

# CVD diamant a nanodiamant

aneb jak vzniká a co umí?



V přechozích číslech TT vyšlo několik článků na téma nanotechnologie a v prvním z nich (č. 24/2004) se představil Czech Nano-team (<http://www.fzu.cz/~nanoteam/>). Materiál přinesl informace o iniciativě českých vědců pro pokrok v nanovědách a nanotechnologiích, určil problémy mikroelektroniky, které ji čekají při vstupu do éry nanoelektroniky. Další dva příspěvky naznačily možná řešení, totiž využití křemíkových nanočástic pro fotonické zpracování informace (č. 1/2005) a rozvoj spintroniky (č. 2/2005). Cílem příspěvku v tomto čísle je ukázat na další možnost řešení problémů nanoelektroniky, kterou je využití nových forem diamantu. Vždyť ve srovnání s běžně používaným křemíkem či GaAs má diamant řadu vynikajících vlastností.

## PROČ JE DIAMANT ZAJÍMAVÝ?

Nejen diamant, ale uhlík vůbec je výjimečný prvek v Mendělejevově periodické tabulce, protože na jeho schopnosti vázat se různými způsoby navzájem či s dalšími prvky je založen život na zemi. Při diamantové vazbě jde o nejpevnější a nejhustší možné uspořádání atomů v pevné látce (největší počet atomů v krychlovém centimetru). Proto je tvrdost diamantu největší. Z tohoto uspořádání atomů v diamantové mřížce pak vyplýv-

v rozměrech několika čtverečních milimetrů. Velké objemové krystaly diamantu neexistují.

Druhým problémem jsou obtíže, spojené s tzv. heteroepitaxním růstem (tj. růstem monokrystalu diamantu na cizí podložce, například křemíku), o průměru alespoň 10 cm.

Jiným důvodem byla obtížnost v dopování diamantu především příměsími donorového typu. Po 10 letech neúspěchů se zdařily první pokusy, ale v období cca 5 let byla us-

lupracujeme v rámci bilaterálního projektu CVD diamant - nový multifunkční materiál pro elektroniku a bioelektroniku.

Zatímco ve středověku se alchymisté marně snažili pomocí kamene mudrců transformovat olovo na zlato, současní technologové umí řešit problémy s přeměnou uhlíku na diamant, s epitaxním růstem či dopováním diamantu, ale jen v malém, omezeném měřítku. Jde totiž o extrémně obtížný technologický proces. Jen při unikát-

řeba rostou uhlíkové trubičky nanometrických průměrů.

## LZE TEDY VYROBIT DIAMANT O PRŮMĚRU 10 CENTIMETRŮ?

Věříme, že ano a to tzv. CVD metodou. Zkratka CVD značí „chemical vapor deposition - deponice z plynné fáze“. To znamená, že nejde o přírodní diamant ani o diamant syntetizovaný za extrémně vysokých teplot a tlaků (již řadu desetiletí používaný pro přípravu diamantového brusiva), ale o velmi čistý diamant připravený rozkladem směsi metanu a vodíku, např. v mikrovlnném výboji, za sníženého tlaku a při relativně nízké teplotě podložky, typicky 700-1000 °C. Tedy technologií hromadně používanou v současnosti v mikroelektronickém průmyslu. Podložkou může být např. křemíková destička o průměru 10 a více cm, opět standardně užívaná v elektronickém průmyslu.

Příklad takové komerční CVD aparatury firmy Aixtron, modifikované a pracující ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, je vidět na obr. č. 1.

## BIOKOMPATIBILITA A UNIKÁTNÍ POVRCHOVÉ VLASTNOSTI

Důležitou vlastností diamantu je jeho biokompatibilita. To znamená, že jej lidský organismus přijímá jako svoji přirozenou součást. Toho lze pak s výhodou použít k přípravě biosenzorů, které mohou být přímo implantovány do lidského organismu. Většina biosenzorů se však používá mimo lidský organismus a pouze využívá skutečnost, že vazba biologicky aktivních látek k povrchu diamantu je velmi pevná a stálá ve srovnání s vazbou na křemík či jiných materiálech.

Zakončení diamantového povrchu vodíkem či kyslíkem mění jeho povrchovou vodivost více než milionkrát, tyto unikátní povrchové vlastnosti pak umožňují pomocí oxidace hrotem AFM mikroskopu (mikroskop atomárních sil) vytvářet např. nanotranzistory či jiné umělé nanostruktury (konečně, lokální oxidace Ti pomocí hrotu AFM byla použita pro vytvoření loga Czech Nanoteam).

