

**МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ МЕМБРАНЫ ТОЛЩИНОЙ ОТ 10 МКМ,
ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ****А.В. Голованов, М.И. Юн, М.Г. Бондаренко, А.А. Просин, С.А. Тарелкин**

Антон Владимирович Голованов (ORCID 0000-0002-4409-9589)

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

Лаборатория алмазной электроники, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, ул. Озерная, 46, Москва, Российская Федерация, 119361

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu

Максим Игоревич Юн (ORCID 0009-0002-7413-512X)*

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

Лаборатория алмазной электроники, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: iun.mi@phystech.edu*

Мария Гавриловна Бондаренко, Андрей Александрович Просин

Отделение алмазных и ультратвердых материалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: maria7273@mail.ru, prosin.andrei@mail.ru

Сергей Александрович Тарелкин (ORCID 0000-0002-7278-3046)

Лаборатория алмазной электроники, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, ул. Озерная, 46, Москва, Российская Федерация, 119361

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Новые применения высококачественного синтетического алмаза в сенсорах и интегральных фотонных схемах, которые интенсивно развиваются в настоящее время, часто используют в качестве подложки свободностоящие алмазные мембраны толщиной порядка 10 мкм. Однако процесс изготовления тонких мембран из монокристаллического алмаза и их последующая обработка представляют собой сложные задачи из-за высокой твердости, химической стойкости и хрупкости материала. В данной работе продемонстрирован метод создания свободностоящих алмазных мембран, закрепленных на толстой алмазной рамке, с использованием реактивного ионного травления монокристаллических алмазных пластин в плазме с использованием механических защитных масок. Оптимальная толщина алмазной пластины для изготовления мембран определена в диапазоне от 100 до 120 мкм при обязательной плоскопараллельной полировке сторон. Экспериментально изучено взаимодействие плазмы ВЧ разряда на основе SF₆ с поверхностью алмаза при глубоком травлении с механическими защитными масками разной формы. Показано, что увеличение толщины защитной маски приводит к неравномерной скорости травления алмаза по всей площади формируемой мембраны. Была проведена оценка стойкости различных материалов масок к ионному распылению в плазме SF₆, выявлены наиболее перспективные материалы масок для глубокого травления алмаза (сталь, медь, алмаз). Были изготовлены экспериментальные образцы алмазных мембран толщиной от 11,5 мкм, закрепленные на прочной рамке толщиной от 60 мкм, и исследованы характеристики полученных структур. Шероховатость поверхности мембран после травления

А.В. Голованов и др.

не превышает 20 нм, а неравномерность их толщины не превышает 20% Был проведен сравнительный анализ методов контроля глубины травления алмаза и толщины получаемых мембран, включая механические измерения, ИК спектральную рефлектометрию, оптическую профилометрию и электронную микроскопию.

Ключевые слова: алмаз, монокристалл, мембрана, полировка, лазерная резка, реактивное ионное травление, защитная маска

MONOCRYSTALLINE DIAMOND MEMBRANES WITH A THICKNESS OF 10 MICRONS, MANUFACTURED BY PLASMA ETCHING

A.V. Golovanov, M.I. Yun, M.G. Bondarenko, A.A. Prosin, S.A. Tarelkin

Anton V. Golovanov (ORCID 0000-0002-4409-9589)

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

Diamond Electronics Laboratory, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, 108840, Russia

The All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements, Ozernaya st., 46, Moscow, 119361, Russia

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu

Maxim I. Yun ORCID (0009-0002-7413-512X)*

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

Diamond Electronics Laboratory, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, 108840, Russia

E-mail: iun.mi@phystech.edu*

Maria G. Bondarenko, Andrei A. Prosin

Department of diamond and ultrahard materials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, 108840, Russia

E-mail: maria7273@mail.ru, prosin.andrei@mail.ru

Sergey A. Tarelkin (ORCID 0000-0002-7278-3046)

Diamond Electronics Laboratory, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, 108840, Russia

The All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements, Ozernaya st., 46, Moscow, 119361, Russia

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

New applications of high-quality synthetic diamond in sensors and integrated photonic circuits, which are being rapidly developed nowadays, often demand freestanding diamond membranes with a thickness of about 10 microns as a substrate. However, the process of thin single-crystal diamond membranes fabrication, as well as their subsequent processing are challenging due to the high hardness, chemical resistance and brittleness of the material. Our work demonstrates a method for creating freestanding diamond membranes mounted on a thick diamond substrate using reactive ion etching of single-crystalline diamond wafers in plasma with mechanical protective masks. The optimal thickness of a diamond wafer for membranes etching is determined in the range from 100 to 120 μm with mandatory plane-parallel polishing of the sides. We experimentally studied the interaction of RF discharge SF_6 based plasma with diamond surface during deep etching with mechanical protective masks of various shapes. It was found that the use of thick masks leads to an uneven rate of diamond etching over the entire area of the formed membrane. We have assessed ion sputtering resistance of various mask materials in SF_6 based plasma, and found the most promising mask materials for deep diamond etching (steel, copper, diamond). We have fabricated

diamond membranes with a thickness of 11,5 μm (and more), mounted on a durable 60 μm (and more) thick frames, and studied their characteristics. After etching membrane surface roughness was less than 25 nm, and the unevenness of their thickness did not exceed 20%. Also, we compare different methods for controlling the depth of diamond etching and the thickness of the resulting membranes, including mechanical measurements, IR spectral reflectometry, optical profilometry and electron microscopy.

