной формулой Брэгга для опалов из полых сфер.

Метод получения алмаза со структурой опала может быть использован для создания фотонных кристаллов на видимый или ближний ИК диапазон спектра с целью создания лазеров на квантовых точках, оптических резонаторов, фильтров, переключателей, цветочувствительных фотоанодов для солнечных элементов, электрооптических и акустооптических преобразователей, усиления чувствительности в КР спектроскопии. Кроме фотоники, алмаз-

ные опалы перспективны для использования в суперконденсаторах, топливных элементах и литий-ионных батареях, носителях катализаторов, мембранах для разделения газов и очистки жидкостей, электродах для чувствительного электрохимического анализа. Представляет интерес получение данным методом и монодисперсных полых алмазных наносфер для биомедицины и конструирования новых опаловых структур из них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

1. Экспериментально реализован метод реплики для выращивания трёхмерных алмазных нано- и микроструктур заданной формы с характерными размерами от 300 нм до 100 мкм. Метод основан на осаждении алмаза в СВЧ плазме в смесях метан-водород на профилированные подложки-темплаты из кремния или SiO_2 , с последующим удалением подложки для получения инвертированных алмазных профилей. Развитый подход позволяет во многих случаях избежать обработки сверхтвёрдого материала, каким является алмаз, и придать ему такую форму, которая не может быть создана другими способами.

2. Для обеспечения высокой точности воспроизведения реплики найден вариант коллоидно-устойчивой суспензии наноалмазов с размером частиц около 8 нм в деионизованной воде, позволяющий достичь высокой плотности центров кристаллизации алмаза на поверхности подложек, в том числе в мезо- и макропористых темплатах, при обработке их в присутствии ультразвука.

3. Впервые осуществлён и исследован процесс наногравировки поверхности твёрдых материалов на сканирующем силовом микроскопе с алмазной иглой, интегрированной с алмазным кантилевером, созданными методом реплики. Получены системы наноканавок на поверхности кремния и сапфира. Показано, что сформированный рельеф может быть измерен той же алмазной иглой в режиме записи топографии поверхности с точностью 1 нм по вертикали и 28 нм по горизонтали.

4. На основе метода реплики разработан процесс получения алмазных микроканальных пластин с высоким аспектным отношением открытых каналов глубина/ширина = 10:1 для создания чипов (кювет) для капиллярного электрофореза биомолекул. Численное моделирование показало, что благодаря высокой теплопроводности алмаза нагрев стенок каналов Джоулевым теплом в процессе электрофореза в таких кюветах на порядок ниже, чем в стандартных кюветах из стекла, что в принципе, при повышенных плотностях тока, может значительно ускорять массоперенос в микроканалах. Предложено использовать алмазные кюветы для сокращения времени и увеличения точности биохимического анализа.

5. Предложен и реализован новый подход к формированию столбчатых алмазных фотоэмиттеров (антенн) с центрами фотолюминесценции (ФЛ) кремний-вакансия (SiV), излучающими на длине волны 738 нм. Процесс включает: (а) создание лазерной абляцией упорядоченного массива микролодцев в маске Si, нанесенной на монокристалльную или поликристаллическую алмазную подложку, (б) эпитаксиальное проращивание алмаза сквозь микроканалы, причем маска одновременно служит и источником легирующей примеси Si, (в)

химическое удаление маски. Получены двумерные массивы локализованных фотолюминесцентных источников с периодом 10 мкм, исследованы их оптические параметры, в том числе время затухания ФЛ ($\tau \approx 0,8$ нс).

6. Предложен и исследован процесс выращивания трёхмерных фотонных кристаллов (ФК) со структурой опала, состоящих из образующих кубическую решетку полых нанокристаллических алмазных сфер, с использованием метода двойной реплики. Диаметр сфер составил от 260 до 430 нм, толщина стенок 13-40 нм. Процесс идёт по схеме: SiO_2 опал (темплат 1) \rightarrow инвертированный Si опал (темплат 2) \rightarrow алмазный опал, т.е. пористый опал из SiO_2 заполняется кремнием из газовой фазы, удаляется первый темплат, а инвертированный пористый кремниевый опал заращивается алмазом в СВЧ плазме с последующим удалением Si. Показано, что потери атомарного водорода из-за рекомбинации на стенках пор ограничивают толщину алмазного слоя величиной 35-40 мкм, и приводят к росту графитового, а не алмазного опала на бóльших глубинах. Подтверждено, что алмазный опал обладает свойствами ФК: в измеренных спектрах отражения зарегистрированы брэгговские пики в видимом диапазоне, причем они смещены в сторону коротких волн по сравнению с позицией пиков для опаловых темплатов из SiO_2 и Si. Показано, что измеренное положение брэгговского пика хорошо согласуется с формулой Брэгга для опалов из полых сфер.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность В.Г. Ральченко, под руководством которого была сформулирована цель, задачи данной работы, планирование и обсуждение результатов экспериментов, подготовка публикаций и диссертации к печати.

Автор выражает благодарность В.И. Конову за ценные замечания при представлении диссертации к защите.

Автор искренне признателен своим коллегам из лаборатории алмазных материалов ИОФ РАН: А.П. Большакову – за важные консультации в проведении экспериментов по синтезу алмазных структур; А.А. Хомичу и И.И. Власову – за исследования образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции и за плодотворное обсуждение полученных результатов; А.Ф. Поповичу, В.С. Седову, С.Г. Рыжкову и В.А. Шершулину – за помощь в экспериментальной работе; Е.Е. Ашкинази, А.В. Хомичу (ИРЭ РАН) и В.Ю. Юрову – за разнообразную помощь и полезные консультации при работе над диссертацией.

Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам из Отдела светоиндуцированных поверхностных явлений ИОФ РАН: Е.В. Заведееву – за исследования образцов методом оптической интерферометрии и сканирующей зондовой микроскопии и за полезное обсуждение полученных результатов; М.С. Комлёнку – за проведение экспериментов по лазерной абляции; А.В. Рябовой – за исследование методом динамического рассеяния света суспензий ультрадисперсного алмаза; А.И. Чернову – за исследование образцов методом оптической спектрофотометрии.

Особую признательность автор выражает коллегам из Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН: Д.А. Курдюкову и В.Г. Голубеву – за предоставленные образцы со структурой прямого и инвертированного опалов и за плодотворное обсуждение полученных результатов, а также С.А. Грудинкину – за исследование образцов методом оптической спектрометрии.

Автор выражает благодарность коллегам из Центра Келдыша: В.А. Казакову – за исследование образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, М.С. Полиновской – за исследование суспензий ультрадисперсного алмаза методами динамического рассеяния света.

За исследование отдельных образцов методами электронной микроскопии автор выражает искреннюю благодарность С.С. Савину (МИРЭА) и А.А. Руденко (ФИАН).

Автор выражает особую признательность Ю.А. Концевому (НПП «Пульсар») за помощь в проведении литографии и травления кремния для создания алмазных кантилеверов и

К.В. Гоголинскому за работы по тестированию алмазных кантилеверов на силовом зондовом микроскопе.

За предоставление темплатов для выращивания алмазных чипов для электрофореза автор выражает особую благодарность Я.М. Лыско (Институт электронной техники, Варшава) и А.Т. Карчемске (Технический университет, Лодзь), а также Дж. Хазарду (Имперский колледж науки, техники и медицины, Лондон) – за исследование тепловых свойств созданных алмазных чипов для электрофореза методом компьютерного моделирования.

Автор искренне признателен Е.В. Жарикову, И.Х. Аветисову, А.В. Хорошилову за разнообразную помощь в ходе работы над диссертацией.

Автор выражает огромную благодарность своим родным и близким: родителям – Н.И. Сovyку и Н.Г. Сovyк, своей жене – Ж.О. Сovyк, И.Н. Сovyку, З.И. Пироженко, а также К.Ю. Татаринцеву за неоценимую поддержку во время работы над диссертацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.И. Лейпунский. Об искусственных алмазах // Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 10, с. 1519 – 1528.
2. H. Liander. Artificial Diamond // ASEA Journal, 1955, vol. 28, p. 97 – 98.
3. Б.В. Спицын, Б.В. Дерягин. Способ наращивания граней алмаза // Патент СССР №339134 с приоритетом от 10.07.1956 г., опубл. Бюл. № 17, 1980, с. 323.
4. А.А. Vochechka, V.G. Gargin, А.А. Shulzhenko. The study of HPHT interaction between Co-base melts and diamond powders // High Pressure Chemical Engineering Proceedings of the 3rd International Symposium on High Pressure Chemical Engineering, Zürich, Switzerland, 7–9 October 1996, vol. 12, p. 457 – 462.
5. А.Н. Obraztsov, P.G. Kopylov, А.Л. Chuvilin, N.V. Savenko. Production of single crystal diamond needles by a combination of CVD growth and thermal oxidation // Diam. Relat. Mater., 2009, vol. 18, No. 10, p. 1289 – 1293.
6. Белянин А.Ф., Алексенко А.Е., Ботев А.А., Бульенков Н.А., Буйлов Л.Л., Спицын Б.В., Тер-Маркарян А.А. Способ получения рельефного рисунка на поверхности алмаза // Авторское свидетельство СССР № 1114194 (приоритет от 16.07.1982).
7. H. Bjorkman, C. Ericson, S. Hjerten, K. Hjort. Diamond microchips for fast chromatography of proteins // Sensors and Actuators B, 2001, vol. 79, p. 71-77.
8. А.А. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // Science, 1998, vol. 282, No. 5390, p. 897 – 901.
9. K. Okano, K. Hoshina, M. Ida, S. Koizumi, T. Inuzuka. Fabrication of diamond field emitter array // Appl. Phys. Lett., 1994, vol. 64, p. 2742-2744.
10. V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, A.V. Baranov, I.I. Vlasov, V.I. Konov. Fabrication of CVD diamond optics with antireflective surface structures // Phys. Stat. Sol. (a), 1999, vol. 174, p. 171-176.
11. М.Е. Kozlov, N.S. Murthy, I. Udod, I.I. Khayrullin, R.H. Baughman, А.А. Zakhidov. Preparation, structural and calorimetric characterization of bicomponent metallic photonic crystals // Appl. Phys. A, 2007, vol. 86, p. 421 – 425.
12. E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck and C. Becher. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium // New J. Phys., 2011, vol. 13, 025012 (21 pp.).
13. D.W. Olson. Diamond, Industrial // US geological survey minerals yearbook, 2011, p. 21.2.

