

УДК 535.375.5, 546.26-162

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СУБМИКРОННОЙ АЛМАЗНОЙ МЕМБРАНЕ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДОМ

М. В. Тареева<sup>1</sup>, В. А. Антонов<sup>2</sup>, В. П. Попов<sup>2</sup>,  
Ю. Н. Пальянов<sup>3</sup>, К. А. Царик<sup>4</sup>, А. О. Литвинова<sup>1</sup>

*Исследованы спектральные характеристики спонтанного комбинационного рассеяния света в субмикронной алмазной мембране, полученной методом переноса водородом, в сравнении с монокристаллической алмазной матрицей. В алмазной мембране выявлено смещение основной линии однофотонного возбуждения алмаза ( $sp^3$ -гибридизации) на частоте  $1324 \text{ см}^{-1}$ . Данный факт свидетельствует о множественных внутренних напряжениях (остаточных деформациях сжатия) за счет остаточных дефектов и является следствием использования метода переноса водородом, имплантированным в алмаз для формирования жертвенного слоя.*

**Ключевые слова:** тонкая алмазная пленка, монокристаллический алмаз, водородная имплантация, комбинационное рассеяние света.

*Введение.* Практически реализованная в монокристаллах синтетического алмаза генерация вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) высоких порядков [1] наряду с уникальной теплопроводностью алмазных структур открывает перспективу лазерного охлаждения твердого тела за счет принципиально нового механизма, отличного от хорошо разработанных методов лазерного твердотельного охлаждения [2, 3].

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: tareeva@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 13.

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 630090 Россия, Новосибирск, пр. Акад. Коптюга, 3.

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”, 124498 Россия, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.

Для развития методики лазерного охлаждения за счет ВКР необходимы структуры с толщиной, сравнимой с длиной волны возбуждающего излучения, то есть субмикронные структуры, при этом они должны быть оптически прозрачными, устойчивыми для мощного импульсного лазерного излучения и обладать высокой теплопроводностью и коэффициентом преломления. Всеми этими качествами обладает алмаз, а современные методики его синтеза позволяют получать структуры с заданными свойствами.

Пока широкое распространение имеют немонокристаллические алмазные пленки на подложках различной структуры, существенные усилия в области синтеза алмазов сосредоточены на получении свободных ультратонких монокристаллических алмазных пленок субмикронной толщины [4].

Оставаясь структурами, которые наследуют характерные для алмаза оптические, теплопроводные и электрохимические свойства [5–8], ультратонкие алмазные мембраны являются нанобъектами, которые могут изучаться без подложки, в свободном состоянии.

Последние достижения в области химического газофазного (CVD) синтеза алмазов позволяют получать ультратонкие монокристаллические алмазные слои – пленки с характеристиками, близкими к свойствам объемных монокристаллов алмаза [9]. При этом неизбежное наличие дефектов вносит свои коррективы в распределение внутренних напряжений, и, как следствие, влияет на картину комбинационного рассеяния, спектра люминесценции и показателя преломления.

Целью данной работы являлась попытка отследить изменения, которые претерпевает алмаз, синтезированный при высоких температуре и давлении (НРПТ), при формировании тонкой субмиллиметровой алмазной пленки методом отслаивания от монокристалла.

*Эксперимент.* Суть метода отслаивания (lift-off technique), который использовался для получения пленок, состоит в том, что в монокристаллической алмазной подложке создается жертвенный слой графита путем имплантации ионов (в данном случае водорода), который затем вытравливается гальваническим или химическим путем. На последней стадии после травления происходит отделение ультратонкой пластины алмаза от монокристаллической матрицы. Более подробно метод синтеза субмикронных алмазных пластин описан в [4]. Главным недостатком данного метода является высокая концентрация остаточных дефектов в снятом алмазном слое, которая возрастает по мере уменьшения глубины залегания жертвенного графитового слоя (до ~100 нм).

