

также неравномерным, поскольку в первом приближении оно пропорционально квадрату скорости истечения. Поэтому смещение термоструйного аппарата вдоль поверхности подложки в процессе нанесения на нее покрытия автоматически вызовет наличие неравномерности в характеристиках сцепления частиц с подложкой, что в той или иной степени отразится на долговечности соединения.

На наш взгляд, использование представлений об исходной поврежденности материала соединения достаточно удобно и имеет вполне ясную физическую трактовку сравнительно с простым использованием вероятностных характеристик для оценки разброса получающихся в испытаниях результатов.

Литература

1. Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974. - 560с.
2. Холодарь Б.Г. Связь долговечности материала с уровнем его исходной поврежденности. Вестник БГТУ, серия "Строительство и архитектура", №1(37), 2006, стр.40-45; Брест, 2006.

УДК 546.26-162: 676.017, 535.42

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕПЛИК ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИКРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Ральченко В.Г., Совеык Д.Н., Хомич А.В.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук,
г. Москва, Россия*

Введение.

Преимущества алмаза как многофункционального материала, способного работать в экстремальных условиях (высокие температуры и уровни радиации, агрессивные среды), имеющего рекордные для своего класса характеристики (теплопроводность, скорость распространения звука, твердость, оптическую прозрачность - от ультрафиолета до дальнего ИК, высокие значения дрейфовой скорости носителей тока и напряжения поля электрического пробоя) в сочетании с прогрессом в области синтеза кристаллов алмаза привели к резкому расширению исследований в области физики, технологии и применений алмаза [1-2]. В последние годы достигнуты большие успехи в синтезе из газовой фазы толстых алмазных пленок, которые по своим свойствам не только не уступают лучшим природным алмазам, но могут и превосходить их [3]. Возможность использовать особо чистые реакционные газы позволяет выращивать CVD алмаз с содержанием примесей (в частности, $<10^{15}$ см⁻³ азота) меньше, чем в природных или синтетических (выращиваемых при высоких давлениях) алмазах. По этой причине всерьез рассматривается идея именно CVD алмаз принять за эталон алмаза с физической точки зрения.

Особый интерес представляют рекордные механические свойства алмаза. Это в первую очередь, исключительная твердость (80-105 ГПа), стойкость к абразивному износу и истиранию, самый высокий (по сравнению с другими известными материалами) модуль упругости и самый низкий коэффициент сжатия. Немаловажно, что алмаз сохраняет эти качества и при высоких температурах. Так, пластичность кристаллов алмаза при механическом сдвиге наблюдается лишь при температурах порядка 1700°С, а твердость алмаза при 1100°С выше, чем твердость сапфира и карбида вольфрама при комнатной температуре [4], что актуально при использовании алмаза как материала для режущего инструмента.

Несмотря на определенные успехи, достигнутые при использовании лазерной обработки [5] алмаза (резка, полировка, сверление), именно высокая твердость и химическая стойкость алмаза существенным образом затрудняют процессы его формовки и механической обработки. Другой путь решения данной проблемы - осаждение алмаза из газовой фазы в готовую форму на кремниевой подложке, которая удаляется после получения плёнки, что минимизирует последующую обработку. Метод готовых форм или реплики позволяет получать алмазные изделия, имеющие поверхность заданной формы [6], при этом необходимое условие для получения точной реплики - высокая плотность нуклеации (центров образования зародышей) алмаза на поверхности кремния [7].

В настоящей работе продемонстрировано применение метода реплики для выращивания игл и кантилеверов из поликристаллического CVD алмаза для сканирующей силовой микроскопии, а также для получения антиотражающих структур алмазной оптики для ИК диапазона спектра.