14. V.P. Varnin, V.A. Laptev, and V.G. Ralchenko. The State of the Art in the Growth of Diamond Crystals and Films // *Inorg. Mater.*, 2006, vol. 42, No. 1, p. 1 – 18.
15. В.В. Даниленко. Из истории открытия синтеза наноалмазов // *Физика твёрдого тела*, 2004, т. 46, №4, с. 581 – 584.
16. Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel, P. Kofstad. Hydrothermal synthesis of diamond from diamond-seeded β -SiC powder // *J. Mater. Chem.*, 1995, vol. 5, No. 12, 2313-2314.
17. A.Kh. Khachatryan, S.G. Aloyan, P.W. May, R. Sargsyan, V.A. Khachatryan, V.S. Baghdasaryan. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation // *Diamond Relat. Mater.*, 2008, vol. 17, No. 6, p. 931-936.
18. Davis, R.F (ed.). *Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications* // NJ: Noyes Publications, Park Ridge, 1993.
19. В.Б. Квасков (ред.). *Алмаз в электронной технике: Сб. ст.* // М.: Энергоатомиздат, 1990.
20. M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow (Eds.). *Handbook of industrial diamonds and diamond films* // New York: Marcel Dekker, 1998.
21. R. Mildren, J. Rabeau (eds.). *Optical engineering of diamond* // Weinheim, Germany: Wiley, 2013.
22. D. Ho (ed.). *Nanodiamonds. Application in biology and nanoscale medicine* // Heidelberg, Germany: Springer, 2010.
23. URL: http://www.diamond-materials.com/downloads/cvd_diamond_booklet.pdf
24. W. Kulisch, A. Malave, G. Lippold et al. Fabrication of integrated diamond cantilevers with tips for SPM applications // *Diam. Relat. Mater.*, 1997, vol. 6, p. 906-911.
25. J. Taniguchi, Y. Tokano, I. Miyamoto, M. Komuro, H. Hiroshima. Diamond nanoimprint lithography // *Nanotechnol.*, 2002, vol. 13, p. 592-596.
26. A. Wisitsora-at, W.P. Kang, J.L. Davidson, Y. Gurbuz, D.V. Kerns. Field emission enhancement of diamond tips utilizing boron doping and surface treatment // *Diam. Relat. Mater.*, 1999, vol. 8, p. 1220-1224.
27. M.N. Yoder, in: Davis, R.F (ed.). *Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications* // NJ: Noyes Publications, Park Ridge, 1993.
28. M. Karlsson, P. Forsberg and F. Nikolajeff. From Hydrophilic to Superhydrophobic: Fabrication of Micrometer-Sized Nail-Head-Shaped Pillars in Diamond // *Langmuir*, 2009, vol. 26 No. 2, p. 889-893.
29. A.M. Bennett, E. Anoikin. CVD diamond for high power laser applications // *Proc. of SPIE, High-power laser Materials Processing: Lasers, Beam Delivery, Diagnostics, and Applications II*, Vol. 8603, 860307 (10 pp.).

30. В.Г. Ральченко, А.В. Савельев, В.И. Конов, Дж. Маццео, Ф. Спацциани, Дж. Конте, В.И. Поляков. УФ-детекторы на основе поликристаллических алмазных плёнок для эксимерных лазеров // *Квантовая электроника*, 2006, т. 36, №6, с. 487-488.
31. C. Delacroix, P. Forsberg, M. Karlsson, D. Mawet, O. Absil, C. Hanot, J. Surdej, S. Habraken. Design, manufacturing, and performance analysis of mid-infrared achromatic half-wave plates with diamond subwavelength gratings // *Appl. Opt.*, 2012, vol. 51, No. 24, p. 5897-5902.
32. G.R. Brandes, in: M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow (Eds.). *Handbook of industrial diamonds and diamond films* // New York: Marcel Dekker, 1998, p. 1103.
33. P. Olivero, S. Rubanov, P. Reichart, B.C. Gibson, S.T. Huntington, J. Rabeau, A.D. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Praver. Ion-beam assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond // *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 2427-2430.
34. A. Tandaechanurat, S. Ishida, D. Guimard, M. Nomura, S. Iwamoto and Y. Arakawa. Lasing oscillation in a three-dimensional photonic crystal nanocavity with a complete bandgap // *Nature Photon.*, 2011, vol. 5, p. 91-94.
35. J. P. Landers (Ed.). *Handbook of capillary and microchip electrophoresis and associated microtechniques* // Boca Raton, USA: CRC Press, 2007.
36. M. Maldovan. Sound and heat revolutions in phononics // *Nature*, 2013, vol. 503, p. 209-217.
37. K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S. Ergang, S.M. Oh and A. Stein. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries // *Adv. Func. Mater.*, 2005, vol. 15, No. 4, p. 547-556.
38. A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Gesset, S. Saada and P. Bergonzo. Selective nucleation in silicon moulds for diamond MEMS fabrication // *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, 074015 (7 pp.).
39. H. Yoneda, K. Tokuyama, K. Ueda, H. Yamamoto and K. Bada. High-power terahertz radiation emitter with a diamond photoconductive switch array // *Appl. Opt.*, 2001, vol. 40, No. 36, p. 6733-6736.
40. S. Ruffinatto, H. Girard, F. Becher, P. Bergonzo. Diamond porous membranes for micro-filtration and application to trace detection of biological warfare spores in water // *Proc. of 25th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid, 2014, Abstract Book: Oral Abstracts, O11.A1*, p. 12.
41. C. David, S. Gorelick, S. Rutishauser, J. Krzywinski, J. Vila-Comamala, V. A. Guzenko, O. Bunk, E. Färm, M. Ritala, M. Cammarata, D. M. Fritz, R. Barrett, L. Samoylova, J.

