

**Проект РФФ № 21-12-00403 «Алмазные фотонные кристаллы:  
плазмохимический синтез, структура, оптические свойства»  
Итоговый отчет (2023)**

Проект нацелен на исследование и разработку метода синтеза фотонных кристаллов (ФК) с высоким диэлектрическим контрастом на основе упорядоченных 3-х мерных алмазных опалоподобных структур, и исследование их оптических свойств. Достоинство алмаза как среды для ФК является высоким показателем преломления, широкое окно прозрачности, а также отличные механические и теплопроводные свойства. В проекте впервые созданы ФК из монокристалльного алмаза методом осаждения из газовой фазы. Решение задачи основано на нанесении счетного числа опаловых монослоев (плотноупакованных сфер SiO<sub>2</sub>) на алмазную подложку с последующим проращиванием алмаза сквозь поры и формированием упорядоченного композита алмаз-SiO<sub>2</sub>, химическом удалении матрицы SiO<sub>2</sub> для получения инвертированного алмазного опала.

Исследования были сконцентрированы на следующих направлениях:

(а) Химический синтез сферических частиц SiO<sub>2</sub>, разработка метода нанесения опаловых слоев на подложки алмаза, а также, как альтернатива, выращивание объемных опалов; (б) получение структур алмаз-SiO<sub>2</sub> опал и алмазных инвертированных опалов осаждением алмаза в СВЧ плазме на пористые темплаты; (в) легирование таких структур германием и кремнием для создания центров окраски германий-вакансия и кремний-вакансия; г) экспериментальное изучение опаловых структур, в том числе оптическими методами; д) моделирование оптических спектров синтезированных образцов; в) изучение эффектов лазерного воздействия на алмазные ФК. Получены следующие основные результаты.

1. Приготовлены коллоиды со сферами SiO<sub>2</sub> нескольких типоразмеров, в диапазоне 220 – 1500 нм. Исходным материалом для создания опаловых темплатов являлись суспензии монодисперсных сфер SiO<sub>2</sub>, синтезированные комбинацией гомогенного («Штобер-процесс») и гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). Получены суспензии с заданным размером сфер с отклонением от среднего диаметра менее 2%.

2. Для эпитаксиального наращивания алмазных слоев из газовой фазы изготовлены полированные (шероховатость поверхности Ra менее 3 нм) монокристалльные подложки из синтетических алмазов с ориентацией (100) и (111). Подложки из CVD алмаза выращивали в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 в смесях H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

3. Разработан метод нанесения нескольких слоев сфер SiO<sub>2</sub> со структурой опала на гидрофилизированные подложки монокристалльного алмаза в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), позволяющий значительно увеличить размеров малодефектных областей опаловых слоев (доменов), применяя звуковое возбуждение суспензии со сферами SiO<sub>2</sub> в процессе осаждения опаловых слоев на вертикально движущуюся подложку (Рис. 1). Обнаружено, что в узком диапазоне частоты и мощности происходит значительное подавление образования дефектов и трещин в пленке.

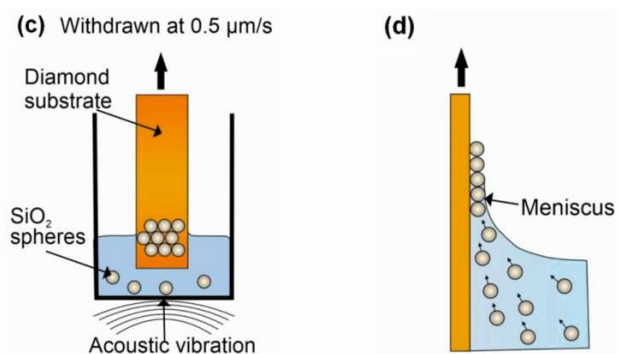


Рис. 1. Схема процесса осаждения опалового слоя из водной суспензии сфер SiO<sub>2</sub> на вертикальную подложку алмаза. Подложка движется вверх с постоянной скоростью 0,5 мкм/с. Сосуд с суспензией поставлен на громкоговоритель с регулируемой частотой и звуковой мощностью.

Измеренный спектр от одного из образцов тонко-пленочного опала (6 монослоев сфер, диаметр 245 нм) и рассчитанный строгим Фурье-модальным методом спектр для идеальной сфер SiO<sub>2</sub>, оказались в согласии, что касается положения пиков (Рис. 2), это подтверждает достаточно хорошее упорядочение опалового слоя.

