

# Получение прямых и инвертированных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы

© В.Г. Ральченко<sup>1</sup>, Д.Н. Совык<sup>1</sup>, А.П. Большаков<sup>1</sup>, А.А. Хомич<sup>1</sup>, И.И. Власов<sup>1</sup>,  
Д.А. Курдюков<sup>2</sup>, В.Г. Голубев<sup>2</sup>, А.А. Захидов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт нанотехнологий, Техасский университет,  
Даллас, США

E-mail: sovyk@nsc.gpi.ru

Осаждением из СВЧ-плазмы в смесях метан–водород на основе пористой SiO<sub>2</sub> опаловой матрицы и ее кремниевой реплики получены образцы алмаза с трехмерной структурой инвертированного и прямого опалов соответственно с периодом 250–530 nm. Достигнута глубина заполнения пор Si темплата алмазом до 80 слоев опаловых шаров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 0-03-00943) и НОЦ ФАНИ (ГК 02.740.11.0108).

## 1. Введение

Пористые опаловые матрицы являются удобным темплатом для изготовления методом реплики — заполнением пустот другими материалами — трехмерно-упорядоченных полупроводников, металлов, полимеров со структурой инвертированного опала с периодом несколько сотен нанометров [1–7]. Углеродные реплики опала и композиты опал–углерод интересны в силу возможности синтеза температурно- и химически стабильных проводящих или диэлектрических структур для создания фотонных кристаллов, носителей катализаторов, полевых электронных эмиттеров, литиевых батарей, для получения новых композитов повторными репликациями (методом двойного инвертирования) [1,7]. Методом осаждения из газовой фазы или пропиткой полимерами синтезированы композиты и реплики с инверсной структурой опала из стеклоуглерода и алмаза [1,8], а также нанотрубок [9]. Алмазные опалоподобные матрицы привлекательны для оптических применений ввиду большого коэффициента преломления, высокой теплопроводности и исключительной химической стойкости. В настоящей работе методом осаждения из СВЧ-плазмы мы демонстрируем возможность изготовления двух типов опалоподобных пористых структур — инвертированного алмазного опала и прямого алмазного опала, состоящего из полых алмазных сфер. В качестве темплатов использован опал, состоящий из SiO<sub>2</sub>-шаров, и кремниевый инвертированный опал соответственно.

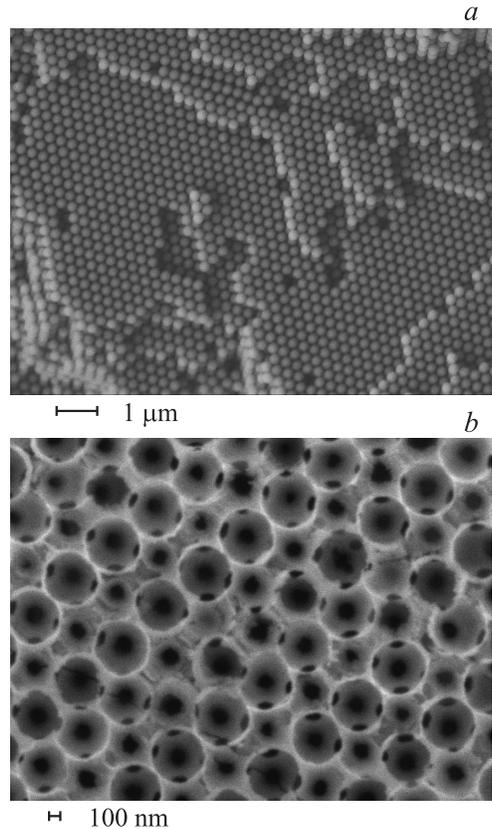
## 2. Приготовление образцов

Темплатами для алмазного инвертированного опала служили пластины опала толщиной 0.5–1.0 mm (рис. 1, *a*), выращенные, как описано в [1], из монодисперсных шаров аморфного SiO<sub>2</sub> диаметром

250–300 nm. Образцы прямого алмазного опала синтезировали методом двойного инвертирования. Сначала термическим разложением силана пустоты в опаловой матрице с диаметром SiO<sub>2</sub>-шаров 300–530 nm заполняли кремнием [2]; затем SiO<sub>2</sub> удаляли травлением в HF, формируя кремниевый инвертированный опал толщиной 350–670 μm (рис. 1, *b*). На втором этапе в порах темплата кремниевого инвертированного опала выращивали алмазную структуру с последующим вытравливанием Si в растворе HF + HNO<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>COOH.