- Grünert, H. Sinn. Nanofocusing of hard X-ray free electron laser pulses using diamond based Fresnel zone plates // *Sci. Rep.*, 2011, vol. 1, No. 57, p. 1-5.
42. С.А. Гаврилов, Н.Н. Дзбановский, Э.А. Ильичев, П.В. Минаков, Э.А. Полторацкий, Г.С. Рычков, Н.В. Суетин. Усиление потока электронов с помощью алмазной мембраны // *ЖТФ*, 2004, т. 74, №1, с. 108-114.
43. Б.В. Спицын, А.Е. Алексенко. Химическая кристаллизация алмаза и нанесение алмазных покрытий из газовой фазы // *Защита металлов*, 2007, т. 43, №5, с. 456-474.
44. URL: <http://global-sei.com/products/industrial/#06>
45. H. Liander. Artificial Diamond // *ASEA Journal*, 1955, vol. 28, p. 97-98.
46. F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong and R.H. Wentorf. Man-made diamond // *Nature*, 1955, vol. 176, p. 51-55.
47. W.G. Eversole. Synthesis of diamond // U.S. Patent N 3.030.187 and 3.030.188, appl. 1958, publ. 1962.
48. P.S. DeCarli and J.C. Jamieson. Formation of diamond by explosive shock // *Science*, 1961, vol. 133, No. 3467, pp. 1821-1822.
49. Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области // *Успехи химии*, 1970, т. 39, № 9, с. 1661-1671.
50. Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев, В.П. Варнин, А.Е. Городецкий, А.П. Захаров, И.Г. Теремецкая. Рост поликристаллических алмазных пленок из газовой фазы // *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, № 4 (10), с. 1250-1252.
51. Deryagin B.V., Fedoseev D.V., Polyanskaya N.D., and Statenkova E.V. Epitaxial Diamond-Graphite Films // *Kristallografiya*, 1976, vol. 21, no. 2, pp. 433-434.
52. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. Vapor growth of diamond on diamond and other substrates // *J. of Cryst. Growth*, 1981, vol. 52, p. 219-226.
53. N. Setaka. Low pressure gas phase synthesis of diamonds // *Hyomen(Surface)*, 1984, vol. 22, p. 110-117. (in Japanese).
54. S. Matsumoto, S.Y. Sato, M. Kamo. Growth of diamond particles from methane – hydrogen gas // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 21 Pt. 2, L183-L185.
55. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma // *J. Cryst. Growth*, 1983, vol. 62, p. 642-644.
56. J.C. Angus. Development of low-pressure diamond growth in the United States, in: K.E. Spear and J.P. Dismukes (Eds.). *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology* // New York: Wiley Interscience, 1994, p. 688.
57. URL: <http://global-sei.com/products/industrial/#02>
58. URL: http://www.e6.com/wps/wcm/connect/E6_Content_EN/Home

59. URL: <http://www.diamonex.com/>
60. URL: <http://crystallume.com/>
61. URL: <http://www.sciodiamond.com/>
62. URL: <http://www.sp3diamondtech.com/index.php>
63. URL: <http://www.diamond-materials.com/EN/index.htm>
64. URL: <http://www.hediamond.cn/en/default.aspx>
65. URL: <http://www.neocoat.ch/>
66. URL: <http://www.thindiamond.com/>
67. J.V. Busch and J.P. Dismukes. A comparative assessment of CVD diamond manufacturing technology and economics, in: K.E. Spear and J.P. Dismukes (Eds.). *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology* // New York: Wiley Interscience, 1994, p. 688.
68. URL: <http://sekidiamond.com/index.html>
69. URL: <http://www.cyrannus.com/>
70. URL: <http://www.cvd-diamond.ru/>
71. URL: http://www.plassys.com/pageuk/machines/diamant/depot_diamant.html
72. D.G. Goodwin, J.E. Butler. Theory of diamond chemical vapor deposition, in: M. A. Prelas, G. Popovici, in L. K. Bigelow (Ed.). *Handbook of industrial diamonds and diamond films* // New York: Marcel Dekker, 1998, 527 p.
73. Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera. Worldwide status of low temperature growth of diamond // *Diamond Relat. Mater.*, 1994, vol. 3, p. 313 - 318.
74. Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera. Characterization of diamond films synthesized in the microwave plasmas of CO/H₂ and CO/O₂/H₂ systems at low temperatures (403–1023 K) // *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, p. 8145 - 8153.
75. S. Zhou, Z. Zhihao, X. Ning, Z. Xiaofeng. Study of the growth rate of diamond film by hot-filament CVD // *Mat. Sci. Eng. B*, 1994, vol. 25, p. 47-52.
76. А.Е. Алексенко. Кристаллизация диэлектрических и полупроводниковых слоев из электрически и термически активированной газовой среды // Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Москва, 1988.
77. В.И. Конов, С.М. Пименов, А.М. Прохоров, А.А. Смолин, Н.И. Чаплиев. Лазерно-индуцированное селективное осаждение алмазных пленок // *Квантовая электроника*, 1991, 18 (9), с. 1096-1098.
78. J. Karner, M. Pedrazzini, C. Hollenstein. High current d.c. arc (HCDCA) technique for diamond deposition // *Diamond Relat. Mater.*, 1996, vol. 5, p. 217-220.

