

**SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ
ZIMNÍHO ODBORNÉHO A VZDĚLÁVACÍHO
SEMINÁŘE**

ROKYTNICE NAD JIZEROU

11—12.ÚNORA 2010

Published by Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.
Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Czech Republic

Editor: Mgr. Zdeněk Remeš, PhD.

©2010 FZÚ AVČR, v. v. i., Praha, Czech Republic. All rights reserved

ISBN 978-80-254-8633-7

Obsah

Optická spektroskopie tenkých vrstev ve střední infračervené oblasti (Z. Remeš)	4
Vliv excitační vlnové délky na měření a interpretaci Ramanovských spekter tenkých vrstev křemíku (M. Ledinský)	9
Growth of poly- and nano-crystalline diamond thin films by microwave plasma CVD process in ellipsoidal cavity reactor (A. Kromka).....	13
Etching of Polycrystalline Diamond Thin Films in FZU AVČR, v.v.i.: A brief Review (T. Ižák).....	18
Automotive control, data acquisition and evaluation of measurements – software for researchers: Labview (T. Ižák)	20
Electron paramagnetic resonance (M. Buryš).....	22
Nová nedestruktivní technika měření V-A křivek složených solárních článků (J. Holovský).....	26
Employing photo-resistive polymer for patterning seeding layer followed by selected-area diamond growth (O. Babchenko)	28

Předmluva

Zdeněk Remeš

První ročník Zimního odborného a vzdělávacího semináře probíhající ve dnech 11-12. února 2010 na rekreační chatě FZÚ AVČR, v.v.i. v Rokytnici nad Jizerou se setkal s velkým ohlasem zvláště mezi studenty vzhledem k možnosti využít volný čas ke sportovním aktivitám. Pronájem chaty byl hrazen z grantu GA202/09/0417 (poskytovatel GAČR) a proto od účastníků nebyly vybírány

žádné poplatky za účast a ubytování. Dopravu a stravu si každý účastník hradil individuálně. Příjezd na chatu se uskutečnil společně vlakem ve středu 10. února večer, odjezd opět vlakem v sobotu 13. února dopoledne. Přednášky a diskuze probíhaly ve čtvrtek a pátek od 16:00 do 22:00 ve společenské místnosti s provizorně nainstalovaným promítacím plátnem a datovým projektorem. Spartanský charakter celé akce bohatě vyvážila přátelská a tvůrčí atmosféra přítomných účastníků. Cílem semináře bylo seznámit studenty s technologiemi a charakterizačními metodami dostupnými na vybraných pracovištích FZÚ AVČR, v.v.i. a poskytnout jim prostor k prezentaci výsledků dosažených v rámci jejich vlastní práce. Přednášky vědeckých pracovníků byly pojaty jako obecný úvod do 3 vybraných tematických okruhů s přihlédnutím k reálným možnostem na pracovištích FZÚ AVČR, v.v.i. (Fourierovská spektroskopie v infračervené oblasti, Ramanovská spektroskopie a Technologie růstu tenkých diamantových vrstev). Přednášky studentů se týkaly problematiky řešené v rámci jejich doktorantského studia. Prvního ročníku se zúčastnili 3 vědečtí pracovníci a 4 PhD. studenti, a to z oddělení 26 (Oddělení tenkých vrstev a nanostruktur) a 27 (Oddělení optických materiálů). Doufáme, že v následujících letech navážeme na zdárně započatou tradici a že se do našich seminářů zapojí i studenti z dalších oddělení FZÚ AVČR, v.v.i. Abychom Zimní odborné a vzdělávací semináře v Rokytnici nad Jizerou ještě více atraktivnili, chceme v druhém ročníku plánovaném na 17-18. února 2011 mimo jiné např. zorganizovat přednášky z počítačové grafiky a digitální fotografie.

