

УДК 538.958

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ-SiO<sub>2</sub> СО СВОЙСТВАМИ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

© 2023 г. Д. Н. Совык<sup>1,\*</sup>, К. А. Одинцов<sup>2,3</sup>, А. П. Большаков<sup>1</sup>, С. А. Дьяков<sup>4</sup>, С. С. Савин<sup>1,3</sup>, И. А. Федорова<sup>1</sup>, В. Ю. Юров<sup>1</sup>, В. М. Масалов<sup>1,5</sup>, В. Г. Ральченко<sup>1,\*\*</sup>, академик РАН В. И. Конов<sup>1</sup>

Поступило 21.06.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принято к публикации 03.07.2023 г.

Сообщается о синтезе периодических структур в виде композита монокристалльный алмаз-опал SiO<sub>2</sub> со свойствами фотонного кристалла в видимой области спектра.

**Ключевые слова:** фотонный кристалл, алмаз, опал, химическое осаждение из газовой фазы, композит, спектр отражения

**DOI:** 10.31857/S2686740023050127, **EDN:** UQCDJZ

1. Фотонные кристаллы (ФК) — среды с периодически модулированным показателем преломления света, позволяют управлять световыми потоками, усиливая, ослабляя или разделяя их. Алмаз является одним из немногих материалов для создания ФК видимого диапазона благодаря высокому показателю преломления ( $n = 2.4$ ) и оптической прозрачности, обладая при этом высокими прочностью, теплопроводностью, наличием центров окраски, таких как примесно-вакансионные центры NV, SiV, GeV, которые, будучи встроены в фотонный кристалл, обнаруживают повышенную яркость [1, 2]. Однако изготовление ФК из монокристалльного алмаза стандартными методами травления встречает многочисленные проблемы ввиду химической стойкости материала. С использованием плазменного травления до сих пор реализовать удалось лишь одномерные ФК в виде балки [2] и двумерные алмазные ФК [3].

Ранее трехмерные ФК из нанокристаллического алмаза были получены заращиванием алма-

зом пустот в темплате из объемного опала (периодической структуры из субмикронных сфер SiO<sub>2</sub>, получаемой путем самосборки в виде гранцентрированной кубической решетки) в процессе осаждения из газовой фазы (CVD-метод) [4–6]. Доля пустот в опале составляет 26%. Рост алмаза в порах в этом случае происходит на специально привносимых центрах кристаллизации — наночастицах алмаза на поверхности сфер, и, поскольку наночастицы-зародыши всегда случайно ориентированы, синтезируемый алмаз оказывается принципиально нанокристаллическим. Предпочтительным, однако, является создание ФК из монокристаллического алмаза, что позволило бы минимизировать потери из-за поглощения на дефектах и рассеяния на границах зерен.

Концепция изготовления монокристалльного ФК в виде композита алмаз-SiO<sub>2</sub> основана на эпитаксиальном проращивании алмаза методом CVD сквозь поры опалового слоя, уложенного на алмазной подложке, что было продемонстрировано для случая монослоя сфер SiO<sub>2</sub> [7]. В настоящей работе мы сообщаем о первой реализации этого подхода для опаловых пленок толщиной несколько монослоев сфер (порядка 10 слоев), изготовлении “запечатанных” в толще алмаза опаловых структур. Показано, что синтезированные композиты обладают свойствами ФК, демонстрируют брэгговский пик в спектрах отражения.

