

**Для цитирования:**

Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Создание развитой поверхности синтетических монокристаллов алмаза для повышения удельной мощности бета-вольтаических источников питания на их основе. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 86–91.

**For citation:**

Golovanov A.V., Bormashov V.S., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. Fabrication of well-developed surface of synthetic diamond single crystals for increasing in specific power of betavoltaic power supplies on their base. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 86–91.

УДК 533.924, 544.558, 621.384.2

**А.В. Голованов, В.С. Бормашов, А.П. Волков, С.А. Тарелкин, С.Г. Буга, В.Д. Бланк**

Антон Владимирович Голованов (✉), Сергей Геннадьевич Буга

Кафедра физика и химия наноструктур, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu (✉), buga@tisnum.ru

Виталий Сергеевич Бормашов, Александр Павлович Волков

Центр коллективного пользования, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: bormashov@gmail.com, volkov@tisnum.ru

Сергей Александрович Тарелкин

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

Центр коллективного пользования, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Владимир Давыдович Бланк

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

Кафедра физика и химия наноструктур, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

**СОЗДАНИЕ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ  
ПИТАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Исследован процесс реактивного ионного травления синтетического монокристалла алмаза с использованием толстых контактных защитных масок из оксида и нитрида алюминия с целью увеличения площади поверхности алмаза. Определены селективности оксида и нитрида алюминия к травлению. Разработана методика формирования на поверхности алмаза рельефных структур – гребенок высотой более 2 мкм, периодом 5 мкм, крутизной стенок 45°, увеличивающих площадь поверхности алмазных пластин в 1,3 раза.*

**Ключевые слова:** синтетический алмаз, анизотропное травление, реактивное ионное травление

**A.V. Golovanov, V.S. Bormashov, A.P. Volkov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, V.D. Blank**

Anton V. Golovanov (✉), Sergey G. Buga

Department of Physics and Chemistry of Nano-Structures, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudnyy, 141701, Russia

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Russia

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu (✉), buga@tisnum.ru

Vitaliy S. Bormashov, Alexander P. Volkov

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7a Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia Shared-use Equipment Center, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141701, Russia

E-mail: bormashov@gmail.com, volkov@tisnum.ru

Sergey A. Tarelkin

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7a Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia

Shared-use Equipment Center, Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141701, Russia

National University of Science and Technology (MISiS), Leninskiy prosp., 4, Moscow, 119991, Russia

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Vladimir D. Blank

Department of Structural Research, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia

Physics and Chemistry of Nanostructures Chair, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, 141701, Russia

## **FABRICATION OF WELL-DEVELOPED SURFACE OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS FOR INCREASING IN SPECIFIC POWER OF BETA-VOLTAIC POWER SUPPLIES ON THEIR BASE**

*The process of the reactive ion etching of synthetic monocrystalline diamond with thick aluminum oxide and aluminum nitride protective masks for increasing the surface of diamond was studied. The etching selectivity of aluminum oxide and aluminum nitride were determined. The relief structures in a shape of ribs with more than 2  $\mu\text{m}$  height, 5  $\mu\text{m}$  period and 45° profile slope were fabricated on diamond surface. These structures increase the effective surface area 1.3 times.*

**Key words:** synthetic diamond, anisotropic etching, reactive ion etching

### **ВВЕДЕНИЕ**

В электронике, космической, медицинской и других отраслях требуются компактные, легкие полностью автономные источники электрического питания, действующие в течение 5-10 и более лет. К таким источникам относятся полупроводниковые преобразователи ионизирующего излучения радиоактивных изотопов в электрическую энергию. По механизму работы прямой преобразова-

тель энергии ионизирующего излучения в электрическую похож на фотоэлемент: высокоэнергетические частицы, проходя через полупроводниковый материал, порождают электронно-дырочные пары, которые растягиваются полем обедненного слоя, возникающего при наличии барьера Шоттки на границе металл-полупроводник. В работе [1] на основе алмазных диодов Шоттки нами был изготовлен прототип ядерной микробатарейки, работающий на радиоактивном источнике бе-

та-излучения. Алмаз характеризуется высокой радиационной устойчивостью, благодаря чему алмазные преобразователи бета-излучения в электрическую энергию отличаются высокой стабильностью и долговечностью. Для повышения удельной электрической мощности такого первичного источника электрического тока в расчете на единицу массы алмаза необходимо оптимизировать толщину алмазного слоя и увеличить площадь контакта с радиоактивным материалом.