Для данного эксперимента использовались алмазная мембрана толщиной 300 нм, полученная методом переноса водородом, с нормалью к поверхности (111), а также высокочистый монокристалл НРНТ алмаза Па типа с содержанием примесей менее 1 ppb, который использовался в качестве матрицы для формирования пластины. Толщина пластинки составляла  $0.243 \pm 0.002$  мм (измерена геометрически). Плоскость субмикронной пластинки была практически параллельна ( $\sim 3.5^\circ$ ) плоскости (111) кристаллической решетки алмаза.

Для операций с алмазными мембранами готовые образцы помещались на медные сетки диаметром 3 мм и с размерами ячейки  $57.85 \times 57.03$  мкм (см. рис. 1). Площадь поверхности мембран составляла от 0.01 до 4 мм<sup>2</sup>.



Рис. 1: Медная сетка с расположенными на ней тонкими алмазными пленками. Изображение получено в просвечивающем электронном микроскопе. Границы пленки, свободной от фиксирующего клея, обозначены черным контуром.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была исследована поверхность пленки (см. рис. 2) со стороны исходной поверхности. Измерения проводились на микроскопе Solver Pro (фирмы NT-MDT) в полуконтактном режиме сканирования поверхности. Кремниевый зонд имел резонансную частоту  $\sim 300$  кГц. По данным АСМ была определена среднеквадратичная величина шероховатости пленки  $\sim 1.12$  нм.

Как видно из АСМ-изображения, край созданной пленки резкий и ровный (см. рис. 2(а)). Однако на поверхности ультратонкой пленки можно наблюдать не только следы обработки в виде канавок нанометровой глубины (см. рис. 2(в)), но и оставшиеся после обработки дефекты на поверхности в виде наночастиц (см. рис. 2(б)).