Optická spektroskopie tenkých vrstev ve střední infračervené oblasti

Zdeněk Remeš

Fyzikální ústav Akademie věd České Republiky, v.v.i., Cukrovarnická 10, Praha 6, 160 00, Česká Republika, remes@fzu.cz

Abstrakt. V tomto článku shrnuji některé své zkušenosti s měřením optických vlastností tenkých vrstev. Článek je zaměřen na měření optických spekter ve střední infračervené oblasti, tak jak je provádíme ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i .

Infračervená spektroskopie patří mezi nejdůležitější metody optické spektroskopie. Začala se rozvíjet již před 2. světovou válkou jako fyzikální metoda umožňující studium molekulových vibrací a kmitů krystalové mřížky (fononů) [1]. Časté je dnes použití této metody jako metody chemické analýzy ke studiu funkčních skupin organických látek a to v plynném, kapalném i pevném skupenství. Dlouhou dobu se však jednalo o velmi specializovanou, málo dostupnou metodu. Např. v 70-tých letech 20. století fungovalo v Československu jen několik specializovaných laboratoří vybavených klasickými infračervenými disperzními spektrometry. Teprve po roce 1990 se rozšířily moderní infračervené spektrometry založené na metodě FTIR. Zatímco v klasickém disperzním spektrometru je hlavním optickým elementem difrakční mřížka nebo hranol, pracuje FTIR spektrometr na principu Michelsonova interferometru, kde hlavním optickým elementem je dělič světla (*beamsplitter*). FTIR spektrometry jsou dnes relativně dostupné (již za cenu okolo 10 tis. €) a nenáročné na ovládání i údržbu, a proto se široce používají nejenom v základním ale i aplikovaném výzkumu. Komerční FTIR spektrometr je řízený počítačem za pomoci uživatelsky přívětivého software a je pro snadnou obsluhu vhodný i pro výuku studentů. V naší laboratoři používáme tzv. *research grade* FTIR spektrometry jak pro měření ve střední infračervené oblasti (MIR: vlnově 4000–400 cm^{-1} , tj. vlnová délka 2,5–25 μm) tak v blízké infračervené oblasti (NIR: 15000–4000 cm^{-1} , tj. 0,7–2,5 μm) a dokonce i ve viditelné oblasti (VIS: vlnově 25000–15000 cm^{-1} , tj. vlnová délka 0,4–0,7 μm).

Spektroskopie ve střední infračervené oblasti je optická měřicí metoda využívající interakce molekulových elektrických dipólů a elektromagnetické vlny. Kmitů krystalové mřížky či přítomnost polárních funkčních skupin ať už v objemu či na povrchu vzorku se projevuje charakteristickou absorpcí. Pokud molekula nebo krystal nemá elektrický dipól (např. O_2 , N_2), pak obvykle neinteraguje s infračerveným světlem vůbec, nebo jen slabě. Proto je suchý vzduch ve střední infračervené oblasti dobře propustný. Naopak polární molekuly H_2O silně absorbují v oblasti spektra 3900–3500 cm^{-1} a 1900–1300 cm^{-1} . V oblasti 2400–2300 cm^{-1} navíc absorbují oxid uhličitý [2].

Na našem pracovišti máme nainstalované dva komerční FTIR spektrometry Nicolet Nexus 870, každý v pořizovací ceně okolo 100 tis. €. Cena za příslušenství k FTIR spektrometru (tj. různé nástavce, detektory, ATR krystaly, polarizátory, atd.) se obvykle pohybuje v řádu několika tisíců €.

1. Zdroje světla: halogenová lampa (25000–2800 cm^{-1}), žhavená keramická tyčinka (9500–50 cm^{-1})

2. Detektory: Si fotodiody (25000–8600 cm^{-1}), termoelektricky chlazený pyrodetektor na bázi deuterovaného triglycinu sulfátu DTGS (12500–350 cm^{-1}), fotodiody MCT (*mercury-cadmium-telurid*) chlazená kapalným dusíkem (11000–800 cm^{-1})

3. Děliče světla (*beamsplitters*): křemen (25000–2800 cm^{-1}), (a-Ge)-KBr (7400–375 cm^{-1}), (a-Si)- CaF_2 (14500–1200).