Key words: diamond, single crystal, membrane, polishing, laser cutting, reactive ion etching, protective mask

Для цитирования:

Голованов А.В., Юн М.И., Бондаренко М.Г., Просин А.А., Тарелкин С.А. Монокристаллические алмазные мембраны толщиной от 10 мкм, изготовленные методом плазменного травления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 55–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.1y.

For citation:

Golovanov A.V., Yun M.I., Bondarenko M.G., Prosin A.A., Tarelkin S.A. Monocrystalline diamond membranes with a thickness of 10 microns, manufactured by plasma etching. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 55–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.1y.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический алмаз является материалом с уникальными физическими свойствами, благодаря чему он все шире используется в науке и технике. Из-за большой ширины запрещенной зоны 5,5 эВ алмаз прозрачен в диапазоне от УФ (220 нм) до дальнего ИК (20 мкм) и не имеет двухфотонного поглощения вплоть до 450 нм, и поэтому он является перспективной платформой для нелинейной фотоники (в том числе с использованием планарных алмазных микрорезонаторов [1-3]). Изогнутые алмазные пластины могут использоваться как диспергирующий элемент для рентгеновских лазеров и синхротронных источников [4]. Центры окраски в алмазе обладают уникальными квантовыми свойствами и большим временем квантовой когерентности даже при комнатной температуре. В том числе излучение азот-вакансионного (NV) центра возбуждается оптическими методами и имеет легко детектируемый отклик на внешнее магнитное поле, что позволяет создавать компактные магнетометры на основе NV-центров [5-7]. Высокая скорость звука в алмазе открывает возможности для создания акустических сенсоров, работающих на рекордно высоких частотах до 40 ГГц [8, 9]. Такие сенсоры обладают рядом полезных для эксплуатации свойств, включая температурную стойкость вплоть до 650 °C [10]. Превосходная радиационная стойкость позволила создать на основе алмаза бета-вольтаические преобразователи энергии ионизирующего излучения в электрическую прямого действия с высокой плотностью мощности и длительным сроком службы [11, 12]. Перечисленные

выше изделия объединяет то, что их параметры могут существенно улучшиться, если в качестве основы в них использовать не объемные кристаллы алмаза, а тонкие монокристаллические алмазные пленки толщиной от единиц до десятков микрометров, и задача изготовления таких пленок приобретает в последние годы все большую актуальность.

Тонкие алмазные слои не менее важны для фундаментальных исследований. Так, в работе [13] было продемонстрировано, что непрозрачный сильнолегированный бором НРНТ-алмаз демонстрирует интересные особенности электронных свойств и кристаллической структуры. Чтобы изучать его оптическими методами «на просвет», необходимо создать очень тонкие пленки, при этом кристаллическая структура алмаза в них не должна быть нарушена.

Целью нашей работы является создание свободно висящих мембран из монокристаллического алмаза толщиной от 10 мкм, закрепленных для прочности на толстом основании.

В настоящее время существует несколько способов создания тонких алмазных мембран и приборов на их основе. Синтез алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) позволяет выращивать алмазные пленки на любой поверхности. В случае роста на неалмазной подложке (геретопитакия) растущая пленка является поликристаллической. После завершения роста подложка может быть частично или полностью удалена, и получится свободная поликристаллическая алмазная мембрана. Такой метод широко применяется в тех случаях, когда качество поликристаллической пленки является достаточным.

Например, в работе [14] разработан и протестирован встроенный магнитный датчик с оптическим управлением и считыванием данных. В работе [15] свободная пленка поликристаллического алмаза, выращенная на кремниевой подложке методом CVD, а затем химически отделенная от нее, использовалась в качестве датчика давления. Похожий по конструкции датчик давления с алмазной диафрагмой был создан Петтинато и др. в работе [16].

Для задач, связанных с квантовыми применениями, качества поликристаллической алмазной пленки бывает недостаточно, и требуются тонкие монокристаллические алмазные пленки. Первая группа методов создания таких пленок называется ионно-ассистированным отщеплением (ion-assited lift-off). Сначала в пластину алмаза производится ионная имплантация. При торможении ионы создают дефектный слой сложной формы, ограничивающий приповерхностный алмазный слой от остальной части пластины. Толщина слоя зависит от параметров имплантации. При помощи вакуумного отжига дефектный слой превращают в графит, который затем электрохимически вытравливают из кристалла, отделяя приповерхностный слой от кристалла. Изначально метод был разработан для синтеза и отделения CVD слоев толщиной 20-40 мкм [11, 12], затем была продемонстрирована возможность отделения тонких слоев от алмазной подложки без промежуточного CVD синтеза [17, 18]. В большинстве работ для создания графитизованного слоя использовалась имплантация ионов Ne^+ , однако в работе [18] сообщается об успешном изготовлении мембран с имплантацией ионов Ne^+ .