Выращивание алмаза проводили из газовой фазы (CVD-процесс) в смеси CH<sub>4</sub>(2–4 vol.%)/H<sub>2</sub> в СВЧ-плазмохимическом реакторе УПСА-100 [10] при следующих параметрах: давление 70 Torr, расход газа 500 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, температура подложки 780–830 °C, СВЧ-мощность 2.4 kW на частоте 2.45 GHz, время осаждения до 20 h. Активированный в плазме газ, проникая в темплат, приводит к росту алмаза (в отличие от осаждения графитоподобного углерода) лишь при наличии в порах центров зарождения алмазной фазы. В качестве таких центров нуклеации предварительно в поры вводили („засевали“) наночастицы ультрадисперсного алмаза (УДА) с помощью обработки темплатов в ультразвуковой ванне в различных суспензиях: в деионизированной воде, ацетоне, изопропанол, этаноле, смеси диметилсульфоксида с этанолом (1:3 по объему). Концентрация УДА в жидкости составляла 1 mg/ml. Средний размер частиц в наиболее дисперсных суспензиях (УДА в воде или диметилсульфоксиде) по измерениям методом динамического рассеяния света составлял около 16 nm, что сделало возможным их введение через поры, диаметр которых был порядка 40 nm для SiO<sub>2</sub>-опалов и 100 nm для Si-инвертированных опалов.

После заращивания алмазом образцы анализировали методами спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния (КР) света на спектрометре LabRAM HR (Horiba) в конфокальном режиме при



**Рис. 1.** СЭМ-изображения шаблонов  $\text{SiO}_2$ -опала (а) и Si-инвертированного опала (b).

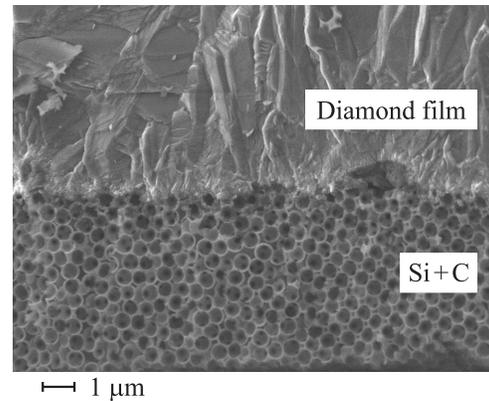
возбуждении КР на длине волны 488 nm, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