79. В.Г. Переверзев. Электродуговой синтез поликристаллических алмазных покрытий и углеродных одностенных нанотрубок // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2001.
80. S. Matsumoto, H. Hino, T. Kobiashi. Synthesis of diamond films in RF induction thermal plasma // *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 51, p. 737-739.
81. S. Matsumoto, J. Sato, M. Tsukumi, V. Setaka. Growth of diamond particles from methane – hydrogen gas // *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, p. 3106-3112.
82. Л.М. Блинов, Ю.В. Гуляев, А.В. Долголаптев, И.П. Шилов. Алмазные пленки: перспективные направления использования и их получение в плазме ВЧ- и СВЧ-разрядов пониженного и атмосферного давления // *Радиотехника и Электроника*, 1996, т. 41, №4, с. 389-403.
83. P.K. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, R.F. Messier, in: A. Badzian, M. Geis, G. Johnson (Eds.). *Diamond and Diamond-like Materials // MRS Symposium Proceedings*, 1988, vol. EA-15, p. 99.
84. L.K. Bigelow, J.T. Hoggins, D. Gunderson, C. Ellison. Utilizing a tuneable microwave cavity with adjustable height and antenna // U.S. Patent No. 5370912 A, priority date 1988, publ. 1994.
85. C.B. Willingham, T.M. Hartnett, R.P. Miller, R.B. Hallock // *Proc. SPIE, Window and Dome Technologies and Materials V*, 1997, Vol. 3060.
86. А.П. Большаков. Синтез поликристаллических алмазных плёнок с помощью лазерного плазмотрона // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2006.
87. Varnin, V.P., Deryagin, B.V., Fedoseev, D.V., et al.. A Detailed Study of the Vapor Phase Growth of Polycrystalline Diamond Films // *Kristallografiya*, 1977, vol. 22, no. 4, p. 893–896.
88. Kurihara, K., Sasaki, K., Kawarada, M., and Koshino, N.. High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition // *Appl. Phys. Lett.*, 1988, vol. 52, p. 437–438.
89. Matsui, Y., Yabe, H. and Hirose, Y.. The Growth Mechanism of Diamond Crystals in Acetylene Flames // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 29, no. 8, p. 1552–1560.
90. Patterson, D.E., Hauge, R.H., Chu, J.C., Margrave, J.L. Patent WO/1992/019791.
91. Konov, V.I., Prokhorov, A.M., Uglov, S.A., Bolshakov A.P., Leontiev I.A., Dausinger F., Hügel H., Angstenberger B., Sepold G., Metev S.. CO₂ Laser-Induced Plasma CVD Synthesis of Diamond // *Appl. Phys. A*, 1998, vol. 66, p. 575–578.

92. Bolshakov, A.P., Konov, V.I., Prokhorov, A.M., et al. Laser Plasma CVD Diamond Reactor // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, vol. 10, p. 1559-1564.
93. V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov. Diamond processing // M. Prelas, G. Popovici, and L. Bigelow (eds), *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York, p. 983-1021.
94. M.P. Hiscocks, K. Ganesan, B.C. Gibson, S.T. Huntington, F. Ladouceur, S. Prawer. Diamond waveguides fabricated by reactive ion etching // *Opt. Express*, 2008, vol. 16, No. 24, p. 19512-19519.
95. N. Moldovan, R. Divan, H. Zeng, J.A. Carlisle. Nanofabrication of sharp diamond tips by e-beam lithography and inductively coupled plasma reactive ion etching // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, vol. 27, No. 6, p. 3125-3132.
96. P. Forsberg, M. Karlsson. Inclined surfaces in diamond: broadband antireflective structures and coupling light through waveguides // *Opt. Express*, 2013, vol. 21, No. 3, p. 2693-2700.
97. P. Olivero, S. Rubanov, P. Reichart, B.G. Gibson, S.T. Huntington, J. Rabeau, A.D. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Prawer. Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond // *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, No. 20, p. 2427 – 2430.
98. А.М. Прохоров (гл. ред.). *Физическая энциклопедия* // Москва: Большая Российская энциклопедия, 1998-1999, 784 с.
99. P. Forsberg, M. Karlsson. High aspect ratio optical gratings in diamond // *Diamond and Related Materials*, 2013, vol. 34, p. 19-54.
100. L.K. Bigelow. Method for producing synthetic diamond structures // US Patent No. 5310512 A, priority date 1990, publ. 1994.
101. К.В. Гоголинский. Создание сканирующего зондового микроскопа «Наноскан» // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1997.
102. А. Temiryazev. Pulse force nanolithography on hard surfaces using atomic force microscopy with a sharp single-crystal diamond tip // *Diam. Relat. Mater.*, 2014, vol. 48 p. 60-64.
103. URL: <http://scdprobes.com/index.htm>
104. M. Malekian, S.S. Park, D. Strathearn, M.G. Mostofa and M.B.G. Jun. Atomic force microscope probe-based nanometric scribing // *J. Micromech. Microeng.*, 1997, vol. 6, p. 906-911.