2. Схема получения композита опал-алмаз показана на рис. 1. Опаловые пленки наносили из водной суспензии монодисперсных сферических частиц SiO<sub>2</sub> диаметром  $245.3 \pm 3.5$  нм на полированные подложки монокристаллов синтетиче-

<sup>1</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

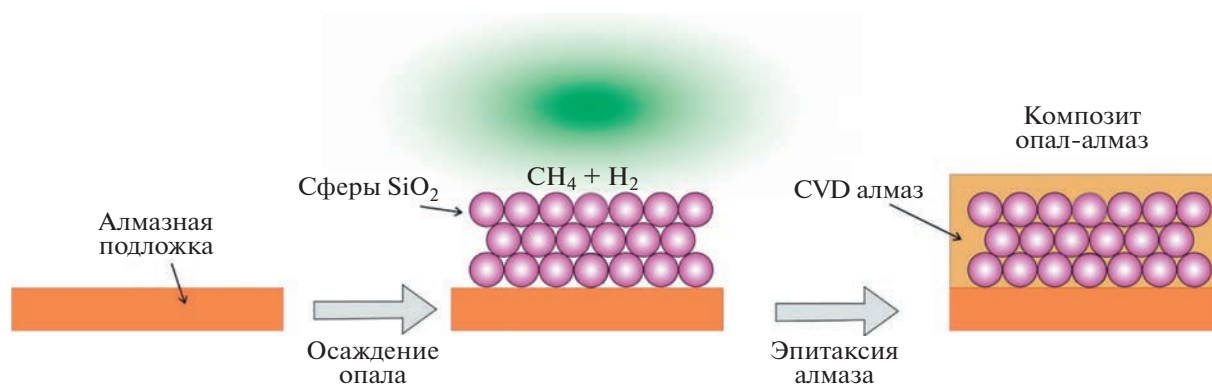
<sup>3</sup>МИРЭА — Российский технологический университет,  
Москва, Россия

<sup>4</sup>Сколковский институт науки и технологий,  
Москва, Россия

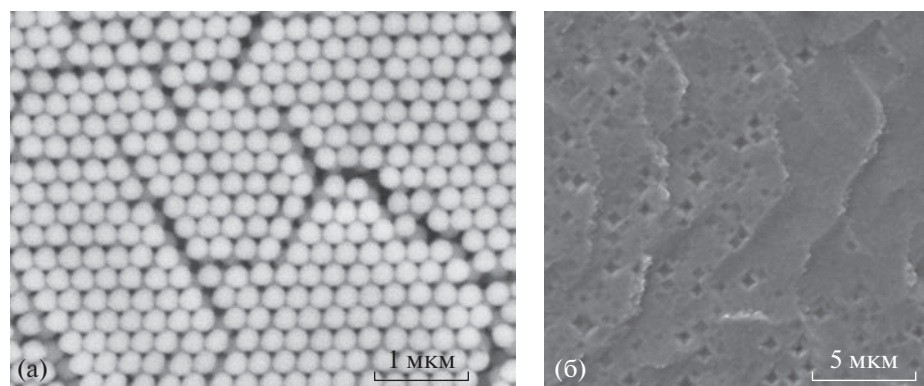
<sup>5</sup>Институт физики твердого тела  
имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

\*E-mail: sovyk@nsc.gpi.ru

\*\*E-mail: vg\_ralchenko@mail.ru



**Рис. 1.** Схема получения композита опал-алмаз путем эпитаксии и проращивания алмаза в СВЧ-плазменном реакторе сквозь поры в опаловой пленке на подложке из алмазного монокристалла.



**Рис. 2.** Изображение в растровом электронном микроскопе поверхности опаловой пленки толщиной 4 монослоя сфер SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б) осаждения алмаза.

ского алмаза с ориентацией основной грани (100). Сферы SiO<sub>2</sub> приготовлены модифицированным двухстадийным методом Штобера–Финка–Бона при гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) [8]. Опаловые слои осадились за счет капиллярных сил на погруженную в суспензию вертикально расположенную подложку [9], вытягиваемую с постоянной скоростью 0.5 мкм/с. Затем образцы отжигали в течение 3 ч в вакууме при 750°C с целью спекания и образования мостиков между сферами, придавая прочность структуре. Полученный образец с числом монослоев сфер  $N = 4$  продемонстрировал хорошее упорядочение (рис. 2а).