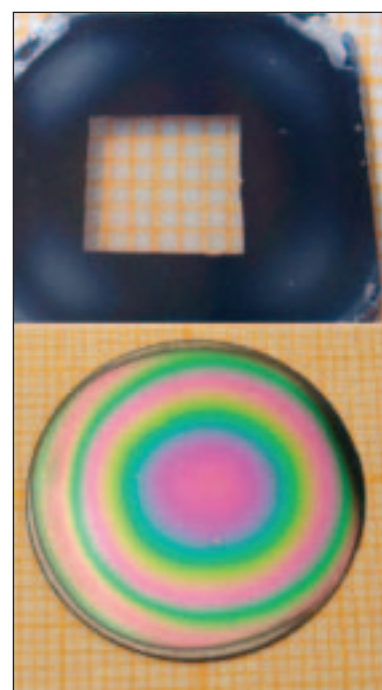
Změna elektrické vodivosti v povrchové vrstvě diamantu a nanodiamantu se používá pro konstrukci tranzistorů řízených elektrickým polem (FET - field effect transistor), které jsou základem dnešní mikroelektroniky. Obrázek č. 2 ilustruje již prováděné úspěšné pokusy s bioaktivací hradla diamantových tranzistorů, což umožňuje použít těchto součástek jako biosenzorů. Do budoucna se uvažuje o umístění neuronů na hradla těchto biotranzistorů řízených elektrickým polem (Bio-FET), a tím také o propojení elektronických a neurologických (mozkových) sítí.

## ČÍM JSME ZAČALI?

Na nové aparatuře (viz. obr. č. 1) jsme začali na křemíkových podložkách o průměru 50 mm nejprve pěstovat vrstvy polykryštalického diamantu, tlusté až několik desetin milimetru. Materiál (nejkvalitnější, tzv. IIa diamant) se vyznačuje dokonalou

optickou propustností v širokém oboru optického spektra a zajímavými elektronickými vlastnostmi, umožňující zhotovit zkušební detektory záření. Ve spolupráci s Univerzitou Palackého v Olomouci jsme zvládli i řezání diamantu laserem. Ale broušení a leštění hrubé, růstové strany polykryštalického materiálu zůstává obtížně řešitelné, nejen u nás, ale i všude ve světě. Jde o mnohem obtížnější úkol než leštění monokrystalického diamantu v diamantovém prstýnků, neboť fyzikální vlastnosti jednotlivých zrn závisejí na jejich orientaci. Tudy zřejmě cesta k diamantové elektronice nevede.

Cílem našeho úsilí i řady dalších laboratoří se proto stal růst tenkých



Obr. 3: Vrstvy nanodiamantu na křemíkové podložce, připravené ve FZÚ AV ČR. Na horním obrázku je v křemíkové podložce vyleštěný otvor 6x6 mm, zůstala jen půl mikrometru tenká průhledná nanodiamantová membrána. Na dolním snímku je tenká nanodiamantová vrstva na křemíkové destičce o průměru 1 palec (25 mm), ve které nastává efekt interference světla

nanodiamantových vrstev na křemíkových podložkách.

## PROČ PRÁVĚ NANODIAMANT, A CO JEŠTĚ SCHÁZÍ?

Víme, že nanodiamant se skládá z dokonalých diamantových nanozrn o rozměru cca 5 až 100 nanometrů. Materiál složený pouze z těch nejmenších, zhruba 5nanometrových zrn se někdy nazývá ultrananodiamant. Elektronické vlastnosti těchto tenkých nanodiamantových vrstev se neustále zlepšují, jak o tom svědčí výsledky řady spektroskopických metod, které jsme ve Fyzikálním ústavu AV vyvinuli. Daří se nám (zatím na křemíkových podložkách o průměru 25 mm) deponice méně než 1 mikrometr tenkých, velmi hladkých nanodiamantových vrstev a membrán, jak je vidět z obr. č. 3. Vrstvy jsou opticky dokonale propustné, očekáváme i dobré elektronické vlastnosti, neboť doba života fotogenerovaných nositelů v diamantových vrstvách je snadno měřitelná.

Po zvládnutí technologie růstu vrstev nanodiamantu jsme se nyní zaměřili na určování množství elektronických defektů a studium dopantů v těchto nanodiamantových vrstvách. A zdá se, že z hlediska bioaktivity povrchu se tyto nanodiamantové vrstvy ukazují dokonce výhodnější než diamantové monokrystaly. Proto věříme, že významné výsledky na sebe nenechají dlouho čekat, tím spíše, že v rámci zahajovaného projektu Centra nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku se otevírají další možnosti pro mezinárodní spolupráci. ●