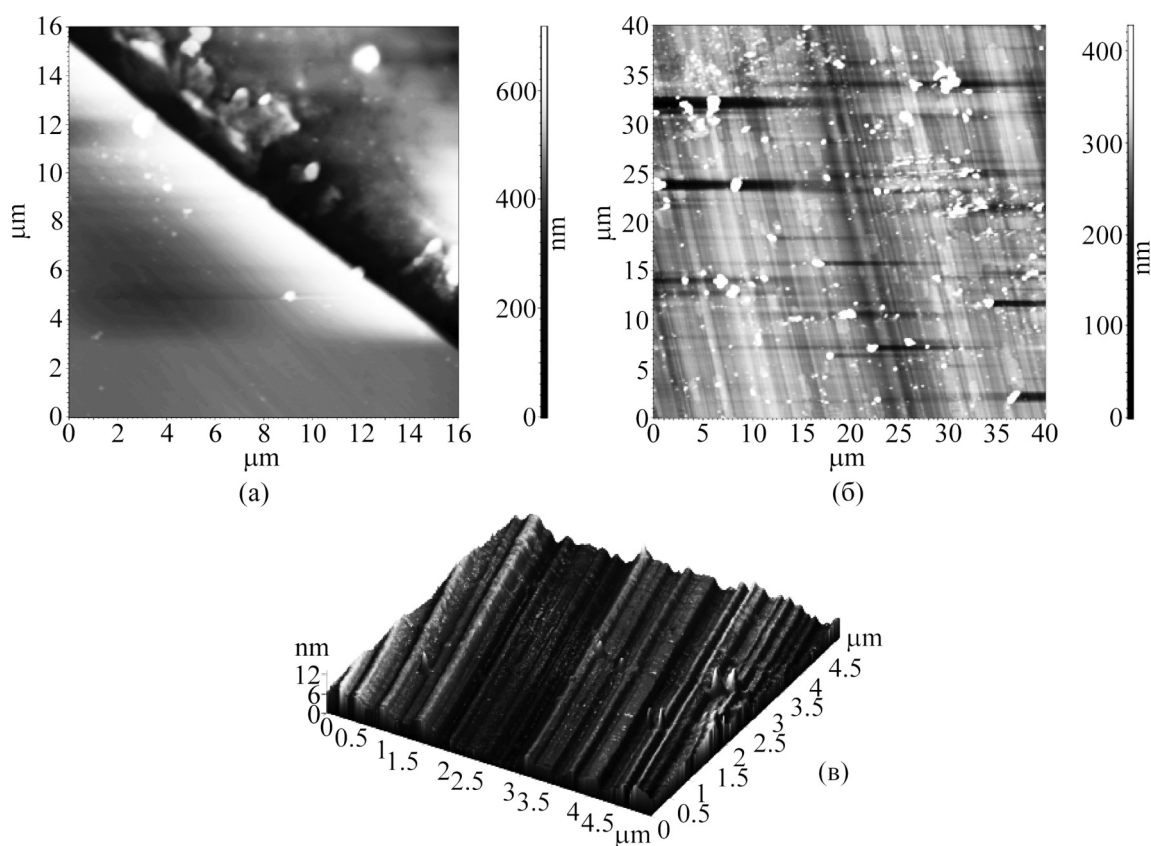


Рис. 2: АСМ-изображение поверхности тонкой монокристаллической алмазной пленки в двумерном (а), (б) и трехмерном (в) виде. (а): край пленки (нижняя левая часть изображения – плёнка) на границе с медной сеткой. ГрадIENTНЫЕ (а), (б) и вертикальная (в) шкалы выражены в нм; оси абсцисс и ординат выражены в мкм.

Многие из частиц на поверхности не видны в оптический микроскоп, так как имеют размеры порядка 100 нм.

Для оптической характеристики эволюции структуры в процессе формирования ультратонкой пленки были получены спектры спонтанного комбинационного рассеяния света в монокристаллической субмиллиметровой пленке (нижние графики на рис. 3(а) и рис. 3(б)), и в мембране, созданной на ее основе (верхние графики на рис. 3(а) и рис. 3(б)).

Для исследований с высокой чувствительностью (рис. 3(а), (б)) был использован комбинированный спектрометр комбинационного рассеяния i-Raman Plus (BWTEK), в котором в качестве источника излучения используется лазер с излучением на длине волны 785 нм и с максимальной мощностью 495 мВт.