### 3. Результаты

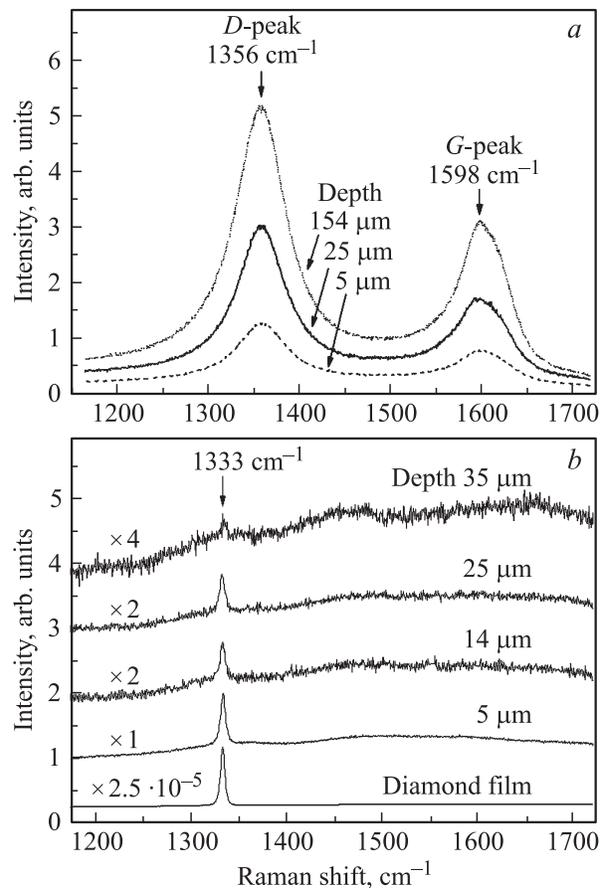
Глубина проникновения углерода в шаблонах  $\text{SiO}_2$  и Si достигала 300–500  $\mu\text{m}$ , причем на внешней стороне образцов всегда формировалась микрокристаллическая алмазная пленка толщиной до 30  $\mu\text{m}$  (рис. 2). Из-за усиленной на стенках пор рекомбинации радикалов создаются условия для осаждения в объеме шаблона не только алмаза, но и графита. По этой причине в спектрах КР на сколах композита  $\text{SiO}_2$ -C и Si-C, а также в углеродных репликах после удаления шаблона выявляется только присутствие аморфного углерода (a-C) и нанокристаллического графита, так как в видимой области спектра сечение КР для графита на два порядка выше, чем для алмаза. Избирательным травлением углерода на воздухе в условиях (590°C, 30 min), когда алмазная фаза еще стабильна, были получены алмазные структуры, в значительной мере очищенные от графитоподобной фазы.

На рис. 3 представлены спектры КР, измеренные на сколе прямого опала, полученного из шаблона Si инвертированного опала, на различном расстоянии (глу-

бине) от интерфейса алмазная пленка–прямой опал до и после травления углерода. До окисления в спектрах видны только две широкие полосы D ( $1356\text{ cm}^{-1}$ ) и G ( $1598\text{ cm}^{-1}$ ), отвечающие разупорядоченному графиту (рис. 3, a); после удаления графитоподобной фа-



**Рис. 2.** СЭМ-изображение скола композита Si-C с осажденной алмазной пленкой на внешней поверхности образца.



**Рис. 3.** Спектры КР, полученные для скола прямого опала на основе шаблона Si на различном расстоянии от интерфейса алмазная пленка–прямой опал до (а) и после (b) травления углерода на воздухе. На части b указаны коэффициенты, на которые домножали интенсивность исходных спектров КР.

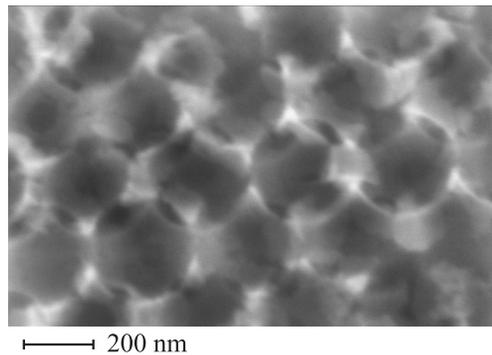


Рис. 4. СЭМ-изображение алмазного инвертированного опала.

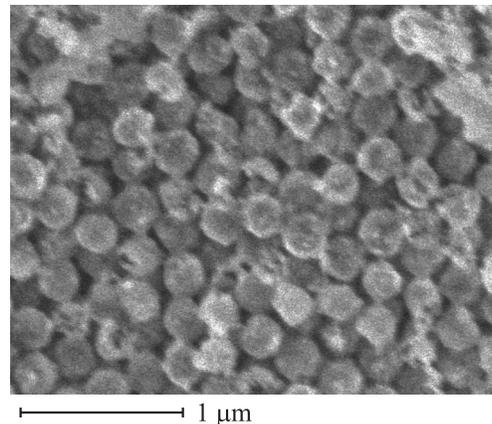


Рис. 5. СЭМ-изображение прямого алмазного опала, полученного методом двойного инвертирования.