RNDR. MILAN VANĚČEK, CSC.  
RNDR. JAN KOČKA, DRSC.  
FYZIKÁLNÍ ÚSTAV AV ČR, PRAHA



Obr. 1: Aparatura na depozici diamantových a nanodiamantových vrstev metodou rozkladu plynů v mikrovlnném plazmatu (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition). V levé části je řídicí počítač, vakuové čerpací zařízení a plynové průtokoměry, v prostřední části vlastní eliptický mikrovlnný reaktor, v pravé části pak mikrovlnný generátor (výkon 5 kW) a pomocné zařízení pro nukleaci nanodiamantu

vají i další extrémní vlastnosti diamantu, jako například velká tepelná vodivost při pokojové teplotě, několiknásobně převyšující vodivost mědi (a 20násobně vodivost křemíku), což řeší problémy s odvodem tepla z elektronických součástek. Dále pak schopnost elektronických součástek pracovat při vysokých teplotách (elektronické vlastnosti diamantových p-n diod jsou optimální při teplotách několika set stupňů celsia), při vysokých proudových hustotách, na vysokých frekvencích, a to i v chemicky agresivním prostředí.

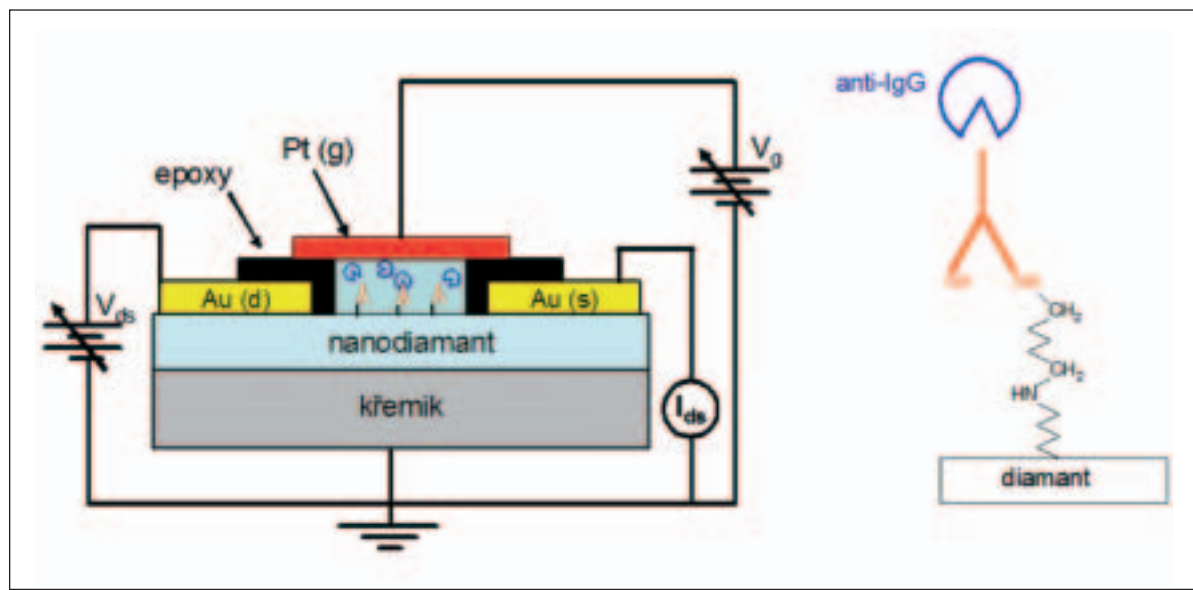
## JAKÉ JSOU PROBLÉMY DIAMANTU?

Pro monokrystalické diamantové vrstvy již byly demonstrovány funkční elektronické součástky s vlastnostmi mnohokrát převyšujícími křemík a jiné polovodiče. Proč, při všech svých výjimečných vlastnostech, není diamant materiálem číslo 1 v elektronickém průmyslu již dnes?

Prvním problémem je velikost monokrystalů, připravených tzv. homoepitaxním růstem (tj. na podložce ze shodného materiálu), který je již zvládnutý průmyslově, ale jde o růst na diamantových podložkách typicky

pěšnost dopování 1:100. Nyní konečně tři laboratoře na světě tuto problematiku reprodukovatelně zvládly a s jednou z nich, Ústavem pro materiálový výzkum v Belgii, těsně spo-

ních kombinacích deponičních parametrů vznikne dokonalý diamant, ve velké většině neroste nic, či grafit či směs různě vázaných uhlíkových atomů, za specifických podmínek pak



Obr. 2: Schematický obrázek biotranzistoru řízeného elektrickým polem (Bio-FET). Současně je schematicky naznačena vazba biologického objektu (lidský imunoglobulin G) na povrchu nanodiamantu ukončeného aminoskupinou. Pouze při selektivním zachycení anti-IgG dojde ke změně proudu  $I_{ds}$  biotranzistoru, a tím jeho detekci