4. *Beam condenser* (Spectra-Tech, Inc.) pro měření transmisních spekter malých vzorků o rozměru několika mm

5. *10SPEC 10 degree specular reflectance accessory* (standardní reflexní spektra)

6. *The Hot-One Transmission Cell for High Temperature Sample Analysis* (do 700°C v ochranné atmosféře dusíku, chlazené vodou)

7. *Diffuse reflectance accessory* (PIKE Technologies) (reflexní spektra rozptylujících vzorků)

8. *Gateway ATR 6 reflection horizontal accessory* (kapalné a práškové vzorky, ATR hranoly ZnSe, Si a Ge)

9. *Monolayer/Grazing Angle Accessory (Specac Ltd.)* vhodné proměření reflexních spekter s variabilním úhlem dopadu (8-85°), polarizátory pokrývají spektrum 11000-600 cm⁻¹

10. Příslušenství pro měření fotoproudu metodou *Fourier-Transform photocurrent spectroscopy (FTPS)*: Keithley 6517A electrometr (slouží též jako zdroj konstantního napětí), zesilovače Stanford Research Systems SR560 a SR570, EG&G Princeton Applied Research lock-in amplifier 5210

11. Zajímavým rozšířením k FTIR spektrometru je z hlediska aplikací infračervený mikroskop umožňující skenování vzorků s rozlišením až 10 μm (cena nad 10 tis. €, zatím nezakoupeno).

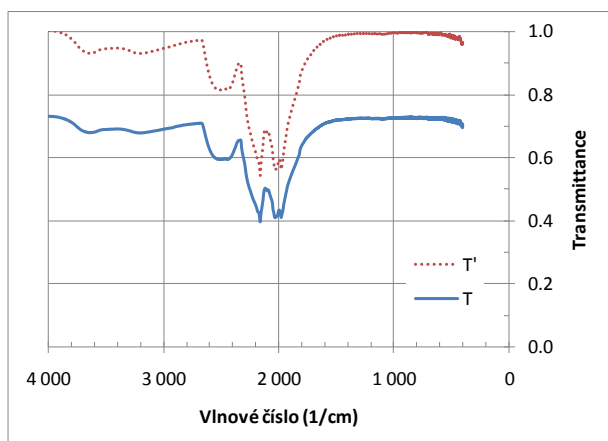
Standartní měření ve střední infračervené oblasti spektra 4000-400 cm⁻¹ provádíme pomocí infračerveného zdroje světla a děliče světla (a-Ge)-KBr. Jako detektor používáme buď pyrodetektor nebo fotodiodu. Nevýhodou fotodiody je nutnost chlazení kapalným dusíkem a omezený spektrální rozsah (světlo s vlnočtem nad 800 cm⁻¹, tj. s vlnovou délkou pod 12,5 μm). Naopak podstatnou výhodou je asi o 2 řády vyšší citlivost oproti pyrodetektoru. V Tabulce 1 uvádím přehled metod infračervené spektroskopie, které používáme v naší laboratoři.

Laboratoř FTIR spektroskopie musí být klimatizována, neboť FTIR spektrometr je citlivý ke změnám teploty. FTIR spektrometry musí být umístěny na stabilních, nejlépe antivibračních optických stolech. Při měření ve střední infračervené oblasti je nutné měřit v ochranné atmosféře, např. suchý vzduch nebo destilovaný dusík o průtoku 10 litrů/min za standardní teploty a tlaku. To představuje spotřebu kapalného dusíku asi 1 litr/hod. Proto je třeba počítat s náklady na spotřebu kapalného dusíku v řádu desítek tisíc Kč ročně. Je třeba si dávat pozor na kontaminaci FTIR spektrometru organickými látkami, např. prachem usazeným na optických součástkách, která se projeví hlavně absorpcí v oblasti okolo 2900-2800 cm⁻¹ (vibrace CH₃/CH₂ vazeb). K potlačení prašnosti v optické laboratoři je třeba udržovat v laboratoři mírný přetlak pomocí ventilátoru, který vhání do místnosti teplotně stabilizovaný a čištěný vzduch přes HEPA filtry které je třeba pravidelně vyměňovat. Je tedy třeba zdůraznit, že náklady na provoz FTIR spektrometru nejsou zanedbatelné.