В работах [19, 20] используется оригинальный метод закрепления тонкой алмазной пластины на подложке-носителе. Если алмазная пластина имеет толщину менее 10 мкм, и ее помещают на подложку из гладкого кремния, она может держаться на силах Ван-дер-Ваальса достаточно крепко для того, чтобы осуществлять с алмазом всевозможные технологические операции, включая литографию, жидкостное травление и реактивное ионное травление в атмосфере O_2 , перемещая его за кремниевую подложку.

Третий способ изготовления тонких монокристаллических алмазных мембран основан на селективном травлении с защитными масками. Если поместить алмазную подложку в плазму, закрыв часть ее поверхности маской, можно добиться локального утонения материала и таким образом сформировать мембраны. При этом мембрана будет естественным образом соединена с толстым ос-

нованием, что обеспечит ей механическую прочность. Контактные маски формируются непосредственно на подложке тонкопленочным осаждением и литографией и держатся на ней за счет адгезии. Обычно их хватает для травления алмаза на небольшую глубину от 0,1 до 10 мкм [1]. Механическая маска – это пластинка с вырезанными окнами, которая помещается на поверхность подложки. Механические маски гораздо толще контактных, и это позволяет использовать их для травления алмаза на глубину в десятки микрометров. В работе [21] сообщается об изготовлении алмазных мембран размером 200×500 мкм толщиной 5-10 мкм глубоким травлением с механическими масками. Данный подход является, по мнению авторов, наиболее перспективным, и в настоящей работе он был развит для создания больших алмазных мембран с поперечным размером до 3 мм. Были поставлены и решены следующие задачи:

- Изготовление алмазных пластин-заготовок и определение оптимальных параметров для них;
- Изучение взаимодействия плазмы с поверхностью алмаза в процессе глубокого травления;
- Выбор материалов и определение оптимальной толщины механических защитных масок;
- Измерение глубины травления и толщины алмазных мембран различными методами;
- Создание образцов алмазных мембран толщиной от 10 мкм с поперечным размером до 3 мм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались монокристаллы алмаза типа IIa (беспримесные) и IIb (легированные бором), выращенные в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (НРНТ). Ростовые кристаллы резались на пластины, затем пластины профилировались и утонялись до нужной толщины лазерным выглаживанием параллельно кристаллографическому направлению (001). Для резки алмаза на воздухе использовался твердотельный (Nd:YAG) лазер компании InnoLas Laser (Nanio 532-18-Y) с длиной волны 532 нм. Рабочие поверхности пластин полировались на шлифовальном круге с использованием автоматической полировочной системы Dialit Supertable [22], их толщина контролировалась часовым микрометром. Шероховатость поверхности алмазных пластин после полировки не превышала 1 нм, а отклонение ориентации рабочей поверхности от соответствующей кристаллографической плоскости (001) не превышало 1° .

Алмазные пластины очищались от всех типов загрязнений следующим образом:

- удаление полировочного клея кипячением в этиловом спирте (20 мин);
- удаление крупных загрязнений щеткой;
- отмывка в ультразвуковой ванне в растворе поверхностно-активного вещества и промывка деионизованной водой (20 мин);
- отмывка в ультразвуковой ванне в ацетоне и изопропиловом спирте (20 мин);
- сушка подложек сухим азотом или фильтрованным воздухом;
- отжиг на воздухе (680 °С, 20 мин) для удаления неалмазного углерода.

После отмывки все операции с подложками производились в чистом помещении класса 5 ISO.

Для утонения алмазных пластин использовался процесс реактивного ионного травления (РИТ) в высокочастотном емкостном разряде в атмосфере SF₆, разработанный в ФГБНУ ТИСНУМ [23]. Были выбраны следующие параметры разряда: давление плазмообразующего газа 45 мТорр, напряжение смещения 200 В, расстояние между электродами 15 мм. Скорость травления алмазного материала в таком процессе составляет 3 мкм/ч, а оборудование функционирует достаточно стабильно для долгого травления (десятки часов).

В качестве механических защитных масок были испробованы пластины толщиной от 0,1 до 2 мм из различных материалов: НРНТ алмаза, стали, меди и керамики Al₂O₃ (поликор). Окна для травления по форме желаемых мембран вырезались в пластинах лазером. В металлических пластинах окна иногда создавались инструментально (сверление, опилование, шлифовка).

Для измерения толщины алмазных мембран и глубины травления алмаза использовались следующие методы:

- прямое измерение толщины мембраны высокоточным микрометром часового типа;
- снятие трехмерных профилей поверхности алмаза после травления оптическим профилометром Sensofar S Neox;
- спектральная интерферометрия в ИК диапазоне (вакуумный ИК-Фурье спектрометр Vertex 80v);
- съемка образцов с большим увеличением на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 Tescan.