Благодаря высокой степени кристаллического совершенства синтетических алмазов, производимых в ФГБНУ ТИСНУМ для изготовления диодов Шоттки, носители заряда в них имеют высокую подвижность [2]. Так как алмаз – непрямозонный полупроводник, свободные носители заряда в нем обладают большим временем жизни [3]. В совокупности эти явления дают высокую диффузионную длину, которая для синтетического алмаза составляет 10-100 мкм [4]. Преобразователи ионизирующего излучения на основе алмаза способны к разделению электронно-дырочных пар, рожденных в глубине материала, и демонстрируют эффективность сбора заряда, близкую к 100% [5]. Также в [5] нами показано, что максимальная эффективность преобразования энергии и напряжение открытия достигаются при использовании платинового контакта Шоттки. Таким образом, дальнейшее увеличение удельной электрической мощности преобразователя на основе алмазного диода Шоттки оптимальной толщины с платиновым барьером Шоттки возможно только путем создания развитой поверхности активного слоя, на который наносится радиоактивный изотоп – источник бета-излучения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмаз плохо поддается механическому и химическому профилированию, поэтому развитая поверхность формируется созданием структур с большим аспектным соотношением при помощи глубокого анизотропного плазмохимического травления [6, 7]. В настоящей работе ставилась задача разработки методики формирования развитой поверхности алмазных подложек, состоящей из тонких протяженных рельефных структур с максимальной глубиной и аспектным соотношением для увеличения площади свободной поверхности алмаза. Для этого нами был усовершенствован процесс реактивного ионного травления алмаза с использованием контактных защитных масок.

В работе использовались подложки монокристаллического алмаза типа IIb и IIa, получен-

ные как методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (HPHT), так и методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на HPHT алмазных подложках. Известно [8], что тип и метод изготовления синтетического монокристалла алмаза не влияют на процесс плазмохимического травления, в отличие от присущих ему структурных дефектов. Методом лазерной резки из монокристаллов были вырезаны пластины размером 4×4 мм<sup>2</sup> толщиной 200-400 мкм. Пластины были механически отполированы так, что отклонение ориентации рабочей поверхности от кристаллографической плоскости (001), по данным рентгеновской дифрактометрии, не превышало 5". Методами составления карт фотолюминесценции, двулучепреломления и рентгеновской топографии были отобраны подложки с минимальным содержанием дефектов. Алмазные пластины отмывались последовательно в растворе поверхностно-активного вещества, ацетоне и изопропиловом спирте при воздействии ультразвуком. Затем пластины промывались деионизованной водой и отжигались на воздухе при температуре 680 °С в течение 20 мин. Во избежание загрязнения работа с подложками велась в условиях чистого помещения класса 5 ISO.

Процессы плазмохимического травления проводились в атмосфере SF<sub>6</sub> на экспериментальном реакторе с ВЧ генератором и емкостной связью плазмы, созданном на базе шлюза напылительной системы AJA ORION8 (схема и принцип работы реактора подробно описаны в [9]). Параметры реактивного ионного травления представлены в табл. 1. Контактные защитные маски наносились методом реактивного магнетронного напыления на установке AJA ORION8. В качестве материалов для масок были выбраны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN, обладающие высокой стойкостью к нагреву и физическому распылению. При нанесении эти материалы формируют толстую (до 1 мкм и больше) высококачественную пленку [10]. Структура масок формировалась по методу взрывной фотолитографии на установке Heidelberg μPG 101 с использованием ImageReversal фоторезиста AZ5214E, удобного для работы с толстыми пленками. После обработки плазмой остатки масок химически удалялись.

Рельеф поверхности алмазных образцов и защитных масок исследовался на растровом электронном микроскопе Vega 3 Tescan и атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima до и после обработки плазмой. Скорость травления рассчитывалась по высоте сформированной структуры,

взятой из анализа АСМ-сканов. Селективность травления оценивалась по формуле

$$S \geq \frac{h_{\text{структуры}}}{l_{\text{маски}}},$$

где  $h_{\text{структуры}}$  – высота структуры,  $l_{\text{маски}}$  – толщина защитной маски.