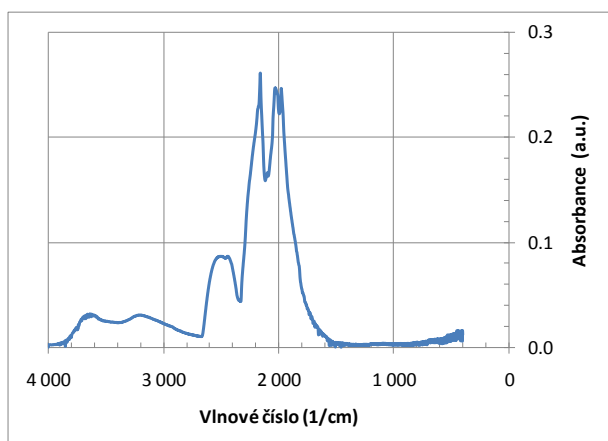
Ve FTIR spektroskopii téměř vždy měříme za stejné konfigurace podíl dvou spekter. První spektrum měříme bez vzorku (*background B*) a druhé se vzorkem (*sample S*). Např. pokud měříme v transmisním módu, měříme referenční spektrum *B* s prázdným držáčkem bez vzorku, do kterého poté vložíme vzorek a změříme spektrum *S* a vypočteme *transmitanci* $T=S/B$. V reflexním módu měříme spektrum *reflektance R* různě, např. tak, že při měření referenčního spektra použijeme zlaté zrcátko nebo podložku bez tenké vrstvy. Absorpční spektra v módu ATR měříme tak, že nejprve změříme referenční spektrum s čistým hranolem a poté hranol pokryjeme zkoumanou látkou. V infračervené spektroskopii nás zajímá hlavně změna ΔT , ΔR nebo ΔATR vzhledem k referenčnímu spektru. Navíc důležité nejsou ani tak změny celkové (např. ΔT) jako spíše změny interní (např. $\Delta T'$) korigované na ztráty reflexí na rozhraní tenké vrstvy a vzduchu, případně tenké vrstvy a podložky. V minulosti se infračervená spektra zobrazovala jako funkce vlnové délky $\lambda[\mu\text{m}]=10000/\nu[\text{cm}^{-1}]$. Dnes je zvykem vynášet spektra jako funkce vlnočtu $\nu[\text{cm}^{-1}]$ v obráceném pořadí.

Tab. 1 Přehled vybraných metod FTIR spektroskopie.