Для общего контроля состояния поверхности алмазных пластин использовалась оптическая микроскопия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические параметры алмазных мембран, созданных в ходе работы, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристики изготовленных алмазных мембран
Table 1. Characteristics of fabricated diamond membranes

№	H, мкм	h, мкм	Δh, %	R _a , нм	S, мм ²
1	60	14,0	12,1	5,0	0,03
2	60	14,0	21,0	9,9	1,62
3	60	15,0	19,2	18,4	3,46
4	102	11,5	2,2	12,5	0,12

Примечание: H – толщина подложки; h – средняя толщина мембраны; Δh – относительная неоднородность толщины мембраны; R_a – среднеквадратичная шероховатость поверхности мембраны со стороны травления; S – площадь мембраны

Note: H – substrate thickness; h – average membrane thickness; Δh – relative unevenness of membrane thickness; R_a – root mean square roughness of membrane etched surface; S – membrane area

Точность измерения толщины подложки Н микрометром составляет 1 мкм. Точность измерения толщины мембраны ИК-Фурье спектрометром составляет 1%, соответственно точность определения средней толщины h – 1% и неоднородности Δh – 1,5%. Точность определения площади мембраны определяется погрешностью измерения расстояния на микроскопе и составляет 2%. Методы измерения подробно описаны ниже.

Первой задачей работы была оптимизация размеров алмазных пластин-заготовок с учетом технологических особенностей их производства. Ростовые НРНТ кристаллы раскраиваются лазером на пластины нужной толщины, а затем поверхность пластин выглаживается лазером параллельно необходимому кристаллографическому направлению. Для создания тонких мембран большой площади необходимо, чтобы исходная пластина-заготовка была, во-первых, плоскопараллельной, а во-вторых, гладкой с обеих сторон. Стандартный процесс полировки на шлифовальном круге, хорошо освоенный в ФГБНУ ТИСНУМ [22], позволяет уменьшить шероховатость алмазной поверхности до значений R_a < 1 нм. Если полировка пластины производится с контролем толщины по углам и в центре, можно уменьшить ее клин (разницу толщин) до значений около 2 мкм (при стандартном размере пластины ориентации (001) 4×4 мм²). При этом удаляется от 10 мкм алмазного материала с каждой стороны пластины. Процесс полировки имеет технологические ограничения: во-первых,

снятие более 40 мкм алмазного материала нецелесообразно с точки зрения временных затрат; во-вторых, обработка пластин толщиной меньше 100 мкм занимает больше времени, а выход годных образцов падает в несколько раз (риск поломки пластины).

В ходе работы мы изготовили набор алмазных пластин-заготовок разной формы. Поперечный размер пластин варьировался от 4×4 до 10×10 мм², а толщина – от 60 до 225 мкм.

В работе [21] Challier с коллегами использовали алмазные пластины толщиной 50 мкм, на краю пластин создавались прямоугольные мембраны площадью 0,1 мм², и полученные конструкции были механически устойчивыми. В настоящей работе этот результат был воспроизведен на пластинах толщиной 60 мкм и 102 мкм (мембраны №1 и №4 в табл. 1). Однако при формировании мембран больших размеров 1500-2100 мкм оказалось, что жесткости основания толщиной 60 мкм недостаточно, и оно изгибается под действием внутренних напряжений. На пластинах, имеющих толщину 100 мкм и более, такого рода искривления не наблюдались.

С другой стороны, использование пластин-заготовок толщиной больше 120 мкм существенно увеличивает время травления и повышает шансы испортить образец в процессе работы. Предварительные эксперименты по травлению алмаза на глубину до 200 мкм показали, что шероховатость алмазной поверхности Ra сильно возрастает с глубиной из-за накопления загрязнений.

Таким образом, для создания оптимальной заготовки под мембраны мы рекомендуем:

1. вырезать из ростового кристалла алмазную пластину ориентацией (001) толщиной 130-140 мкм после выглаживания;
2. полировать пластину с обеих сторон, контролируя ее толщину часовым микрометром в 5 точках (по углам и в центре);
3. добиваться того, чтобы клин пластины не превышал 2 мкм.

РИТ алмаза сопровождается интенсивной бомбардировкой ускоренными ионами [24], и подбор материалов для механических защитных масок проводился с учетом стойкости к распылению. Было обнаружено, что пластины поликора (Al₂O₃) не подходят в качестве масок для создания мембран из-за интенсивного перепыления крупных (размером до 20 мкм) частиц маски на открытую алмазную поверхность. Такие частицы, являясь микромасками, провоцировали создание нежелательных столбиков, сопоставимых по размеру с

глубиной травления. Маски из стали и меди, напротив, продемонстрировали высокую стойкость к распылению, которая выразилась в хорошей селективности травления ($S > 5$) и почти полном отсутствии микромаскинг (после глубокого травления шероховатость алмазной поверхности Ra порядка 20-30 нм). При использовании в качестве масок алмазных пластин, спрофилированных лазером, получались мембраны с наиболее гладкой поверхностью Ra порядка 5-20 нм. Однако, так как селективность травления алмаза к алмазу не может превышать единицу, толщина таких масок должна быть значительной, а их производство обходится дорого.