Таблица 1

Параметры реактивного ионного травления синтетического алмаза

Table 1. Parameters of reactive ion etching of synthetic diamond

Газ	SF <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub>
Материал маски	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN
N, Вт	30	30
P, мторр	45	45
U, В	190	190
V <sub>etch</sub> , нм/ч	3000	3000
S	>3	>3,2
Крутизна профиля, °	30-50	45

Примечание: N – мощность ВЧ источника плазмы, P – давление, U – напряжение, ускоряющее ионы, vetch - скорость травления, S – селективность

Note: N – RF plasma source power, P – pressure, U – ions accelerating voltage, vetch - etching rate, S - selectivity

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведено сравнение защитной маски с рельефной структурой алмазной поверхности, полученной травлением. В табл. 1 приведены данные по скоростям и селективностям травления. Маски имеют пологие границы, обусловленные методикой формирования. Алмаз, с учетом селективности травления к оксиду и нитриду алюминия 3:1, повторяет эти границы (рис. 2). Толщина защитных масок позволяет создавать в плазме структуры глубиной до 3 мкм, при этом крутизна стенок структур определяется геометрией фотолитографии. Разработанная методика позволяет создавать рельефные структуры крутизной 45°, что определяет связь между поперечным размером структуры и ее высотой.

Нами установлено, что зависимость скорости травления в плазме SF<sub>6</sub> от напряжения, ускоряющего положительные ионы, носит пороговый характер. Реактивное ионное травление представляет из себя комбинацию химических реакций на поверхности подложки и физическое распыление ее тяжелыми ионами. При превышении порогового напряжения, составляющего примерно 100 В, физическое распыление вносит определяющий вклад в механизм травления, таким образом, скорость травления быстро растет с напряжением. Оптимальная скорость травления составила 3 мкм/ч,

что определяется необходимостью быстро и при этом контролируемо формировать рельефные структуры высотой до 3 мкм на поверхности алмаза.

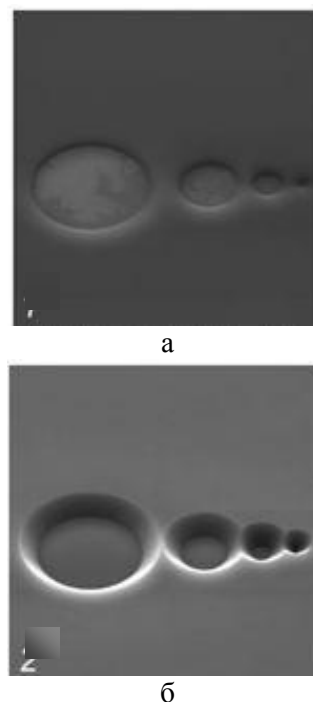


Рис. 1. РЭМ-фотография алмазного образца а - защитная маска из оксида алюминия, б - алмазная поверхность после реактивного ионного травления

Fig. 1. SEM-image of diamond sample a - aluminum oxide protective mask, б - diamond surface after reactive ion etching

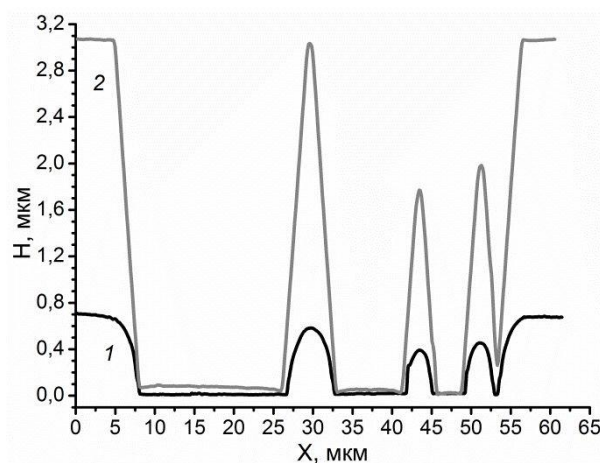


Рис. 2. АСМ-профиль структуры, изображенной на рис. 1: 1 - защитная маска из оксида алюминия, 2 - алмазная поверхность после реактивного ионного травления

Fig. 2. AFM-profile of the surface shown in Fig.1: 1 - aluminum oxide protective mask, 2 - diamond surface after reactive ion etching

На рис. 3 приведена РЭМ-фотография подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде гребенки и конусов высотой 2,1 мкм и периодом 5 мкм. Такая поверхность подходит как для формирования электрических контактов, так и для осаждения радиоактивных изотопов.