Metoda / pozn.	Příklady použití
<p><i>Transmisní spektroskopie</i></p>	<p>Tenká podložka oboustranně leštěná, tenká vrstva na průhledné podložce, membrána, zředěná kapalina v kyvetě (ředidlo např. chloroform), prášek zředěný KBr práškem a slisovaný do tablet.</p>
<p><i>Infrared reflectance-absorbance spectroscopy (IRRAS)</i></p> <p>Malý úhel dopadu a nepolarizované světlo</p>	<p>Tenká vrstva na dobře reflektující neabsorbující jednostranně leštěné podložce, vhodné např. pro polymerní vrstvy na jednostranně leštěné křemíkové podložce, nevhodné pro vrstvy na absorbujících podložkách jako např. na skle.</p>
<p><i>Attenuated total reflectance (ATR)</i></p> <p>Často nahrazuje metody transmisní spektroskopie kapalných nebo práškových vzorků</p>	<p>Kapalina, prášek nebo pružná membrána. Prášek je třeba nanést tak aby vytvořil souvislou vrstvu, např. adsorpcí zaschnutím z roztoku); membránu je třeba důkladně přitlačit k ATR hranolu.</p>
<p><i>Grazing angle reflectance (GAR)</i></p> <p>Měří se podíl reflexe p- a s-polarizovaného světla dopadajícího pod velkým úhlem (~75°)</p>	<p>Monovrstvy organických látek deponované přímo na kovové podložce, typicky na zlatě.</p>
<p><i>Brewster angle reflectance (BAR)</i></p> <p>Reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího pod Brewsterovým úhlem před a po funkcionalizaci povrchu; výhodou této metody je potlačení interferencí v tenké vrstvě, úhel dopadu se řídí indexem lomu tenké vrstvy.</p>	<p>Studium funkcionalizace povrchu neabsorbující tenké vrstvy deponované na kovové podložce.</p>
<p><i>Fourier transform photocurrent spectroscopy (FTPS)</i></p> <p>Obvykle v kryostatu při nízkých teplotách</p>	<p>Fotocitlivé tenké vrstvy na nevodivých podložkách, např. donory, akceptory a defekty v tenkých vrstvách polovodičů deponovaných na skle.</p>



Obr. 1 Transmittance monokrystalu diamantu tloušťky 0,5 mm, měřená (T) a přepočítaná na interní (T'). Spektrum ukazuje multi-fononovou absorpci kmitů diamantové krystalové mřížky.



Obr. 2. Absorbance monokrystalu diamantu tloušťky 0,5 mm. Spektrum ukazuje slabou multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky. Absorbance byla korigována na základní čáru v oblasti zanedbatelné absorpce pod 1500 cm^{-1} .

Pro lepší názornost slouží následující příklad. Změřili jsme infračervené spektrum T krystalu diamantu vyleštěného do tvaru destičky tlusté 0,5 mm jako podíl FTIR spektra měřeného se vzorkem (S) a bez vzorku (B), tj. $T=S/B$, viz Obr. 1. Vzhledem k tomu, že diamant vykazuje poměrně silnou ale spektrálně málo závislou reflexi $R \approx 0,27$, vypočteme interní transmittanci jako $T' \approx T/(1-0,27)$. Spektrum interní transmittance ukazuje multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky diamantu. Energie optického fononu odpovídá vlnočtu 1332 cm^{-1} a je dobře známá z měření spekter Ramanova rozptylu. V diamantové mřížce je jednofononová optická

absorpce zakázaná v důsledku symetrie mřížky. Proto nedopovaný diamant slabě absorbuje až v pásu kolem 2000 cm^{-1} odpovídající dvoufononové absorpci infračerveného světla na kmitech krystalové mřížky.

Tab. 2 Typické hodnoty optické absorpce A

$A > 1$	0,01 - 1	0,001-0,01	$A < 0,001$
Příliš silná	Optimální	Slabá	Extrémně slabá, velmi náročné měření
Zmenšit tloušťku vrstvy, zředit prášek nebo kapalinu	DTGS detektor	MCT(77K) detektor, pečlivá příprava vzorků	pouze spec. metody jako např. GAR, ATR s mnohonásobným odrazem nebo FTPS

Nevýhodou zobrazování FTIR spekter v lineárním měřítku je omezený dynamický rozsah, kvůli kterému není možné detailně zobrazit zároveň slabé i silné absorpční pásy. Je proto výhodnější zobrazovat optickou absorpci v logaritmickém měřítku, viz Obr. 2. V praxi se vžilo užívání optické absorpce $A = -\log(S/B) - C$ definované jako záporně vzatý dekadický logaritmus podílu spektra vzorku S a referenčního spektra B a normovaný pomocí volitelného parametru C na nulovou hodnotu v té oblasti spektra, ve které předpokládáme zanedbatelnou absorpci. Výhodou takto definované optické absorpce je to, že stejnou definici lze použít nejen pro transmisní, ale i reflexní a ATR spektra. Veličina C se nazývá korekce základní čáry (*background correction*) a obvykle se jedná o konstantu, v odůvodněných případech lze použít i spektrálně závislou korekci, např. přímku rostoucí s vlnočtem pro korekci spektra na rozptyl. Čtenář získá cit pro hodnoty optické absorpce pomocí Tabulky 2.