В экспериментах по однократному травлению алмаза на глубину 30-80 мкм с толстыми масками мы измерили разницу скорости травления между центром и краем мембраны (рис. 1). Механические маски, в отличие от контактных, оказывают существенное влияние на скорость травления вдоль всей поверхности формируемой структуры. В плазменном реакторе, использованном в данной работе, основной вклад в травление алмаза вносит физическое распыление, поэтому скорость травления на краю мембраны выше, чем в центре, из-за отражения ионов от боковых стенок маски; мембрана получается выпуклой (рис. 2). Из зависимости хорошо видно, что с тонкими масками неравномерность травления минимальна. С другой стороны, маске должно хватать селективности для глубокого травления, поэтому контактные маски, создаваемые тонкопленочным осаждением, плохо подходят. В качестве приемлемого компромисса мы предлагаем использовать стальные пластинки толщиной 100 мкм, и придавать им нужную форму лазерной резкой. Стоит отметить, что влияние размера и формы защитной маски на однородность плазменного травления требует дальнейшего изучения.

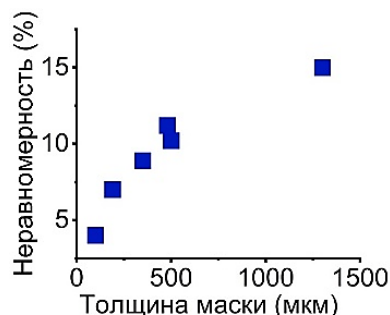


Рис. 1. Неравномерность скорости травления алмаза в зависимости от толщины защитной маски

Fig. 1. Unevenness of diamond etching rate depending on the thickness of the protective mask

Погрешность толщины маски составляет 1 мкм. Относительная погрешность неравномерности скорости травления составляет 0,02 (2%).

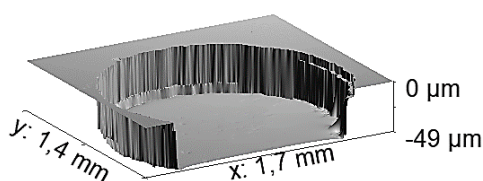


Рис. 2. Профиль мембраны №2, полученный травлением с толстой защитной маской

Fig. 2. Profile of the membrane №2 fabricated by deep etching with thick mask

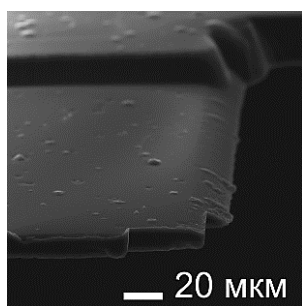


Рис. 3. СЭМ изображение свободновисящей алмазной мембраны №4 толщиной 11,5 мкм

Fig. 3. SEM image of 11.5 μm thick freestanding diamond membrane №4

Приведем сравнение методов контроля толщины мембран и анализа алмазной поверхности, использованных в работе.

Самым простым методом контроля толщины алмазной мембраны является прямое измерение высокоточным микрометром часового типа на специальном штативе. Погрешность измерения составляет порядка 2 мкм. Стандартная измерительная головка микрометра имеет форму шарика диаметром ~ 2 мм, что позволяет измерять толщину мембран в центре, но не вблизи стенки. Процесс измерения является контактным (головка микрометра прижимается к мембране), и в ходе работы было обнаружено, что мембрана толщиной более 11 мкм не ломается от измерения, если производить его достаточно аккуратно. Мы использовали часовой микрометр для быстрого контроля глубины и скорости травления на первом этапе изготовления мембраны, когда уменьшали толщину алмаза до 20–25 мкм.

Оптическая 3d-профилометрия является быстрым бесконтактным методом измерения формы поверхности, в ходе работы мы использовали его на всех этапах для прецизионного контроля профиля травления. Профилометр Sensofar S Neox в интерференционном режиме съемки имеет

разрешение 1,3 мкм по горизонтали и 0,1 нм по вертикали. Примеры профилограмм алмазной поверхности приведены на рис. 2 и 3. Трехмерные профили исследовались средствами математического анализа СЗМ сканов в программе Gwyddion. Таким образом были получены сведения о кривизне мембран и форме их границ, шероховатости алмазной поверхности и микромаскинге. Профилометрия позволяет во всех подробностях измерить параметры структур, создаваемых плазменным травлением, но не дает сведений о толщине самой мембраны.

Оптический метод измерения толщины мембраны основан на спектроскопии отраженного от пленки света. По анализу интерференции света, отраженного от верхней и нижней поверхностей пленки, делается вывод о ее толщине. В работе этот метод был реализован на вакуумном Фурье спектрометре ИК диапазона Vertex 80v. Точность измерения составляет $\sim 1\%$. Исследуемая пленка должна быть плоской (без клина), а ее толщина не должна превышать 30 мкм, иначе сигнал интерференции будет слабым. Мы использовали спектральную рефлектометрию для прецизионного контроля толщины мембран на последнем этапе изготовления (толщины менее 20 мкм).

Сканирующая электронная микроскопия позволяет снимать алмазную поверхность на больших увеличениях, дополняя профилометрию информацией о рельефе мембран. Если мембрана изготовлена на краю пластины, есть возможность снять ее в профиль и осуществить прямое измерение ее толщины (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе мы использовали глубокое селективное травление алмаза в плазме в атмосфере SF₆ с механическими защитными масками для создания тонких алмазных мембран. В качестве защитных масок успешно были испробованы пластины из стали, меди и алмаза. Было обнаружено, что защитные маски толщиной несколько сотен микрометров оказывают существенное влияние на однородность травления.