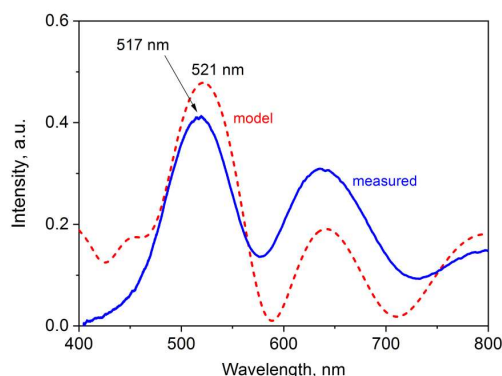


Рис. 2. Измеренный спектр (сплошная линия) и рассчитанный Фурье-модальным методом спектр (пунктир) для образца тонко-пленочного опала (6 монослоев сфер SiO<sub>2</sub>, диаметр 245 нм). Угол падения света  $\theta = 15^\circ$ .

4. Исследован процесс эпитаксиального проращивания алмаза сквозь пористые слои опала (темплата) в СВЧ-плазмохимическом реакторе в смесях CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> при давлениях до 80 Торр. Прослежено, как алмаз заполняет всю пористую матрицу и формирует композит алмаз-SiO<sub>2</sub>. Выявлена проблема повреждения опалового темплата под воздействием атомного водорода плазмы. В этой связи получены проведены эксперименты и получены данные о кинетике травления диоксида кремния SiO<sub>2</sub> в плазме H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> при различных температурах (790 – 1300°C). Показано, что уже при малых добавках O<sub>2</sub> в газ травление резко тормозится (в 100 раз при 2,6%O<sub>2</sub>). Продемонстрировано, что оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы позволяет регистрировать некоторые продукты травления (атомы Si) и качественно судить о кинетике реакции.

5. Определены новые режимы осаждения алмаза на опаловые темплаты в СВЧ плазме в смесях метан-водород с контролируруемыми добавками кислорода, позволившие сохранять структуру опаловой матрицы (размеры и форму сфер) в условиях плазменного воздействия. Измерены зависимости скорости роста алмаза от концентрации O<sub>2</sub> в смесях O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Синтезированы однослойные и многослойные композиты алмаз-опал путем эпитаксиального роста алмаза на темплатах с числом монослоев N сфер SiO<sub>2</sub> от N=1 до N = 20-30 (Рис. 3). Спектры

комбинационного рассеяния (КР) удостоверили присутствие хорошо кристаллизованного алмаза. С помощью рентгеноструктурного анализа доказано, что эпитаксиальная алмазная пленка, прорастающая от подложки сквозь пористый темплат опала  $\text{SiO}_2$ , является монокристалльной. Измерены спектры отражения композитов, демонстрирующие наличие Брэгговского пика. Также получены образцы композитов алмаз-опал и алмазных ИО на подложках из поликристаллического алмаза (такие подложки могут иметь очень большие размеры), исследованы их структура и оптические свойства. Установлено, что создание качественного ФК, заглубленного в микрокристаллический алмаз, затруднительно, из-за сильной шероховатой поверхности в этом случае.

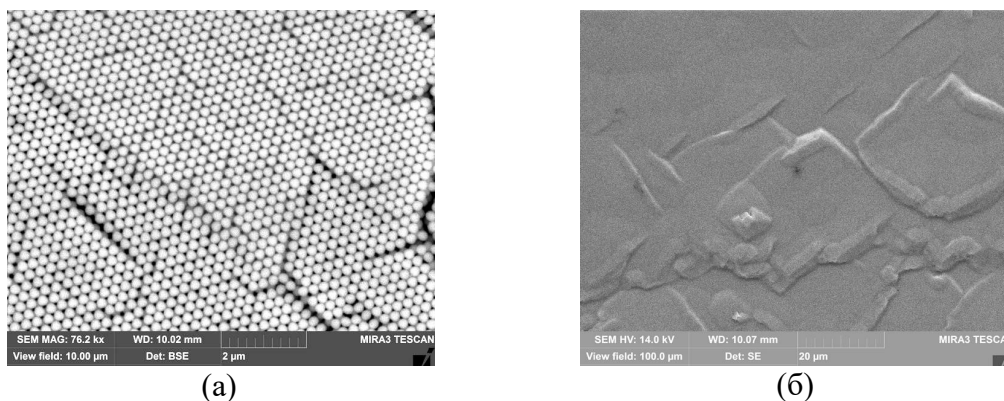


Рис. 3. Изображения РЭМ поверхности до (а) и после (б) заращивания алмазом в смеси  $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2$ .