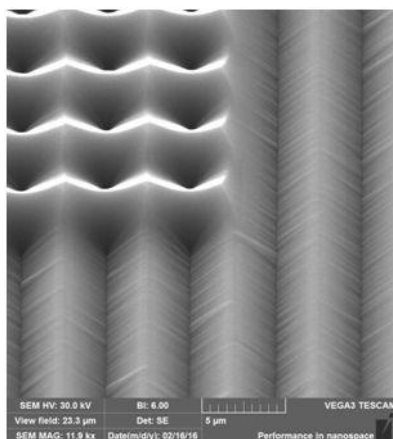


Рис. 3. РЭМ-фотография подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде гребенки и конусов

Fig. 3. SEM-image of synthetic diamond wafer with well-developed surface in the shape of ribs and cones

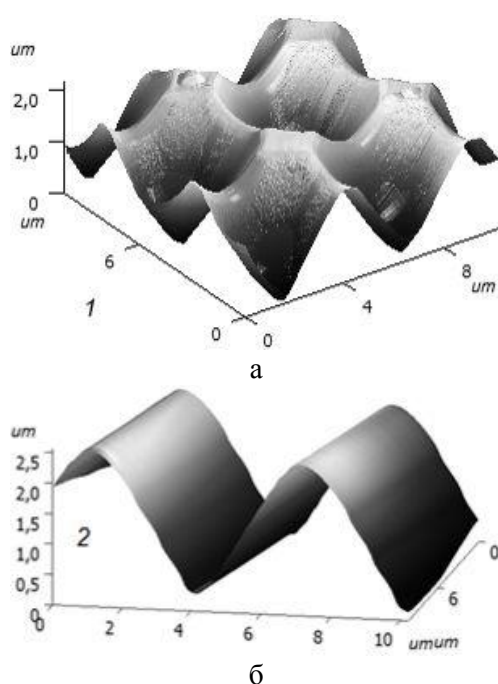


Рис. 4. АСМ-сканы подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде: а - конусов, б - гребенки

Fig. 4. AFM- images of synthetic diamond wafer with well-developed surface in the shape of а - cones, б - ribs

АСМ-сканы поверхности алмазных подложек размером  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  (рис. 4) использова-

лись для точного измерения профиля сформированных травлением структур, а сканы большой площади ( $100 \times 100 \text{ мкм}$ ) использовались для расчета площади поверхности  $S_{\text{пов}}$  по формуле

$$S_{\text{пов}} = \sum_{i,j} \sqrt{1 + \left( \frac{z_{ij} - z_{i-1,j}}{\Delta x} \right)^2 + \left( \frac{z_{ij} - z_{i,j-1}}{\Delta y} \right)^2} \Delta x \Delta y,$$

$$K = \frac{S_{\text{пов}}}{L_x L_y},$$

где  $z_{ij}(x,y)$  – функция высоты рельефа АСМ-скана;  $\Delta x, \Delta y$  – шаги сканирования вдоль направлений  $x, y$ ;  $L_x, L_y$  – поперечные размеры скана.  $K$  – коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличилась эффективная площадь поверхности алмазной подложки. В табл. 2 приведены значения коэффициента  $K$ , рассчитанные для различных структур, созданных в ходе работы. Высота структур составляет 2,1 мкм.

Таблица 2

**Коэффициент увеличения эффективной площади поверхности, рассчитанный для различных рельефных структур**

**Table 2. Coefficient of effective surface area increasing calculated for different relief structure types**

Тип структуры	Период структуры, мкм	K
Гребенка	5	1,30
Гребенка	6	1,26
Конусы	5	1,11

Из таблицы видно, что выигрыш площади, который дает структура гребенки, близок к теоретическому значению  $2^{1/2}$ . Оно не было достигнуто потому, что острые вершинки структур травятся в плазме быстрее, чем грани, из-за эффекта усиления электрического поля. Время травления было завышено, и структура начала "сглаживаться" в плазме [9]. Формирование конических структур сложнее в исполнении и не дает большого выигрыша в площади и потому не представляет интереса для использования в преобразователях энергии. Кроме того, гребенка позволяет осуществить сборку из двух подложек-преобразователей, вложенных друг в друга, удваивая таким образом эффективность их работы.