В работе были созданы образцы мембран из монокристаллического алмаза толщиной от 10 мкм, закрепленные на толстой алмазной рамке, в том числе впервые была создана мембрана диаметром 2,1 мм при толщине 15 мкм.

По результатам произведенных исследований мы выработали следующие рекомендации для оптимизации процесса изготовления алмазных мембран: вырезать алмазные пластины толщиной

130-140 мкм; полировать их с обеих сторон с обязательным контролем толщины, не допускать клина больше 2 мкм на пластину. Самым перспективным материалом для создания защитных масок являются стальные пластины толщиной 100 мкм, спрофилированные лазером. Для первичного контроля толщины алмазной мембраны (более 20 мкм) подходит микрометр часового типа, для финального контроля толщины мембраны (менее 20 мкм) – спектральная рефлектометрия. Оптическая профилометрия и электронная микроскопия рекомендуются для контроля профиля мембран и оценки однородности травления.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Изготовление и исследование экспериментальных образцов проводилось с использованием

оборудования ЦКП ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверх-твердых материалов» и ЦКП ВНИИОФИ «Центр высокоточных измерительных технологий в области фотоники».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out using equipment of Shared Research Facility of Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials and equipment of Shared Research Facility of the All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heupel J., Pallmann M., Körber J., Merz R., Kopnarski M., Stöhr R., Reithmaier J.P., Hunger D., Popov C. Fabrication and Characterization of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Photonics with Tunable Microcavities. *Micromachines*. 2020. V. 11. N 12. P. 1080. DOI: 10.3390/mi11121080.
2. Schröder T., Mouradian S.L., Zheng J., Trusheim M.E., Walsh M., Chen E.H., Li L., Bayn I., Englund D. Quantum nanophotonics in diamond. *J. Opt. Soc. Am. B*. 2016. V. 33. N 4. P. B65. DOI: 10.1364/JOSAB.33.000B65.
3. Lenzini F., Gruhler N., Walter N., Pernice W.H.P. Diamond as a Platform for Integrated Quantum Photonics. *Adv. Quantum Technol.* 2018. V. 1. N 3. P. 1800061. DOI: 10.1002/qute.201800061.
4. Мартюшов С.Ю., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Дигуров Р.В., Поляков С.Н. Исследование дифракционных и энергодисперсионных свойств тонких упруго изогнутых алмазных пластин методом Лауэ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 32-37. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.2y.
5. Sengottuvel S., Mrózek M., Sawczak M., Glowacki M.J., Ficek M., Gawlik W., Wojciechowski A.M. Wide-field magnetometry using nitrogen-vacancy color centers with randomly oriented micro-diamonds. *Nat. Sci. Rep.* 2022. V. 12. N 1. P. 17997. DOI: 10.1038/s41598-022-22610-5.
6. Castelletto S., Rosa L., Blackledge J., Zher Al Abri M., Borretti A. Advances in diamond nanofabrication for ultrasensitive devices. *Microsyst. Nanoeng.* 2017. V. 3. N 1. P. 17061. DOI: 10.1038/micronano.2017.61.
7. Das D., Raj R., Jana J., Chatterjee S., Ganapathi K.L., Chandran M., Ramachandra Rao M.S. Diamond—the ultimate material for exploring physics of spin-defects for quantum technologies and diamondtronics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. N 33. P. 333002. DOI: 10.1088/1361-6463/ac6d89.
8. Sorokin B., Asafiev N., Yashin D., Luparev N., Golovanov A., Kravchuk K. Microwave Diamond-Based HBAR as a Highly Sensitive Sensor for Multiple Applications: Acoustic Attenuation in the Mo Film. *Sensors*. 2023. V. 23. N 9. P. 4502. DOI: 10.3390/s23094502.

REFERENCES

1. Heupel J., Pallmann M., Körber J., Merz R., Kopnarski M., Stöhr R., Reithmaier J.P., Hunger D., Popov C. Fabrication and Characterization of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Photonics with Tunable Microcavities. *Micromachines*. 2020. V. 11. N 12. P. 1080. DOI: 10.3390/mi11121080.
2. Schröder T., Mouradian S.L., Zheng J., Trusheim M.E., Walsh M., Chen E.H., Li L., Bayn I., Englund D. Quantum nanophotonics in diamond. *J. Opt. Soc. Am. B*. 2016. V. 33. N 4. P. B65. DOI: 10.1364/JOSAB.33.000B65.
3. Lenzini F., Gruhler N., Walter N., Pernice W.H.P. Diamond as a Platform for Integrated Quantum Photonics. *Adv. Quantum Technol.* 2018. V. 1. N 3. P. 1800061. DOI: 10.1002/qute.201800061.
4. Martyushov S.Y., Blank V.D., Denisov V.N., Digurov R. V., Polyakov S.N. Investigation of the diffractive and energy-dispersive properties of thin elastically curved diamond plates by the Laue method. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 32-37 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.2y.
5. Sengottuvel S., Mrózek M., Sawczak M., Glowacki M.J., Ficek M., Gawlik W., Wojciechowski A.M. Wide-field magnetometry using nitrogen-vacancy color centers with randomly oriented micro-diamonds. *Nat. Sci. Rep.* 2022. V. 12. N 1. P. 17997. DOI: 10.1038/s41598-022-22610-5.
6. Castelletto S., Rosa L., Blackledge J., Zher Al Abri M., Borretti A. Advances in diamond nanofabrication for ultrasensitive devices. *Microsyst. Nanoeng.* 2017. V. 3. N 1. P. 17061. DOI: 10.1038/micronano.2017.61.
7. Das D., Raj R., Jana J., Chatterjee S., Ganapathi K.L., Chandran M., Ramachandra Rao M.S. Diamond—the ultimate material for exploring physics of spin-defects for quantum technologies and diamondtronics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. N 33. P. 333002. DOI: 10.1088/1361-6463/ac6d89.
8. Sorokin B., Asafiev N., Yashin D., Luparev N., Golovanov A., Kravchuk K. Microwave Diamond-Based HBAR as a Highly Sensitive Sensor for Multiple Applications: Acoustic Attenuation in the Mo Film. *Sensors*. 2023. V. 23. N 9. P. 4502. DOI: 10.3390/s23094502.