6. Путем селективного химического удаления из композита алмаз-опал связанных в единую сеть сфер  $\text{SiO}_2$  получены слои инвертированного опала (ИО) в монокристалльном алмазе двух типов: с открытой пористостью и закрытой пористостью. С применением аналитических методов РЭМ, АСМ, спектроскопии КР и фотолюминесценции (ФЛ) получены экспериментальные данные о структуре и дефектах и примесях в алмазных композитах и ИО. По спектрам ФЛ зарегистрировано автолегирование алмаза кремнием.

7. Фурье-модальным методом в форме матрицы рассеяния проведено моделирование спектров отражения опала и алмазного ИО при изменении числа монослоев сфер от  $N=1$  до  $N=10$  и диаметре сфер 220 нм, 240 нм и 600 нм. Определены положения Брэгговского пика для каждого варианта ФК, ширина и его амплитуда с увеличением  $N$ . Показано, что для идеального алмазного ИО уже для числа монослоев  $N=4-5$  вид амплитуда отражения достигает 95%.

8. Исследованы эффекты воздействия импульсного лазерного облучения на композиты алмаз-опал, выращенные методом эпитаксии. Эксперименты по лазерной абляции проведены при облучении наносекундными импульсами эксимерного лазера  $\text{KrF}$  (20 нс, длина волны 248 нм) и фемтосекундными импульсами ближнего ИК диапазона ( $\tau = 330$  фс,  $\lambda = 1030$  нм) (Рис. 4). Определены пороговые значения плотности энергии, приводящие к разрушению образцов:  $E_{\text{пор}} = 0,8 - 1,5$  Дж/см<sup>2</sup> и  $E_{\text{пор}} = 35$  Дж/см<sup>2</sup> для нано- и фемтосекундных импульсов, соответственно. Показано, что формирование лазерного кратера на поверхности при облучении фемтосекундными импульсами происходит по взрывному (в глубине) механизму разрушения, за счет поглощения энергии импульса в заглубленной области расположения опалой матрицы, что и ограничивает лазерную стойкость ФЛ из алмазного композита.

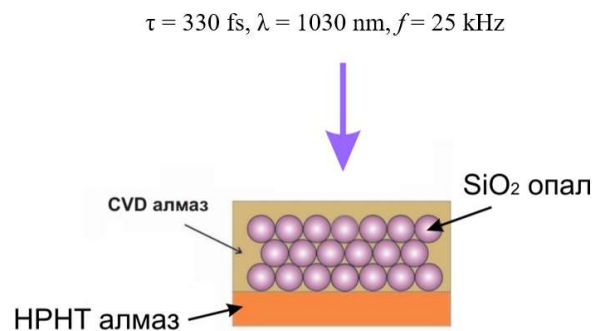


Рис. 4. Схема облучения алмазных образцов фемтосекундными лазерными импульсами.

9. Синтезированы легированные германием алмазные композиты и ИО с центрами окраски GeV (602 нм) в эпитаксиальной алмазной матрице. Установлены оптимальные режимы легирования в плазме в смесях метан-герман-водород. Показано, что эффективность формирования центра GeV в алмазе с ориентацией (111) на два порядка выше, чем с ориентацией (100). Получены и проанализированы спектры фотолюминесценции легированных германием слоев алмазных фотонных кристаллов, установлен факт формирования в них центров GeV (Рис. 5).