Pro organické tenké vrstvy, např. polymery, platí pravidlo, že hodnoty A řádově odpovídají tloušťce vrstvy v mikrometrech. Z toho vyplývá, že optimální tloušťka pro měření optické

absorpce v organických tenkých vrstvách je 100-1000 nm. Pro anorganické látky toto pravidlo neplatí, např. tenká vrstva diamantu tloušťky několika set nm vykazuje neměřitelně malou absorpční v infračerveném spektru ($A < 0,001$). To je ovšem výhodné, pokud používáme diamant jako neabsorbující podložku. Např. v současné době řešíme problém jak měřit FTIR spektra monovrstvy proteinů (tloušťka několik nm) adsorbovaných na diamantovém povrchu. Zjistili jsme, že vhodnou metodou je měření reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího na tenkou vrstvu nanokrystalického diamantu pod Brewsterovým úhlem za předpokladu, že diamantová vrstva je deponována na kovové podložce. Jedná se o originální metodu vyvinutou v naší laboratoři. Výsledky budou prezentovány formou přednášky na mezinárodní konferenci *21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2010)* konané 5-9. září v Budapešti.

Přítomnost volných nositelů náboje ovlivňuje optická spektra reflexe v infračervené oblasti. Tohoto jevu využíváme k bezkontaktní analýze difuzních profilů křemíkových desek vyráběných průmyslově firmou Solartec s.r.o. v Rožnově pod Radhoštěm. V roce 2010 jsme podali v rámci soutěže Technologické Agentury ČR (TAČR)

příhlášku projektu „*Modifikace jednotlivých technologických zařízení dávkových procesů pro zvýšení výtěžnosti výroby vysoce účinných křemíkových solárních článků s využitím modelovacích softwarů technologických procesů CFD-ACE+ a Flow Simulation*“. Projekt je plánován na roky 2011-2014. Úhlově závislá optická reflexe dopovaných křemíkových desek bude měřena ve FZÚ AV ČR, v.v.i. pomocí infračerveného spektrometru Nicolet FTIR Nexus vybaveného příslušenstvím pro měření polarizované reflexe pod proměnným úhlem 8-85° v oboru spekter 1 - 20 μm .

Poděkování Tento příspěvek vznikl za podpory Výzkumného záměru AV0Z10200521 a grantů MEB0810081 (poskytovatel MŠMT ČR) a GA202/09/0417 (poskytovatel GAČR)

Reference

- [1] Horák, M. a Papoušek, D. *Infračervená spektra a struktura molekul*. Praha : Academia, 1976.
- [2] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition. : Wiley, 2001.

Vliv excitační vlnové délky na měření a interpretaci Ramanovských spekter tenkých vrstev křemíku

Martin Ledinský

Fyzikální ústav Akademie věd České Republiky, v.v.i., Cukrovarnická 10, Praha 6, 160 00, Česká Republika, ledinsky@fzu.cz

Abstrakt. V tomto článku se budeme zabývat vlivem vlnové délky použitého excitačního laseru na měření a interpretaci Ramanových spekter. Budou diskutovány efekty jako zahřívání vzorku při měření, luminiscenční pozadí a degradace vzorku měřením. Podrobněji se budeme věnovat vlivu absorpce budícího záření na interpretaci Ramanových spekter a popsané efekty aplikujeme pro případ tenkých vrstev amorfního a mikrokryсталického křemíku.