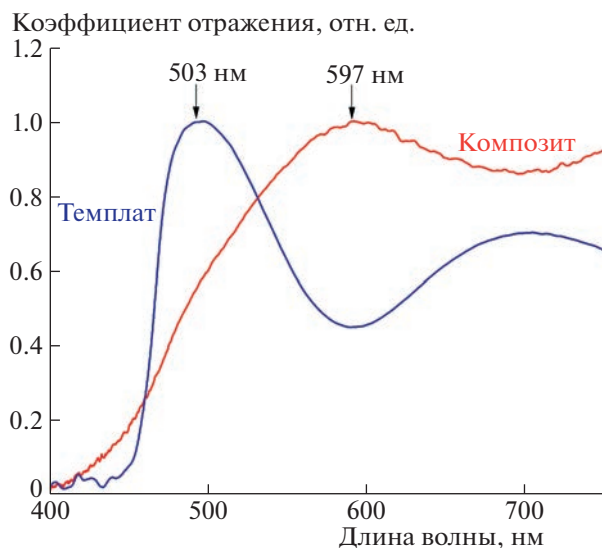
Эпитаксию алмаза проводили в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-300 (ООО “Оптосистемы”) [10] в смеси метан-кислород-водород при условиях: расход CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 80/20/900 см<sup>3</sup>/мин, мощность СВЧ излучения 5.1 кВт, давление 140 Торр, измеряемая пирометром SensorTherm M322 температура подложки 930°C, время осаждения 45 мин. Алмазная пленка полностью проросла сквозь поры в опале и полностью покрыла его (рис. 2б). На поверхности алмаза просматри-

ваются террасы, характерные для монокристаллического CVD-алмаза, а также ямки в виде инвертированных пирамид с размером стороны 300–500 нм, соизмеримые с размером одной сферы SiO<sub>2</sub>, которые могут формироваться из-за локального отставания процесса зарастания [7].

3. Спектры отражения образцов до и после осаждения алмаза измеряли при углах падения света  $\theta = 15^\circ$  на спектрометре HR4000 OceanOptics. Найдено, что для исходного опала и выращенного композита сохраняется высокая упорядоченность структуры, дающая для грани (111) брэгговское отражение света на длине волны  $\lambda_{\max(111)}$ , характерное для ФК:

$$\lambda_{\max(111)} = 2d_{111} \cdot \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

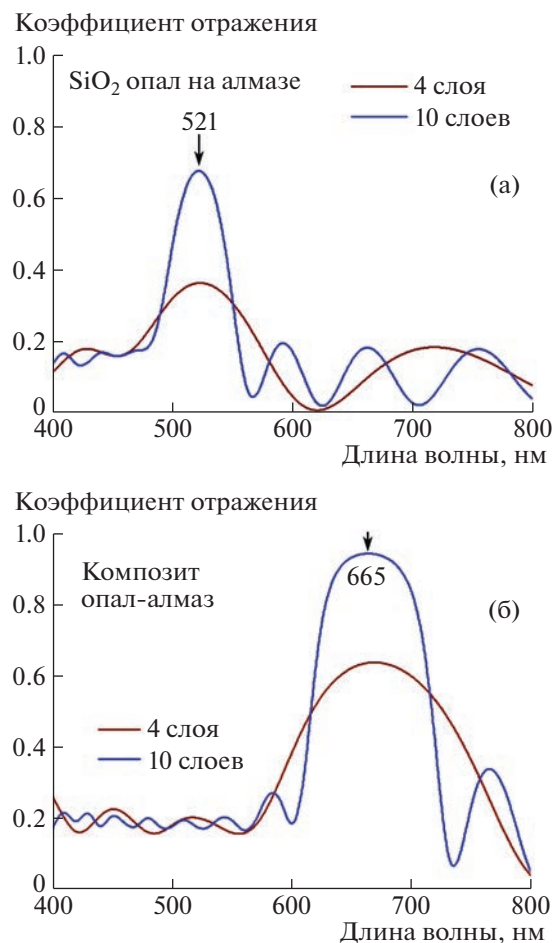
где  $d_{111} = 0.816 D$  – период решетки опала со структурой ГЦК, состоящей из сфер диаметром  $D = 245$  нм,  $\epsilon_{\text{eff}}$  – эффективная диэлектрическая проницаемость ФК,  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{SiO}_2} f + (1 - f) \epsilon_{\text{air}}$ ,  $f = 0.74$  – коэффициент заполнения пористой структуры,  $\theta$  – угол падения света ( $0^\circ$  при нормальном падении).