## ВЫВОДЫ

Для формирования на подложках синтетического алмаза глубоких рельефных структур, образующих развитую поверхность, разработана методика, основанная на реактивном ионном травлении с использованием толстых контактных защитных масок из оксида и нитрида алюминия,

сформированных взрывной фотолитографией. Методика обеспечивает формирование структур глубиной до 3 мкм и крутизной стенок 45° при скорости травления 3 мкм/ч и селективности масок, превышающей 3.

Выбрана оптимальная форма развитой поверхности - гребенка высотой более 2 мкм периодом 5 мкм, увеличивающая эффективную пло-

щадь поверхности алмазной ложки в 1,3 раза.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект №3556 "создание научных основ получения материалов для элементов экстремальной электроники на основе монокристаллов синтетического алмаза с активной площадью от 100 мм<sup>2</sup>" в рамках выполнения Государственного Задания ФГБНУ ТИСЧУМ.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. *PSS(a)*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539–2547. DOI 10.1002/pssa.201532214.
2. Bormashov V., Tarelkin S., Buga S., Kuznetsov M., Terentiev S., Senenov A., Blank V. *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 35. P. 19–23. DOI 10.1016/j.diamond.2013.02.011.
3. Sachenko A., Shkrebtii A., Korkishko R., Kostilyov V., Kulish M., Sokolovskiy I. *Solid-State Electron.* 2015. V. 111. P. 147–152. DOI 10.1016/j.sse.2015.05.042.
4. Pernegger H., Roe S., Weilhammer P., Eremin V., Fraiskölbl H., Griesmayer E., Kagan H., Schnetzer S., Stone R., Trischuk W., Twitchen D., Whitehead A. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 7. P. 73704. DOI 10.1063/1.1863417.
5. Tarelkin S., Bormashov V., Korostylev E., Troschiev S., Teteruk D., Golovanov A., Volkov A., Kornilov N., Kuznetsov M., Prikhodko D., Buga S. *PSS(a)*. 2016. P. 1–6. DOI 10.1002/pssa.201533060.
6. Tran D.T., Fansler C., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Amussen J. *Diam. Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 778–782. DOI 10.1016/j.diamond.2010.02.001.
7. Noehammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Siminovisi A. *Microelectron. Eng.* 2003. V. 67-68. P. 453-460 DOI 10.1016/S0167-9317(03)00101-1.
8. Голованов А., Бормашов В., Волков А., Тарелкин С., Буга С., Бланк В. *Труды МФТИ*. 2013. Вып. 5. № 1. С. 31–35.
9. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 4–7.
10. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Бормашов В.С., Волков А.П., Теличко А.В., Гордеев Г.И., Голованов А.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 17–21.

#### REFERENCES

1. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. *PSS(a)*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539–2547. DOI 10.1002/pssa.201532214.
2. Bormashov V., Tarelkin S., Buga S., Kuznetsov M., Terentiev S., Senenov A., Blank V. *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 35. P. 19–23. DOI 10.1016/j.diamond.2013.02.011.
3. Sachenko A., Shkrebtii A., Korkishko R., Kostilyov V., Kulish M., Sokolovskiy I. *Solid-State Electron.* 2015. V. 111. P. 147–152. DOI 10.1016/j.sse.2015.05.042.
4. Pernegger H., Roe S., Weilhammer P., Eremin V., Fraiskölbl H., Griesmayer E., Kagan H., Schnetzer S., Stone R., Trischuk W., Twitchen D., Whitehead A. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 7. P. 73704. DOI 10.1063/1.1863417.
5. Tarelkin S., Bormashov V., Korostylev E., Troschiev S., Teteruk D., Golovanov A., Volkov A., Kornilov N., Kuznetsov M., Prikhodko D., Buga S. *PSS(a)*. 2016. P. 1–6. DOI 10.1002/pssa.201533060.
6. Tran D.T., Fansler C., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Amussen J. *Diam. Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 778–782. DOI 10.1016/j.diamond.2010.02.001.
7. Noehammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Siminovisi A. *Microelectron. Eng.* 2003. V. 67-68. P. 453-460 DOI 10.1016/S0167-9317(03)00101-1.
8. Golovanov A., Bormashov V., Volkov A., Tarelkin S., Buga S., Blank V. *Trudy MFTI*. 2013. V. 5. N 1. P. 31-35 (in Russian).
9. Bormashov V.S., Golovanov A.V., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 4-7 (in Russian).
10. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Bormashov V.S., Volkov A.P., Telichko A.V., Gordeev G.I., Golovanov A.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 17–21. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 01.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 01.08.2016*