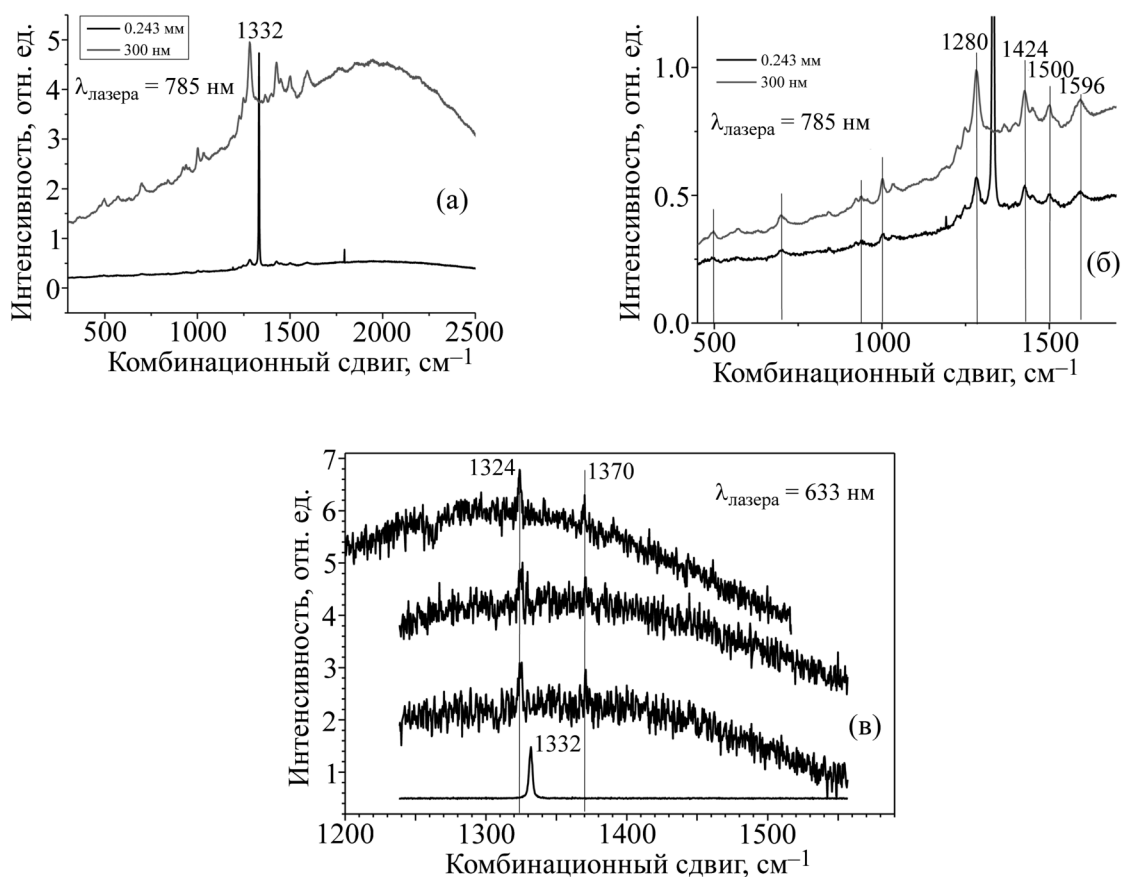


Рис. 3: Спектры комбинационного рассеяния в субмикронной алмазной мембране (толщина 300 нм, верхние графики на (а), (б)) в сравнении со спектром субмиллиметрового монокристалла алмаза, использовавшегося для формирования ультратонкой мембраны (толщина 0.243 мм, нижние графики на (а), (б)). На рисунке (в) верхние три спектра сняты в различных точках поверхности мембраны; линия первого стоксова сдвига ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует субмиллиметровому монокристаллу синтетического алмаза. На рис. 3(б) верхний спектр сдвинут для наглядности.

Как видно из приведенных спектров, снятых в геометрии обратного рассеяния, картина оптических центров остается принципиально неизменной как в исходном образце монокристалла алмаза, так и в мембране после ионной имплантации и отжига при высоких давлениях–температуре.

Характерный для алмаза комбинационный сдвиг за счет однофотонного рассеяния ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ) в ультратонкой алмазной мембране не наблюдается.

Линии в окрестностях 495 и 703  $\text{см}^{-1}$  связывают с постимплантационными дефектами в виде локальных сильно разупорядоченных областей в решетке алмаза.

Линии 1424 и 1500  $\text{см}^{-1}$  можно было бы приписать трансациетиленам, если бы наблюдалась обязательная для двойных C=C связей линия изгибных колебаний 1140  $\text{см}^{-1}$ . Возможно, это свидетельство наличия пяти- и семизвенных колец углерода в стратифицированных включениях графита [10]. Линия 1596  $\text{см}^{-1}$  соответствует сжатому графиту [4]. Линия 1280  $\text{см}^{-1}$  соответствует углеводородам [11]. Остальные линии характерны для графита с дефектами.

Для исследования окрестности линии 1332  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3(в)) был использован менее чувствительный прибор, но с более высоким разрешением в этой области. Комбинационное рассеяние в пленках возбуждалось излучением с длиной волны 633 нм He-Ne лазера через микроскоп Olympus HB2-УМА. Регистрация стоксовых спектров КР производилась в геометрии обратного рассеяния. Для этого использовался тройной КР-спектрограф T64000 фирмы Jobin Ivon с охлаждаемой жидким азотом CCD матрицей.

Выявлено смещение основной линии однофотонного возбуждения алмаза ( $\text{sp}^3$ -гибридизации) к частоте 1324  $\text{см}^{-1}$  вследствие растяжения решетки [4].

*Обсуждение результатов.* Изменение формы комбинационного спектра в ультратонких мембранах на основе синтетических алмазов в области линии однофотонного возбуждения позволяет говорить о существенных морфологических изменениях, которые претерпевает приповерхностная часть монокристалла алмаза при создании в нем заглубленного графитоподобного слоя в процессе последующего за имплантацией НРНТ отжига.

Это связано с присутствием остаточных дефектов, возникших на границе пленки с графитом на стадии отжига, а также внутренних напряжений, которые привели к деформациям кристаллической решетки, и, как следствие, изменению набора собственных колебательных состояний структуры.