Vliv excitační vlnové délky

Výběr vhodné excitační vlnové délky je první a velmi důležitou částí plánování experimentu. Pro případ nerezonančního Ramanova rozptylu je možné jeho intenzitu vyjádřit vztahem [1]:

$$I_s = 4\pi^2 I_e a^2 \nu_R^4 |e_e \alpha e_s|^2 d\Omega \quad (1)$$

kde α je tenzor rozptylu (popisující symetrii problému), e_e a e_s jsou jednotkové vektory ve směru excitačního a rozptýleného záření, $a = 1/137$, I_e je intenzita dopadajícího záření a ν_R je vlnocet rozptýleného záření. Signál je tedy přímo úměrný intenzitě excitace a čtvrté mocnině absolutního vlnocetu. Intenzita Ramanova rozptylu je proto při excitaci HeCd laserem na 442 nm 10x vyšší než při buzení diodovým laserem o vlnové délce 785 nm o stejném výkonu.

Podstatné zesílení Ramanova signálu se objevuje také v případě, že je excitační vlnová délka v prerezonanční nebo rezonanční oblasti spektra měřené látky. Jedná se o případ, kdy je energie fotonu blízká, respektive rovná energii přechodu do vyššího elektronového stavu. Kromě zesílení může dojít k výrazným změnám spektra jako je posun čar, případně objevení čar nových (v nerezonančních podmínkách pro detekci příliš slabých) [2]. Nejdůležitější pro výběr optimální budící vlnové délky je absorpce vzorku a to hned z několika hledisek:

Vliv zvýšené teploty - pokud měřený vzorek silně absorbuje budící záření, mění se energie světelného svazku v tepelnou energii. Pokud není zajištěn odvod tepla (například kvůli malé

tepelné vodivosti materiálu), vzorek se zahřívá a spektrum Ramanova rozptylu se výrazně mění (rozšiřuje se, případně může dojít i k posuvu [3]). Měřený signál přestává být přímo úměrný intenzitě budícího svazku (dochází k saturaci).

Degradace vzorku - zejména v případě fotocitlivých materiálů nebo různých druhů polymerů může při ozáření intenzivním laserovým paprskem dojít k trvalým chemickým změnám vzorku. Ty se mohou projevit ve změně Ramanova spektra zkoumaného materiálu, popřípadě i ve změně optických vlastností pozorovaných optickým mikroskopem (v extrémním případě může dojít k vypálení místa na vzorku).

Luminiscence - absorpce excitačního záření vzorkem je často doprovázena luminiscencí. Luminiscenční signál je typický velkou pološířkou (často se objevuje ve formě pozvolna narůstajícího pozadí), jeho intenzita může být o několik řádů vyšší než intenzita hledaného Ramanova rozptylu. Luminiscenční signál od Ramanova signálu poznáme při změně vlnové délky budícího záření. Posun Ramanova signálu od budící čáry je vždy stejný, luminiscenční pás se v takovém případě mění.

Změna aktivního objemu - absorpce excitačního záření $\alpha(\lambda_E)$ vrstvou způsobuje exponenciální pokles intenzity budícího záření I_0 se zvětšující se hloubkou průniku do materiálu x:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda_E)x} \quad (2)$$

Intenzita Ramanova signálu je úměrná intenzitě budícího záření v místě interakce. Pokud měříme

v geometrii zpětného rozptylu, prochází ramanovský signál materiálem před detekcí ještě jednou - zpět (s delší vlnovou délkou a tedy i jinou absorpcí $\alpha(\lambda_R)$). Proto můžeme celkovou intenzitu ramanovsky rozptýleného signálu R_I vyjádřit integrálem:

$$R_I \sim \int_0^d I_0 e^{-\alpha(\lambda_E)x} e^{-\alpha(\lambda_R)x} dx \quad (3)$$

Pokud je tloušťka vrstvy d větší než efektivní hloubka průniku excitačního světla do materiálu $1/\alpha$ a absorpční koeficienty $\alpha(\lambda_E)$ a $\alpha(\lambda_R)$ ve vzorci (3) se příliš neliší, potom platí:

$$R_I \sim \int_0^\infty I_0 e^{-2\alpha(\lambda_E)x} dx = \frac{I_0}{2\alpha(\lambda_E)} \quad (4)$$