9. Sorokin B.P., Novoselov A.S., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N.O., Shipilov A.B., Akseenkov V.V. Development and Study of Composite Acoustic Resonators with Al/(Al, Sc)N/Mo/Diamond Structure with a High Q Factor in the UHF Range. *Acoust. Phys.* 2019. V. 65. N 3. P. 263–268. DOI: 10.1134/S1063771019030072.
10. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Яшин Д.В., Кульницкий Б.А., Аксененков В.В., Батова Н.И. Температурная стабильность материалов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.8y.
11. Bormashov V.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Blank V.D. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique. *Diam. Relat. Mater.* 2017. V. 75. P. 78–84. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006.
12. Bormashov V.S., Troschiev S.Yu., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Golovanov A.V., Kuznetsov M.S., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Blank V.D. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes. *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 84. P. 41–47. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.006.
13. Polyakov S. N., Denisov V.N., Mavrin B.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Yu., Terentiev S.A., Blank V.D. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. N 1. DOI: 10.1186/s11671-015-1215-6.
14. Bähr M., Jahn M., Heinze C., Neckermann K., Meijer J., Ortlepp T. Compact all-optical quantum sensor device based on nitrogen vacancy centers in diamond. *Phys Status Solidi A.* 2023 V. 220. P. 2200338. DOI: 10.1002/pssa.202200338.
15. Salvatori S., Pettinato S., Piccardi A., Sedov V., Voronin A., Ralchenko V. Thin diamond film on silicon substrates for pressure sensor fabrication. *Materials.* 2020. V. 13. P. 3697. DOI: 10.3390/ma13173697.
16. Pettinato S., Baretin D., Sedov V., Ralchenko V., Salvatori S. Fabry-perot pressure sensors based on polycrystalline diamond membranes. *Materials.* 2021. V. 14. P. 1780. DOI: 10.3390/ma14071780.
17. Trycz A., Regan B., Kianinia M., Bray K., Toth M., Aharonovich I. Bottom up engineering of single crystal diamond membranes with germanium vacancy color centers. *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. N 12. P. 4708. DOI: 10.1364/OME.9.004708.
18. Basso L., Titze M., Henshaw J., Kehayia P., Cong R., Ziabari M.S., Lu T.-M., Lilly M.P., Mounce A.M. Fabrication of thin diamond membranes by Ne + implantation. *Giant.* 2024. V. 17. P. 100238. DOI: 10.1016/j.giant.2024.100238.
19. Guo X., Delegan N., Karsch J.C., Li Z., Liu T., Shreiner R., Butcher A., Awschalom D.D., Heremans J.F., High A.A. Tunable and Transferable Diamond Membranes for Integrated Quantum Technologies. *Nano Lett.* 2021. V. 21. N 24. P. 10392–10399. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c03703.
20. Guo X., Xie M., Addhya A., Linder A., Zvi U., Wang S., Yu X., Deshmukh T.D., Liu Y., Hammock I.N., Li Z., DeVault C.T., Butcher A., Esser-Kahn A.P., Awschalom D.D., Delegan N., Maurer P.C., Heremans J.F., High A.A. Direct-Bonded Diamond Membranes for Heterogeneous Quantum and Electronic Technologies 2023. arXiv:2306.04408 [physics.app-ph]. DOI: 10.48550/ARXIV.2306.04408.
9. Sorokin B.P., Novoselov A.S., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N.O., Shipilov A.B., Akseenkov V.V. Development and Study of Composite Acoustic Resonators with Al/(Al, Sc)N/Mo/Diamond Structure with a High Q Factor in the UHF Range. *Acoust. Phys.* 2019. V. 65. N 3. P. 263–268. DOI: 10.1134/S1063771019030072.
10. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Yashin D.V., Kulnitskiy B.A., Akseenkov V.V., Batova N.I. Temperature stability of materials for composite microwave acoustic resonators and sensors on diamond substrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 10. P. 75–83 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.8y
11. Bormashov V.S., Terentiev S.A., Buga S.G., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Blank V.D. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low on-resistance made by ion-beam assisted lift-off technique. *Diam. Relat. Mater.* 2017. V. 75. P. 78–84. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006.
12. Bormashov V.S., Troschiev S.Yu., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Golovanov A.V., Kuznetsov M.S., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Blank V.D. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes. *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 84. P. 41–47. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.006.
13. Polyakov S. N., Denisov V.N., Mavrin B.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Yu., Terentiev S.A., Blank V.D. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. N 1. DOI: 10.1186/s11671-015-1215-6.
14. Bähr M., Jahn M., Heinze C., Neckermann K., Meijer J., Ortlepp T. Compact all-optical quantum sensor device based on nitrogen vacancy centers in diamond. *Phys Status Solidi A.* 2023 V. 220. P. 2200338. DOI: 10.1002/pssa.202200338.
15. Salvatori S., Pettinato S., Piccardi A., Sedov V., Voronin A., Ralchenko V. Thin diamond film on silicon substrates for pressure sensor fabrication. *Materials.* 2020. V. 13. P. 3697. DOI: 10.3390/ma13173697.
16. Pettinato S., Baretin D., Sedov V., Ralchenko V., Salvatori S. Fabry-perot pressure sensors based on polycrystalline diamond membranes. *Materials.* 2021. V. 14. P. 1780. DOI: 10.3390/ma14071780.
17. Trycz A., Regan B., Kianinia M., Bray K., Toth M., Aharonovich I. Bottom up engineering of single crystal diamond membranes with germanium vacancy color centers. *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. N 12. P. 4708. DOI: 10.1364/OME.9.004708.
18. Basso L., Titze M., Henshaw J., Kehayia P., Cong R., Ziabari M.S., Lu T.-M., Lilly M.P., Mounce A.M. Fabrication of thin diamond membranes by Ne + implantation. *Giant.* 2024. V. 17. P. 100238. DOI: 10.1016/j.giant.2024.100238.
19. Guo X., Delegan N., Karsch J.C., Li Z., Liu T., Shreiner R., Butcher A., Awschalom D.D., Heremans J.F., High A.A. Tunable and Transferable Diamond Membranes for Integrated Quantum Technologies. *Nano Lett.* 2021. V. 21. N 24. P. 10392–10399. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c03703.
20. Guo X., Xie M., Addhya A., Linder A., Zvi U., Wang S., Yu X., Deshmukh T.D., Liu Y., Hammock I.N., Li Z., DeVault C.T., Butcher A., Esser-Kahn A.P., Awschalom D.D., Delegan N., Maurer P.C., Heremans J.F., High A.A. Direct-Bonded Diamond Membranes for Heterogeneous Quantum and Electronic Technologies 2023. arXiv:2306.04408 [physics.app-ph]. DOI: 10.48550/ARXIV.2306.04408.