105. K.H. Kim, N. Moldovan, C. Ke, H.D. Espinosa, X. Xiao, J.A. Carlisle and O. Auciello. Novel ultrananocrystalline diamond probes for high-resolution low-wear nanolithographic techniques // *Small*, 2005, vol. 1, no. 8-9, p. 866-874.
106. A.A. Tseng, J. Shirakashi, S. Nishimura, K. Miyashita, A. Notargiacomo. Scratching properties of nickel-iron thin film and silicon using atomic force microscopy // *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, 044314 (8 pp.).
107. J. Gong, D.J. Lipomi, J. Deng, Z. Nie, X. Chen, N.X. Randall, R. Nair and G.M. Whitesides. Micro- and Nanopatterning of Inorganic and Polymeric Substrates by Indentation Lithography // *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, p. 2702-2708.
108. E. Oesterschulze, A. Malave, U.F. Keyser, M. Paesler, R.J. Haug. Diamond cantilever with integrated tip for nanomachining // *Diam. Relat. Mater.*, 2002, vol. 11, p. 667-671.
109. ГОСТ 31483-2012 Премиксы. Определение содержания витаминов: В(1) (тиаминхлорида), В(2) (рибофлавина), В(3) (пантотеновой кислоты), В(5) (никотиновой кислоты и никотинамида), В(6) (пиридоксина), В(с) (фолиевой кислоты), С (аскорбиновой кислоты) методом капиллярного электрофореза // Москва: Стандартинформ, 2012. – 18 с.
110. Е.Н. Музыка, Н.Н. Рожицкий. Системы капиллярного электрофореза в электрохемилюминесцентном анализе // *Журнал аналитической химии*, 2010, т. 65, с. 1-15.
111. Ostrovskaya L., Perevertailo V., Ralchenko V., Dementjev A., Loginova. O. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films // *Diamond and Related Materials*, 2002, vol. 11, No. 3, p. 845-850.
112. URL: http://www.labsteklo.ru/russian/price/kuvet_opis.html
113. P.J. Hung, P.J. Lee, P. Sabounchi, N. Aghdam, R. Lin, L.P. Lee. A novel high aspect ratio microfluidic design to provide a stable and uniform microenvironment for cell growth in a high throughput mammalian cell culture array // *Lab Chip*, 2005, vol. 5, p. 44-48.
114. В. С. Седов, В. Г. Ральченко, А. А. Хомич, А. И. Сизов, Т. М. Звукова, В. И. Конов. Стимулирование зарождения алмаза на подложках кремния со слоем полимерного прекурсора при осаждении алмазных пленок в СВЧ-плазме // *Сверхтвёрдые материалы*, 2012, т. 34, №1, с. 49-57.
115. URL: <http://www.coventor.com>

116. M. Rashid, Y.H. Dou, V. Auger, Z. Ali. Recent Developments in Polymer Microfluidic Devices with Capillary Electrophoresis and Electrochemical Detection // *Micro and Nanosystems*, 2010, vol. 2, no. 2, p. 108-136.
117. URL: <http://www.sagescience.com/products/bluepippin>
118. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация // М.: Мир, 2006. 824 с.
119. B. Lounis and W. E. Moerner. Single photons on demand from a single molecule at room temperature // *Nature*, 2000, vol. 407, p. 491–493.
120. D. Englund, D. Fattal, E. Waks, G. Solomon, B. Zhang, T. Nakaoka, Y. Arakawa, Y. Yamamoto and J. Vučković. Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, p. 013904-1 – 013904-4.
121. A. Högele, C. Galland, M. Winger and A. Imamoglu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, 217401 (4 pp.).
122. A. Kumar, K.H. Fung, M.T. Homer Reid and N.X. Fang. Photon emission rate engineering using graphene cavities // *Opt. Expr.*, 2014, vol. 22, no. 6, p. 6400-6415.
123. A.D. Greentree, B.A. Fairchild, F.M. Hossain, S. Praver. Diamond integrated quantum photonics // *Materials Today*, 2008, vol. 11, no. 9, p. 22-31.
124. A. Faraon, C. Santori, Z. Huang, K.M.C. Fu, V.M. Acosta, D. Fattal, R.G. Beausoleil. Quantum photonic devices in single crystal diamond // *New J. of Physics*, 2013, vol. 15, 025010 (9 pp.).
125. A.M. Edmonds, M.E. Newton, P.M. Martineau, D.J. Twitchen and S.D. Williams. Electron paramagnetic resonance studies of silicon-related defects in diamond // *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 77, 245205 (11 pp.).
126. T. Müller, C. Hepp, B. Pingault, E. Neu, S. Gsell, M. Schreck, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Neth, C. Becher, M. Atatüre. Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond // *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, 4328 (7 pp.).
127. N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics // *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, 104303 (11 pp.).
128. A.T. Collins, M.F. Thomaz and M.I.B. Jorge. Luminescence decay time of the 1.945 eV center in type Ib diamond // *J. Phys. C*, 1983, vol. 16, p. 2177-2181.