Экспериментальная часть

Перед осаждением алмазной плёнки на кремниевой пластине (100) была проведена фотолитография с позитивным фоторезистом: подложка была избирательно покрыта оксидным слоем толщиной менее 1 мкм. В окнах на Si размером 100×100 мкм (для кантилеверов) и 3×3 мкм или 10×10 мкм (для антиотражающей поверхности) были анизотропно протравлены обратные пирамиды, угол травления соответствует наклону наиболее медленно травящихся граней (111). Травление проходило в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот, слой SiO₂ снимался в 20% - растворе KOH. После этого подложка подвергалась «засеву» в ультразвуковой ванне в суспензии алмазного порошка номинальным размером ~ 5 нм в этаноле, при этом частицы наноалмаза равномерно и плотно распределялись по всей структурированной поверхности, обеспечивая высокую плотность зародышей (порядка 10¹⁰ см⁻²).

Осаждение алмазных плёнок проводилось в СВЧ-разряде (СВЧ мощность до 5,0 кВт; рабочая частота - 2,45 ГГц) [8]. Давление в камере в процессе роста P_{газ} = 75-90 мм рт ст; в газовой смеси CH₄/H₂ при содержании метана от 2,5 до 3,0 объемных %. Температура подложки контролировалась оптическим пирометром и составляла 710-820°С. Скорость роста плёнки ~ 1,5-2,5 мкм/ч. После осаждения ростовая сторона алмазной пленки механически полировалась до средней шероховатости поверхности R_a около 10 нм. Кремниевая подложка удалялась методом химического травления в смеси HF+HNO₃, в результате получены свободные алмазные плёнки (мембраны, пластины) толщиной 80 - 200 мкм. Размер алмазного зерна составлял около 20-50 мкм с ростовой стороны и 0,1-1,0 мкм со стороны подложки, что свидетельствует о высокой плотности нуклеации.

Фазовый анализ алмазных пленок проводился по спектрам комбинационного рассеяния света на спектрометре «Jobin Yvon S-3000». Рассеяние возбуждалось лучом аргонового ионного лазера (длина волны λ=514,5 нм) при фокусировке в пятно диаметром несколько мкм. Образец подвергался анализу с обеих сторон. Как для крупнозернистой ростовой, так и для соприкасавшейся с кремниевой подложкой мелкозернистой, были получены сходные спектры с узкой (около 3-4 см⁻¹) линией, сдвинутой по частоте от возбуждающего излучения на 1332 см⁻¹, что характерно для атомной решетки алмаза. Присутствие других фаз (графита или аморфного углерода) в пленке не обнаружено.

Для приотворения кантилеверов алмазная пленка разрезалась по заданному контуру при помощи импульсно-периодического лазера на парах меди (длина волны лазерного излучения λ=510 нм) или твердотельного лазера Nd:YAG (λ=1,06 мкм). Графитизация при поверхностного слоя торцов устранялась отжигом на воздухе при 580-600°С.

Испытания кантилеверов

В настоящее время для нанометровой деформации материалов и изучения механических свойств тонких плёнок и волокон, нанофазных и композиционных материалов в субмикронных размерах используют специальные тестеры твёрдости, способные продавливать материал. Обычно для склерометрических измерений и гравировки в микро- и наномасштабах применяется сканирующая силовая микроскопия (Scanning Force Microscopy), а наиболее подходящим материалом для зонда (т.е. кантилевера и иглы) является алмаз – материал, обладающий максимальными твёрдостью и износостойкостью.

Кантилеверы с алмазной иглой, полученные методом реплики, прошли рабочие испытания на сканирующем силовом микроскопе (ССМ) "Наноскан" в Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Троицк. Шаг сканирования составлял до 1 нм при максимальном окне сканирования 15x15 мкм или до 0,1 нм при окне 5x5 мкм. Конструкция зонда позволяла развивать усилие свыше 10 г при продавливании поверхности [9].

Внешний вид кантилевера с алмазной иглой показан на рис. 1. Габаритные размеры всей платформы – 2000x2000x100 мкм, в основании пирамидальной иглы квадрат 100x100 мкм, высота пирамиды ~ 70 мкм. Форму острия иглы тестировали с помощью калиброванных Si кантилеверов с радиусом закругления кремниевых игл – менее 10 нм и погрешностью измерений – 10%. Радиус закругления алмазных игл составил в среднем 50 ± 5 нм.