21. **Challier M., Sonusen S., Barfuss A., Rohner D., Riedel D., Koelbl J., Ganzhorn M., Appel P., Maletinsky P., Neu E.** Advanced Fabrication of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Technologies. *Micromachines*. 2018. V. 9. N 4. P. 148. DOI: 10.3390/mi9040148.
22. **Doronin M.A., Polyakov S.N., Kravchuk K.S., Molchanov S.P., Lomov A.A., Troschiev S.Yu., Terentiev S.A.** Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing. *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 87. P. 149–155. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.05.016.
23. **Golovanov A.V., Bormashov V.S., Luparev N.V., Tarelkin S.A., Troschiev S.Y., Buga S.G., Blank V.D.** Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching. *Phys. Status Solidi A*. 2018. V. 215. N 22. P. 1800273. DOI: 10.1002/pssa.201800273.
24. **Golovanov A.V., Luparev N.V., Troschiev S.Yu., Tarelkin S.A., Shcherbakova V.S., Bormashov V.S.** Two-Step Reactive Ion Etching Process for Diamond-Based Nanophotonics Structure Formation. *Phys. Status Solidi A*. 2021. V. 218. N 5. P. 2000206. DOI: 10.1002/pssa.202000206.
21. **Challier M., Sonusen S., Barfuss A., Rohner D., Riedel D., Koelbl J., Ganzhorn M., Appel P., Maletinsky P., Neu E.** Advanced Fabrication of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Technologies. *Micromachines*. 2018. V. 9. N 4. P. 148. DOI: 10.3390/mi9040148.
22. **Doronin M.A., Polyakov S.N., Kravchuk K.S., Molchanov S.P., Lomov A.A., Troschiev S.Yu., Terentiev S.A.** Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing. *Diam. A Relat. Mater.* 2018. V. 87. P. 149–155. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.05.016.
23. **Golovanov A.V., Bormashov V.S., Luparev N.V., Tarelkin S.A., Troschiev S.Y., Buga S.G., Blank V.D.** Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching. *Phys. Status Solidi A*. 2018. V. 215. N 22. P. 1800273. DOI: 10.1002/pssa.201800273.
24. **Golovanov A.V., Luparev N.V., Troschiev S.Yu., Tarelkin S.A., Shcherbakova V.S., Bormashov V.S.** Two-Step Reactive Ion Etching Process for Diamond-Based Nanophotonics Structure Formation. *Phys. Status Solidi A*. 2021. V. 218. N 5. P. 2000206. DOI: 10.1002/pssa.202000206.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 25.06.2024

Received 24.04.2024

Accepted 25.06.2024