**Рис. 3.** Спектры отражения для исходного темплата опал-на-алмазе и композита опал-алмаз (нормированы на единицу). Брэгговский пик  $\lambda_{\max(111)} = 597$  нм для композита смещен в красную сторону по отношению к темплату вследствие увеличения  $\epsilon_{\text{eff}}$ .

Для исходной опаловой пленки после отжига при  $750^\circ\text{C}$   $n_{\text{SiO}_2} = (\epsilon_{\text{SiO}_2})^{1/2} = 1.396$  и  $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 1.95$ ,  $\epsilon_{\text{eff}} = 1.703$  и при  $\theta = 15^\circ$  величина по формуле (1)  $\lambda_{\max}$  составляет 512 нм, что близко к измеренному положению пика отражения на 503 нм (рис. 3). При заполнении алмазом ( $n = 2.40$ ) пор в опале положение брэгговского пика смещается в красную сторону до  $\lambda_{\max} = 597$  нм (рис. 3) вследствие увеличения  $\epsilon_{\text{eff}}$  до 2.296. Однако этот сдвиг не достигает величины  $\lambda_{\max} = 671$  нм, следующей из (1), что мы связываем с контракцией периода опаловой матрицы и уменьшения доли  $(1 - f)$  объема пор при дополнительном спекании в процессе осаждения алмаза.

Моделирование спектров отражения полученных ФК выполнено методом матрицы рассеяния, основанном на Фурье-модальном методе [11]. Структура ФК разбивалась на элементарные плоские слои, периодические в направлениях  $x$  и  $y$  [12]. Одна сфера разбивалась на 30 слоев. Решение уравнений Максвелла в каждом слое производили путем разложения электромагнитных полей на пространственные Фурье-гармоники (всего 169 гармоник). При расчете проводилось усреднение по поляризации падающего излучения. В результате вычислялась матрица рассеяния, которая содержит полную оптическую информацию о структуре. Число монослоев  $N$  для сфер диаметром 245 нм меняли от 1 до 10, с целью проследить приближение спектров отражения к таковым для объемной структуры. Изменение периода опаловой структуры за счет отжига в процессе заполнения пор алмазом не учитывали.



**Рис. 4.** Расчетные спектры отражения для системы опал-на-алмазе (а) и композита алмаз-опал (б) с числом монослоев в сфер  $N = 4$  (коричневая линия) и  $N = 10$  (синяя линия). Диаметр сфер 245 нм, период  $d_{111} = 199.9$  нм.

Расчетные спектры отражения для системы опал-на-алмазе и композита алмаз-опал с числом монослоев сфер  $N = 4$  и  $N = 10$  представлены на рис. 4. Брэгговский пик для опала находится на 521 нм (рис. 4а), что близко к измеренной величине, причем для  $N = 4$  коэффициент отражения  $R$  составляет около 0.35, а для  $N = 10$  возрастает до 0.67. Для композита пик отражения имеет место при 665 нм (рис. 4б), величина отражения возрастает по сравнению с опалом:  $R = 0.67$  для  $N = 4$  и  $R = 0.93$  для  $N = 10$ , т.е. для 10 монослоев сфер композит проявляет свойства объемного ФК.