129. H. Hanzawa, Y. Nisida and T. Kato. Measurement of decay time for the NV center in Ib diamond with a picosecond laser pulse // *Diam. Relat. Mater.*, 1997, vol. 6, pp. 1595-1598.
130. T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa et al. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond // *Nature. Phys.*, 2006, vol. 2, p. 408-413.
131. P.L. Stanwix, L.M. Pham, J.R. Maze et. al.. Coherence of nitrogen-vacancy electronic spin ensembles in diamond // *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 82, 201201 (4 pp.).
132. H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P. C. Münzinger and P. Michler. 1.681 eV luminescence center in chemical vapour deposited homoepitaxial diamond films // *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, pp. 14554-14560.
133. I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree and S. Praver. Diamond-based single photon emitters // *Rep. Prog. Phys.*, 2011, vol. 74, 076501 (28 pp.).
134. K. Iakoubovskii and G. Adriaenssens. Optical detection of defect centers in CVD diamond // *Diam. Relat. Mater.*, 2000, vol. 9, no. 7, p. 1349-1356.
135. A.V. Akimov, A. Mukherjee, C.L. Yu, D.E. Chang, A.S. Zibrov, P.R. Hemmer, H. Park, and M.D. Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots // *Nature*, 2007, vol. 450, p. 402-406.
136. M.Y. Shalaginov, S. Ishii, J. Liu, J. Irudayaraj, A. Lagutchev, A.V. Kildishev and V.M. Shalaev. Broadband enhancement of spontaneous emission from nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds by hyperbolic metamaterials // *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 17, 173114 (4 pp.).
137. T.M. Babinec, B.J.M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J.R. Maze, P.R. Hemmer and M. Lončar. A diamond nanowire single-photon source // *Nat. Nanotechnol.*, 2010, vol. 5, p. 195-199.
138. C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter and B. Burchard. Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation // *J. Phys. B*, 2006, vol. 39, p. 37-41.
139. S. Singh, V. Thomas, D. Martyshkin, V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva and S.A. Catledge. Spatially controlled fabrication of a bright fluorescent nanodiamond array with enhanced far-red Si-V luminescence // *Nanotechnol.*, 2014, vol. 25, 045302.
140. В.С. Седов, И.И. Власов, В.Г. Ральченко, А.А. Хомич, В.И. Конов, А.Г. Fabbri, G. Conte. Выращивание из газовой фазы легированных кремнием люминесцирующих алмазных плёнок и изолированных нанокристаллов // *Крат. сообщ. по физ. ФИАН*, 2011, т. 10, с. 14-21.

141. I. Vlasov, E. Goovaerts, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, A.V. Khomich, M.V. Kanzyuba. Vibrational properties of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films grown by microwave plasma CVD // *Diam. Relat. Mater.*, 2007, vol. 16, p. 2074-2077.
142. H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P.C. Münzinger and P. Michler. 1.681-ev luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films // *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, p. 14554-14560.
143. А.В. Зеленцов. Плазмохимический синтез алмазных столбчатых структур, легированных кремнием // *Дипломная работа. Кафедра нанотехнологий Факультета электроники МИРЭА, Москва, 2012.*
144. I. Aharonovich, J.C. Lee, A.P. Magyar, D.O. Bracher and E.L. Hu. Bottom-up engineering of diamond micro- and nanostructures // *Laser Photonics Rev.*, 2013, vol. 7, no. 5, p. 61-65.
145. S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, K.V. Bogdanov, M.A. Baranov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov and V.G. Golubev. Chemical vapor deposition of isolated spherical diamond particles with embedded silicon-vacancy color centers onto the surface of synthetic opal // *Semiconductors*, 2014, vol. 48, p. 268-271.
146. L.J. Guo. Nanoimprint lithography: methods and material requirements // *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 495-513.
147. Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai. Carbon materials for chemical capacitive energy storage // *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, No. 42, p. 4828 – 4850.
148. J.S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon, G. Chai. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, No. 32, p. 9382 – 9383.
149. A.F. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, H.C. Foley. Carbon-based membranes for separation processes // *New York: Springer, 2011.*
150. X. He, E.P. Nesterenko, P.N. Nesterenko, D. Brabazon, L. Zhou, J.D. Glennon, B. Paull. Fabrication and characterization of nanotemplated carbon monolithic material // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, No. 17, p. 8572 – 8580.
151. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Col. Interf. Sci.*, 1968, vol. 26, p. 62 – 69.
152. A.J. Gaskin and P.J. Darragh. Opaline materials and method of preparation // *U.S. Patent No. 3.497.367, appl. 1964, publ. 1970.*
153. Н.А. Григорьева (ред.). Опалоподобные структуры // *Сборник статей всероссийской конференции. – Санкт-Петербург: Изд-во «Соло», 2010. – 215 с.*

154. C. Lopez. Materials aspects of photonic crystals // *Adv. Mater.*, 2003, vol. 15, No. 20, p. 1680 – 1704.
155. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* // Princeton, New York: Princeton University Press, 2008, 285 p.
156. A. Bjarklev, J. Broeng, and A. S. Bjarklev. *Photonic crystal fibers* // Boston, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2003, 285 p.
157. M.F. Limonov, R.M. De La Rue (eds.). *Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder* // Boca Raton, Florida: CRC Press, 2012, 566 p.
158. L. Liu, S.K. Karuturi, L.T. Su and A.L.Y. Tok. TiO₂ inverse-opal electrode fabricated by atomic layer deposition for dye-sensitized solar cell applications // *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 209-215.
159. D. Kang, J.E. MacLennan, N.A. Clark, A.A. Zakhidov, and R.H. Baughman. Electro-optic Behavior of Liquid-Crystal-Filled Silica Opal Photonic Crystals: Effect of Liquid-Crystal Alignment // *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 86, p. 4052–4055.
160. N. Papanikolaou, E. Almpanis, G. Gantzounis, and N. Stefanou. Acousto-optic interaction enhancement in dual photonic-phononic cavities // *Proc. SPIE*, 2012, vol. 8425, 84250M.
161. В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега. Вынужденное глобулярное рассеяние света в трёхмерных фотонных кристаллах // *КСФ*, 2006, № 8, с. 42-51.
162. D.A. Kurdyukov, N.A. Feoktistov, A.V. Nashchekin, Yu.M. Zadiranov, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul' and V.G. Golubev. Ordered porous diamond films fabricated by colloidal crystal templating // *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, No. 015601 (8pp).
163. V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. Three-dimensional ordered silicon-based nanostructures in opal matrix: preparation and photonic properties // *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 299, p. 1062-1069.
164. J. Rouquerol, D. Avnir et al. IUPAC Recommendations for the characterization of porous solids // *Pure and Appl. Chem.*, 1994, vol. 66, p. 1739-1758.
165. URL: <http://www.malvern.ru/zetasizer>
166. Ю.Г. Фролов. *Коллоидная химия* // Москва: Альянс, 2009, 464 с.
167. A. Glaser, S.M. Rosiwal and R.F. Singer. Chemical vapor infiltration (CVI) — Part II: Infiltration of porous substrates with diamond by using a new designed hot-filament plant // *Diam. Relat. Mater.*, 2006, vol. 15, No. 1, p. 49-54.
168. U. Köster. Crystallization of amorphous silicon films // *Phys. Stat. Sol. a.*, 1978, vol. 48, No. 2, p. 313-321.