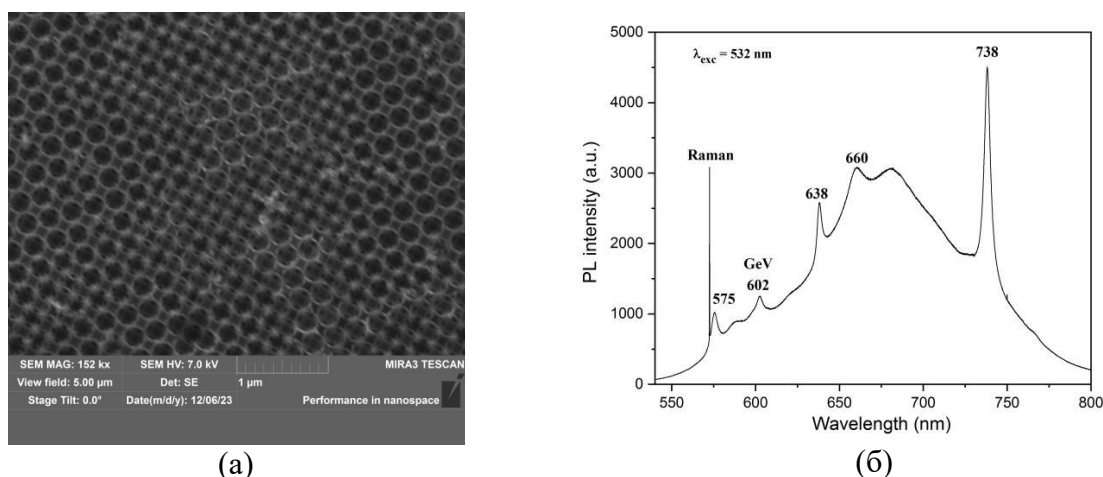


Рис. 5. (а) РЭМ изображение инвертированного опала (5 монослоев) из эпитаксиального легированного германием алмаза, полученного на темплате опала с диаметром сфер 245 нм. (б) Спектр ФЛ легированного германием инвертированного алмазного опала. Наблюдается линия центра GeV на 602,4 нм. Полосы на 575 и 638 нм принадлежат нейтральному и отрицательно заряженному центрам NV, полоса на 738 нм центру SiV. Пик на 660 нм – вибронная полоса центра с бесфонной линией на 638 нм. Возбуждение на длине волны 532 нм.

10. Сформированы темплаты объёмного опала в виде пластин толщиной до 1 мм методом седиментации сферических частиц кремнезёма диаметром 235 и 310 нм. После введения центров зародышеобразования алмаза (наночастиц ультрадисперсного алмаза размером порядка 10 нм) и синтеза алмаза в плазме  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$  получены образцы инвертированного опала, измерены их спектры отражения, зарегистрированы Брэгговские пики. Отмечено значительное уширение пика отражения для ИО, связанное с градиентным строением ФЛ по глубине.

11. Синтезированы образцы опаловых структур, состоящие из тонкостенных (толщина порядка 10 нм) алмазных сфер (shells). Метод основан на повторной реплике опалового темплате: сначала создан инвертированный опал из кремния, внутри которой затем осаждается алмаз, с последующим удалением кремниевого каркаса (Рис. 6).

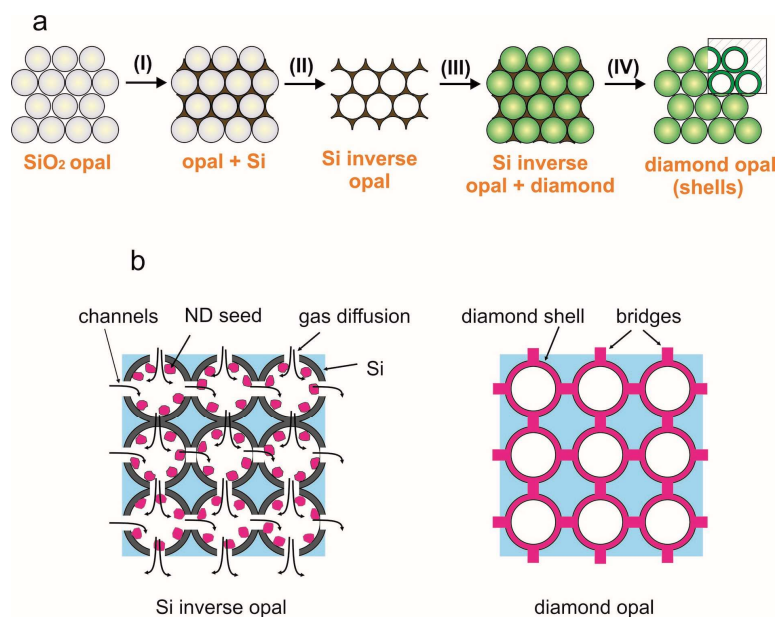


Рис. 6. (а) Схема двойной реплики для синтеза опала из алмазных сфер. (I) осаждение a-Si из силана в порах опала SiO<sub>2</sub>. (II) удаление сфер SiO<sub>2</sub>. (III) осаждения алмаза в порах инвертированного опала из кремния. (IV) химическое удаление кремниевой компоненты композита. (б) Схема, поясняющая причину самоограничения толщины алмазной пленки в полостях кремниевого ИО: проток радикалов из плазмы метан-водород прекращается, как только каналы между полостями блокируются растущим CVD-алмазом.

С использованием РЭМ и спектроскопии КР выявлена градиентная по глубине структура алмазного опала с диаметром сфер 265 нм. Измерены спектры отражения четырех типов периодических структур, возникающих в процессе приготовления ФК повторной репликой: опала SiO<sub>2</sub>, композита ИО опал-кремний, инвертированного опала Si, и опала из алмазных сфер (Рис. 7). В спектрах отражения для каждой структуры обнаружен Брэгговский пик, его положение описано в терминах эффективной диэлектрической проницаемости. Измерены угловые зависимости спектров отражения ФЛ из полых сфер, проведено моделирование их Фурье-модальным методом и найдено удовлетворительное соответствие с экспериментом. Благодаря низкой эффективной плотности опала из оболочек (алмаз заполняет только 16% объема) максимум в спектре отражения достигается в видимом диапазоне, несмотря на высокий показатель преломления алмаза.