4. Таким образом, в работе синтезирован композиционный материал с периодической структурой, состоящий из монокристалльного алмаза и погруженного в него опалового слоя сфер  $\text{SiO}_2$ . Композит продемонстрировал свойства фотонного кристалла в видимой области спектра. Наш подход открывает путь к созданию инвертированных опалов из монокристалльного алмаза (путем

химического удаления сфер SiO<sub>2</sub>) для фотоники видимого и ИК-диапазона.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.С. Комленку за техническую помощь в приготовлении темплатов на алмазе и Ю.М. Крылову за помощь в подготовке статьи к публикации.

# ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-12-00403.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans R.E., Bhaskar M.K., Sukachev D.D., et al.* Photon-mediated interactions between quantum emitters in a diamond nanocavity // *Science*. 2018. V. 362. № 6415. P. 662–665.  
<https://doi.org/10.1126/science.aau4691>
2. *Kuruma K., Pingault B., Chia C., et al.* Coupling of a single tin-vacancy to a photonic crystal cavity in diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. № 23. P. 230601: 1–6.  
<https://doi.org/10.1063/5.0051675>
3. *Wan N.H., Mouradian S., and Englund D.* Two-dimensional photonic crystal slab nanocavities on bulk single-crystal diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 14. P. 141102: 1–4.  
<https://doi.org/10.1063/1.5021349>
4. *Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., et al.* Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // *Science*. 1998. V. 282. № 5390. P. 897–901.  
<https://doi.org/10.1126/science.282.5390.897>
5. *Ральченко В.Г., Совык Д.Н., Большаков А.П. и др.* Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 6. С. 1069–1071.  
<https://doi.org/10.1134/S106378341106028X>
6. *Kurdyukov D.A., Feoktistov N.A., Nashchekin A.V. et al.* Ordered porous diamond films fabricated by colloidal crystal templating // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. № 1. P. 015601: 1–8.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015601>
7. *Dai B., Shu G., Ralchenko V. et al.* 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // *Diam. Relat. Mater.* 2017. V. 73. P. 204–209.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.022>
8. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А.* Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 6. С. 1072–1076.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783411060229>
9. *Lange B., Fleischhaker F., Zentel R.* Functional 3D photonic films from polymer beads // *Physica Status Solidi (a)*. 2007. V. 204. № 11. P. 3618–3635.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.200776401>
10. *Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Shu G., et al.* Single crystal diamond growth by MPCVD at subatmospheric pressures // *Materials Today Communications*. 2020. V. 25. P. 101635: 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101635>
11. *Tikhodeev S.G., Yablonskii A.L., Muljarov E.A., Gippius N.A., Ishihara T.* Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slabs // *Phys. Rev. B*. V. 66. № 4. P. 045102: 1–17.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.045102>
12. *Dyakov S.A., Gippius N.A., Voronov M.M., et al.* Quasiguided modes of opaline photonic crystals covered by Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 045426: 1–7.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.045426>

# SYNTHESIS OF COMPOSITES DIAMOND-SiO<sub>2</sub> WITH PHOTON CRYSTAL PROPERTIES IN THE VISIBLE

**D. N. Sovyk<sup>a</sup>, K. A. Odintsov<sup>b,c</sup>, A. P. Bolshakov<sup>a</sup>, S. A. Dyakov<sup>c</sup>, S. S. Savin<sup>a,d</sup>, I. A. Fedorova<sup>a</sup>, V. Yu. Yurov<sup>a</sup>, V. M. Masalov<sup>a,e</sup>, V. G. Ralchenko<sup>a</sup>, and Academician of the RAS V. I. Konov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

<sup>c</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

<sup>d</sup>*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*

<sup>e</sup>*Osypan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

We report on synthesis of periodical structures by chemical vapor deposition in form of a composite “single crystal diamond – SiO<sub>2</sub> nanospheres” which shows photon crystal properties in the visible.

**Keywords:** photonic crystal, diamond, opal, chemical vapor deposition, composite structure, optical reflection spectrum