169. В.Г. Ральченко, Д.Н. Совык, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // Физика твёрдого тела, 2011, т. 53, с. 1069-1071.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Д.Н. Сovyк, В.Г. Ральченко, Е.В. Жариков, К.В. Гоголинский. Выращивание интегрированных алмазных игл и кантилеверов из газовой фазы для сканирующей силовой микроскопии // Успехи в химии и химической технологии, 2003, т. 17, №36, с. 58-65.
2. V.G. Ralchenko, I.I. Vlasov, V.D. Frolov, D.N. Sovyk, A.V. Karabutov, K.V. Gogolinsky, V.A. Yunkin. Nano- and microcrystalline CVD diamond films on surfaces with intricate shape // Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 209-220.
3. В.Г. Ральченко, Д.Н. Сovyк, А.П. Большаков, А.А. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // Физика твёрдого тела, 2011, т. 53, с. 1069-1071.
4. A.T. Karczemska, D. Witkowski, V. Ralchenko, A. Bolshakov, D. Sovyk, J.M. Łysko, M. Fijałkowski, J. Bodzenta, J. Hassard. Diamond Electrophoretic Microchips – Joule Heating effects // Materials Science and Engineering B, 2011, vol. 176, No. 4, p. 326-330.
5. Д.Н. Сovyк, В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, В.Г. Голубев, А.А. Хомич, В.И. Конов. Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала // Физика твёрдого тела, 2013, т. 55, №5, с. 1035-1038.
6. Д.Н. Сovyк, В.Г. Ральченко, Е.В. Жариков, К.В. Гоголинский. Метод осаждения из газовой фазы алмазных игл и кантилеверов для сканирующей зондовой микроскопии // Международная конференция по химии и химической технологии «МКХТ-2003», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003.
7. В.Г. Ральченко, Д.Н. Сovyк, А.В. Хомич. Применение метода реплик для создания микроструктур на поверхности алмазов, синтезированных из газовой фазы // Сборник научных статей международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности», Брест, 25-27 октября 2007 г., с. 131-135.
8. A. Karczemska, V. Ralchenko, J.M. Łysko, A. Bolshakov, D. Sovyk, P. Louda, M. Fijałkowski, J. Hassard. Diamond Microfluidic Devices // XIX European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides «Diamond 2008», Sitges, Spain, 2008.
9. В.Г. Ральченко, Д.Н. Сovyк, А.П. Большаков, А.В. Хомич, И.И. Власов, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов. Получение прямых и инвертированных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // Сборник трудов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Опалоподобные структуры», СПбГУ, Санкт-Петербург, 2010, с. 115-117.

10. V. Ralchenko, D. Sovyk, A. Bolshakov, I. Vlasov, N. Martynov, A. Zakhidov, O. Shenderova. Opal Nanostructures Made of Diamond by Microwave Plasma CVD Technique // V Wide Bandgap Materials – progress in synthesis and applications and VII Diamond & Related Films International Conferences, Warsaw University of Technology, Zakopane, Poland, 2010, p. 64-65.
11. D.N. Sovyk, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. Ordered three-dimensional opal nanostructures made of diamond // Тезисы докладов участников III Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 2010», электронное издание, ISBN 978-5-9902492-1-9, Москва, 2010.
12. Д.Н. Совык, В.Г. Ральченко, А.А. Хомич, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, А.А. Захидов, А.А. Руденко. Плазмохимическое осаждение алмаза со структурой прямого и инвертированного опалов // VII Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства», ВлГУ, Суздаль, 2010, с. 347-348.
13. Д.Н. Совык, В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, В.Г. Голубев, В.С. Седов, В.И. Конов, А.А. Руденко, В.А. Казаков. Плазмохимический синтез фотонных кристаллов из алмаза со структурой опала // 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. 341-343.
14. Д.Н. Совык, В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, В.А. Казаков, С.С. Савин, В.Г. Голубев, В.С. Седов. Алмазные фотонные кристаллы со структурой опала: синтез, оптические свойства и строение // Естественные и математические науки в современном мире, 2013, №12, с. 113-123.
15. Д.Н. Совык, С.А. Грудинкин, С.С. Савин, В.А. Казаков, А.А. Хомич, В.С. Седов. Алмазные фотонные кристаллы со структурой опала // Сборник докладов II Конференции молодых учёных ИОФ РАН, Москва, 24 апреля 2014 г., с. 27-31.
16. D.N. Sovyk, V.G. Ralchenko, M.S. Komlenok, A.A. Khomich, V.A. Shershulin, V.V. Vorobyov, A.V. Akimov, E.V. Zavedeev, I.I. Vlasov. Growth of single crystal diamond micro-pillars with strong photoluminescence of silicon-vacancy centers // Proc. of 25th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid, 2014, Abstract Book: Oral Abstracts, O4.2, p. 64.