Ранее углеродные структуры с комбинационными частотами 1324  $\text{см}^{-1}$  относили к одной из аллотропных модификаций углерода – лондсдейлиту [8]. Недавно было показано, что структура лондсдейлита есть не что иное, как сильно задвойникованный алмаз гранцентрированной кубической структуры [12]. Множественные и разнообразные дефекты упаковки в кубическом алмазе – в основном продольные двойники в направлении  $\{113\}$  и дефекты упаковки в направлении  $\{111\}$  – заметно увеличивают межплоскостные расстояния алмазной структуры.

В нашем случае такой результат связан с особенностями метода формирования алмазных субмикронных мембран, при котором в результате отжига в образце возникают множественные внутренние механические напряжения из-за остаточных дефектов, вызывающих деформации расширения [4].

*Заключение.* Для выяснения степени влияния дефектов на оптические свойства ультратонких алмазных мембран необходим дальнейший анализ спектров пропускания, отражения и поглощения образцов, полученных при различных условиях. Необходимость таких исследований также обусловлена ролью оптического пропускания в технологии рентгеновской литографии на основе алмазных пленок, поскольку именно высокая контрастность и прозрачность шаблонов определяет их качество [13].

Учитывая необходимость получения оптических элементов с широкой апертурой, высокими порогами разрушения и тепловой стабильностью, устранение этих дефектов является лучшей мотивацией к совершенствованию процесса формирования ультратонких монокристаллических алмазных пленок. В дальнейшем мембрану необходимо делать тоньше (плазменным или химическим травлением), чтобы удалить остаточные дефекты у поверхности и вблизи границы с графитом. Тем более, что технология на основе имплантации водорода позволяет задавать исходную толщину пленки 1 мкм и более.

При выполнении вышеуказанных условий чистые субмикронные алмазные пленки с известными оптическими характеристиками будут являться подходящими объектами для облучения мощными лазерными импульсами для эффективной генерации вынужденного комбинационного рассеяния света в антистоксовой области.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-60026 мол-а-дк и грантов Президиума СО РАН № 0022.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории спектроскопии НЦВО РАН и Роману Абрамовичу Хмельницкому за помощь в процессе подготовки работы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. A. Kaminskii, R. J. Hemley, J. Lai, et al., *Laser Phys. Lett.* **4**, 350 (2007).
- [2] Galina Nemova and Raman Kashyap, *J. Phys.: Conf. Ser.* **619**(1), 012037 (2015).
- [3] Yin-Chung Chen and Gaurav Bahl, *Optica* **2**(10), 893 (2015).
- [4] V. P. Popov, A. K. Gutakovskii, V. A. Antonov, et al., *Int. J. Nanotechnol.* **12**(3/4), 226 (2015).

- [5] V. P. Popov, V. A. Antonov, L. N. Safronov, et al., *AIP Conf. Proc.* **1496**, 261 (2012).
- [6] H. B. Chae, K. H. Park, D. J. Seong, et al., *Int. J. of Thermophys.* **17**(3), 695 (1996).
- [7] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, et al., *Diamond Relat. Mater.* **5**(6–8), 688 (1996).
- [8] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001), XVIII, p. 502; ISBN 978-3-540-66582-3.
- [9] Q. Liang, Y. F. Meng, C. S. Yan, et al., *J. of Superhard Mater.* **35**(4), 195 (2013).
- [10] N. A. Solopova, N. Dubrovinskaia, and L. Dubrovinsky, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 121909 (2013).
- [11] А. О. Кучерик, С. М. Аракелян, С. В. Гарнов и др., *Квант. электрон.* **46**(7), 627 (2016).
- [12] P. Németh, L. A. Garvie, T. Aoki, et al., *Nature Communications*, **5**, 5447 (2014).
- [13] Alan T. Collins, in *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Ed. by Ricardo S. Sussmann (John Wiley & Sons, Ltd., 2009), Chap. 7, p. 165.

Поступила в редакцию 16 декабря 2016 г.