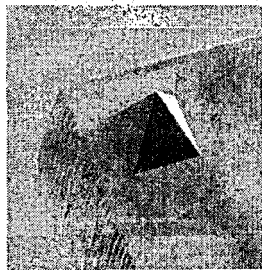


Рис. 1. Алмазная игла на конце кантилевера интегрированного кантилевера

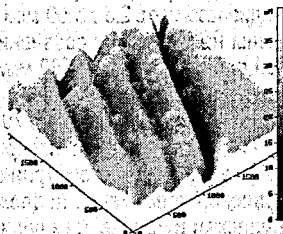


Рис. 2. Гравировка алмазной иглой на кремнии

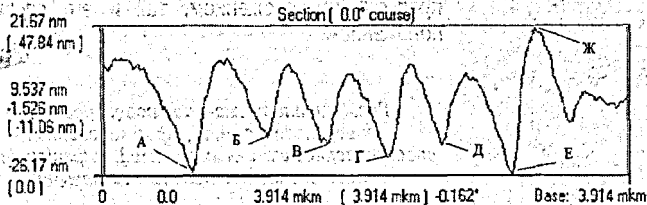


Рис. 3. Профиль канавок на кремнии, проведённых алмазной иглой (СЗМ "Nanoscan")

Алмазной иглой были созданы массивы микроканалов на поверхности Si (рис.2). После продавливания каналов микроскоп "Наноскан" был переключён в полуконтактный режим для получения изображения нанесённого рельефа, которое было снято (без его разрушения) при помощи того же алмазного кантилевера. Профиль поверхности в сечении перпендикулярно каналам приведён на рис.3. Период решётки составляет 400+500 нм, ширина каналов и расстояние между ними примерно равны – по 200+250 нм. Глубина каналов колеблется от 45 до 15 нм, что, вероятно, обусловлено недостаточно точным позиционированием кремниевой пластины в горизонтальной плоскости в ходе гравировки.

Наногравировка возможна и на существенно более твердых материалах: Так, на сапфире – материале с твёрдостью 9 по Виккерсу, были сформированы канавки шириной 500 нм и глубиной около 8 нм.

Антиотражающие структуры алмазной оптики

Благодаря оптической прозрачности (коэффициент поглощения на длине волны 10.6 мкм на уровне $0,05 \text{ см}^{-1}$) и превосходным механическим качествам алмаз находит применение в ИК оптике, работающей в экстремальных условиях. Однако из-за высокого коэффициента преломления ($n=2.375$) около 29% светового потока теряется на френелевском отражении. И если внутренняя поверхность алмазных окон может быть просветлена стандартными (гораздо более мягкими) оптическими покрытиями, то их использование на внешней поверхности неэффективно. Другим подходом является формирование антиотражающих алмазных покрытий методом реплик [10]. Формирование на поверхности алмаза периодических структур из колонн, игл или пирамид (рис.4) с периодом меньше длины волны света, равноценно созданию слоя с эффективным показателем преломления меньше, чем у алмаза, который и играет роль просветляющего покрытия. Пирамиды с длинами основания $a=3 \text{ мкм}$ и $a=9 \text{ мкм}$ с расстоянием между вершинами соседних пирамид $c=4.5 \text{ мкм}$ и $c=12 \text{ мкм}$, соответственно, были приготовлены методом реплик по тому же алгоритму, что и одиночные пирамиды для кантилеверов. Вторая (ростовая) поверхность алмазных пластин была механически полирована, но не покрывалась соответствующими просветляющими покрытиями. Спектры ИК пропускания, измеренные в диапазоне от 2.5 до 50 мкм на двухлучевом спектрофотометре "Specord M80", представлены на рис.5. Для сравнения на том же рисунке приведен спектр пропускания алмазной пленки толщиной 160 мкм. Полосы поглощения в диапазоне от 3 до 6 мкм соответствуют собственному трех- и двухфононному поглощению в алмазе. Пропускание в области $\lambda=10.6 \text{ мкм}$ возросло с 70% до 78%. Максимальное теоретическое значение просветления (17%) одной из поверхностей алмаза достигнуто не было из-за неоптимальной формы рельефа (геометрия алмазных пирамид определялась химией анизотропного травления кремниевой подложки). Выбором других механизмов травления кремниевой подложки и изменением периода и соотношения геометрических размеров периодических структур в принципе можно управлять как абсолютным значением максимума в спектрах ИК пропускания, так и его спектральным положением.