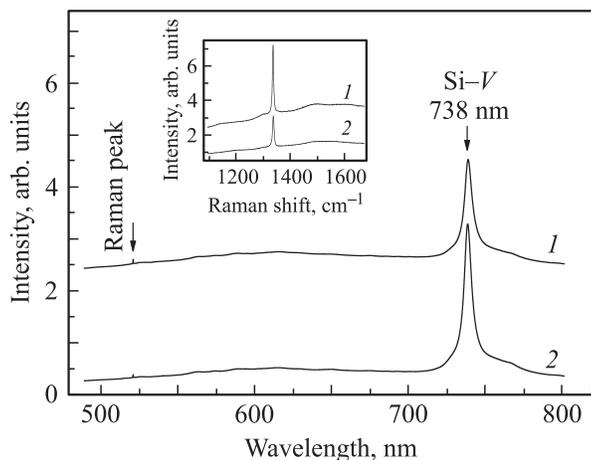


Рис. 6. Спектр ФЛ и КР (на вставке) прямого (1) и инвертированного (2) алмазных опалов.

зы остается единственный пик  $1333\text{ cm}^{-1}$ , характерный для алмаза (рис. 3, б). Максимальная глубина „пропитки“ алмазом опаловой  $\text{SiO}_2$ -матрицы составляла около 15 слоев сфер, а при осаждении в матрицу кремниевое инвертированного опала из-за большого диаметра пор — до 80 слоев ( $35\text{ }\mu\text{m}$ ).

Пример алмазного инвертированного опала представлен на рис. 4. В случае прямого алмазного опала его элементами являются полые внутри сферы-скорлупы. На рис. 5 представлен их вид (после удаления неалмазной фазы) со стороны самого глубокого ряда, в котором алмазные сферы наиболее тонки, неоднородны и дефектны. Причиной этого может быть как относительно низкое число зародышей наноалмаза, доставленных в глубину, так и дезактивация радикалов на стенках пор. Более совершенные сферы формируются ближе к внешней границе темплата.

В спектрах ФЛ алмазных прямого и инвертированного опалов (рис. 6) наблюдали сильную линию  $\lambda = 738\text{ nm}$  от примесного центра кремний–вакансия (Si–V).

Примесь Si попадает в плазму в результате травления водородом пористого темплата Si или  $\text{SiO}_2$ , а затем встраивается в узлы решетки растущего алмаза. Отметим, что люминесцентные свойства Si–V-центра в наноалмазе в последнее время привлекают внимание в связи с разработкой стабильных биомаркеров для применений в биомедицине [11]. Фотонно-кристаллические свойства прямых и инвертированных алмазных опалов и особенности ФЛ от Si–V-центра в алмазных фотонных кристаллах предполагается исследовать в будущем.

Авторы выражают благодарность В. Седову и А. Поповичу за помощь в приготовлении образцов, А. Руденко за анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе, О. Шендеровой за предоставление особо очищенного ультрадисперсного алмазного порошка.

## Список литературы

- [1] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. *Science* **282**, 897 (1998).
- [2] V.G. Golubev, J.L. Hutchison, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 1062 (2002).
- [3] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6212 (2009).
- [4] J.C. Lytle, A. Stein. *Ann. Rev. Nanoresearch* **1**, 1 (2006).
- [5] С.И. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.Ю. Буслаева, Г.Ю. Юрков. *Неорган. материалы* **44**, 918 (2008).
- [6] M.E. Kozlov, N.S. Murthy, I. Udod, I.I. Khayrullin, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov. *Appl. Phys. A* **86**, 421 (2007).
- [7] C. Lopez. *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).
- [8] K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S. Ergang, S.M. Oh, A. Stein. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 547 (2005).
- [9] A. Lan, Z. Iqbal, A. Aitouchen, M. Libera, H. Grebel. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 433 (2002).
- [10] В.Г. Ральченко, А.В. Савельев, А.Ф. Попович, И.И. Власов, С.В. Воронина, Е.Е. Ашкинази. *Микроэлектроника* **35**, 243 (2006).
- [11] I.I. Vlasov, A.S. Barnard, V.G. Ralchenko, O.I. Lebedev, M.V. Kanzyuba, A.V. Saveliev, V.I. Konov, E. Goovaerts. *Adv. Mater.* **21**, 808 (2009).