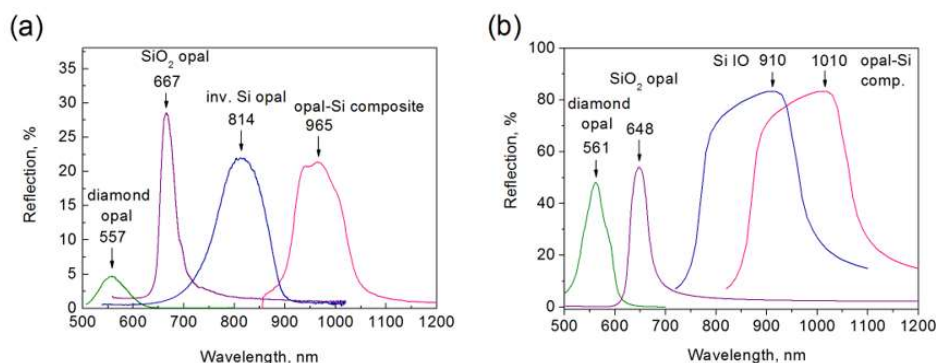


Рис. 7. (а) Измеренные спектры отражения четырех типов периодических структур, изображенных на схеме Рис. 5: опала SiO<sub>2</sub> ( $D = 300$  нм), композита ИО опал-кремний, инвертированного опала Si ( $D = 280$  нм), и опала из алмазных сфер ( $D = 265$  нм). Угол падения света  $\theta = 11^\circ$ . (б) Спектры отражения, рассчитанные методом Фурье в форме матрицы рассеяния.

Основные результаты работы по проекту опубликованы в следующих статьях:

1. Dmitry Sovyk, Victor Ralchenko, Dmitry Kurdyukov, Sergey Grudinkin, Valery Golubev, Sergey Savin, Vitaly Mityukhlyaev, Valery Kazakov, Sergey Dyakov, Sergey Tikhodeev, Three-dimensional opal-like photonic crystals made of diamond shells by chemical vapor deposition, *Optical Materials*, (2024), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114702>
2. В. М. Масалов, Н. С. Сухина, Д.Н. СОВЫК, В. Г.Ральченко, Г. А. Емельченко, Кинетические закономерности синтеза наночастиц диоксида кремния при гетерогенном гидролизе тетраэтоксисилана с использованием L-аргинина в качестве катализатора, *Коллоидный журнал*, №2, 2024.
3. Yurov V.Yu., Bolshakov A.P., Fedorova I.A., Popovich A.F., Zyablyuk K.N., Altakhov A.S., Sovyk D.N., Pivovarov P.A., Volkov P.V., Ralchenko V.G., Control of silicon dioxide etching rate in hydrogen microwave plasma by addition of oxygen. // *Applied Surface Sciences*. – 2023. – Vol. 612. – P. 155834. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155834
4. СОВЫК Д.Н., ОДИНЦОВ К.А., БОЛЬШАКОВ А.П., ДЬЯКОВ С.А., САВИН С.С., ФЕДОРОВА И.А., ЮРОВ В.Ю., МАСАЛОВ В.М., РАЛЬЧЕНКО В.Г., КОНОВ В.И., Синтез композитов алмаз-SiO<sub>2</sub> со свойствами фотонных кристаллов видимого диапазона, *Доклады Российской Академии Наук. Физика и технические науки*, 2023, том 512, с. 36–39. DOI: 10.31857/S2686740023050127
5. V. Yurov, A. Bolshakov, V. Ralchenko, I. Fedorova, A. Martyanov, P. Pivovarov, V. Artemov, A. Khomich, R. Khmelnskiy, K. Boldyrev, *In situ* doping of epitaxial diamond with germanium by microwave plasma CVD in GeH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures with optical emission spectroscopy monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25, 26623–26631, DOI: 10.1039/D3CP03967F
6. V.Yu. Yurov, A.P. Bolshakov, A.S. Altakhov, I.A. Fedorova, E.V. Zavedeev, A.F. Popovich, V.G. Ralchenko, Hydrogen microwave plasma etching of silicon dioxide at high temperatures with *in situ* low-coherence interferometry control, *Vacuum*, 199 (2022) 110939, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110939>