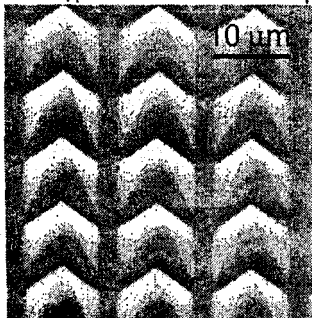


Рис.4. Антиотражающая поверхность на поверхности алмаза, сформированная совокупностью алмазных пирамид, выращенных на анизотропно протравленном кремнии

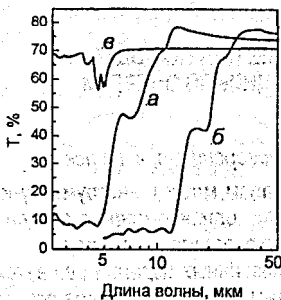


Рис.5. Спектры ИК пропускания антиотражающей алмазной поверхности с расстоянием между вершинами соседних пирамид $s=4.5$ мкм (спектр а) и $s=12$ мкм (спектр б).

Для сравнения показано пропускание полированной с обеих сторон алмазной CVD пластины толщиной 160 мкм (спектр в).

Заключение

В работе представлена технология выращивания из газовой фазы изделий из алмаза с использованием метода реплики. Изготовлены «монокристалльные» алмазные кантилеверы с иглами в виде пирамид с основанием 100 мкм и радиусом закругления около 50 нм, пригодные для исследования механических свойств (твердости, износостойкости) поверхности в наномасштабах. С использованием алмазных игл в сканирующем силовом микроскопе продемонстрирована возможность формирования регулярных канавок субмикронного масштаба шириной ~200÷500 нм и глубиной ~8÷30 нм на поверхности кремния и сапфира. Продемонстрирован просветляющий эффект в ИК области спектра при формировании массивов периодических алмазных пирамид.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант: № 06-02-39031.

Литература

1. Prelas M., Popovici G., Bigelow L. (Eds) Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films. -New York: Marcel Dekker, 1997.-2132p.
2. Dischler B., Wild C. (Eds) Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications. -Berlin: Springer, 1998. - 384p.
3. Coe S.E., Sussmann R.S. Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond// Diamond Relat. Mater. - 2000. - v. 9 - P.1726-1729.
4. Квасков В.Б. Природные алмазы России. - Москва: Полярон, 1997.-303с.
5. Ralchenko V.G. and Pimenov S.M. Laser Processing of Diamond films// Diamond Films and Techn. - 1977.-V.7 - P.15-40.
6. Ralchenko V. Nano- and microstructural features in CVD diamond growth // Nanostructured Carbon for Advanced Applications/ G. Benedek, P. Milani and V.G. Ralchenko. (Eds). - Dordrecht:Kluwer, 2001, P.27-52.
7. Ralchenko V., Saveliev A., Voronina S. et al. Nanodiamond seeding for nucleation and growth of CVD diamond films // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond / D.M. Gruen (Ed) - Berlin: Springer, 2005, P.109-124.
8. Ralchenko V.G., Smolin A.A., Konov V.I., et al. Large-area diamond deposition by microwave plasma//Diamond and Related Materials - 1997.-V.6 -P.417-421; Ральченко В.Г., Савельев А.В., Попович А.Ф., и др. Двухслойные теплопроводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия // Микроэлектроника - 2006.- Т.35 - С.243-248.
9. Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al. Nano-Sclerometry Measurements of Superhard Materials and Diamond Hardness Using Scanning Force Microscope with the Ultrahard Tip // Appl. Phys. Lett. - 1998. - V.73 - P.1943-1945.
10. Ralchenko V., Khomich A., Butvina L., et al. CVD diamond optics with moth-eye antireflective surface structures produced by molding technique // New Diamond and Frontier Carbon Technology - 2000.- V.10, P.109-119.