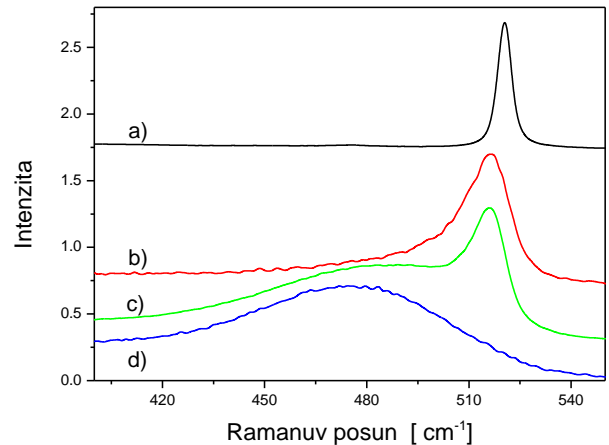
Je tedy zřejmé, že Ramanův signál je pro dostatečně tlusté vzorky úměrný polovině efektivní hloubky průniku budícího záření do materiálu. V literatuře je tato hodnota často označována jako ramanovská sběrná hloubka, Raman Collection Depth (RCD) [4]:

$$RCD = \frac{I_0}{2\alpha(\lambda_E)} \quad (5)$$

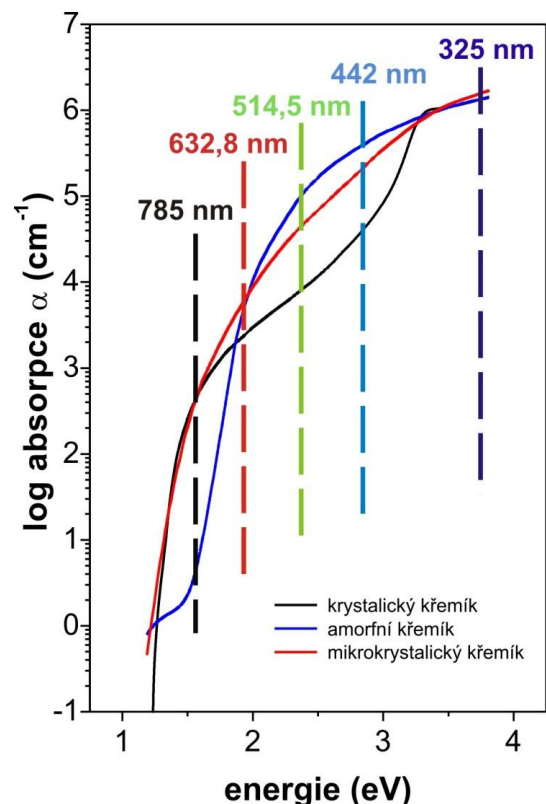
Z toho je zřejmé, že se změnou excitační vlnové délky (absorpce) měníme efektivní objem materiálu, který se světlem interaguje. Tento fakt je velmi podstatný zejména pro tloušťkově nehomogenní materiály jako je například mikrokrytalický křemík.

Interpretace Ramanových spekter amorfního a mikrokrytalického křemíku

Krytalický křemík patří ke standardům Ramanovy spektroskopie, jeho nejintenzivnější pás ležící u $520,5 \text{ cm}^{-1}$ se používá ke kalibračním účelům. Ramanova spektroskopie je vhodná k charakterizaci křemíku ve všech jeho podobách. V případě tenkých vrstev mikrokrytalického křemíku dokážeme pomocí Ramanovy spektroskopie odlišit amorfní a mikrokrytalickou formu křemíku. Tohoto faktu se využívá při zjišťování objemového podílu krytalické fáze (krytalinity) mikrokrytalických vrstev.



Obrázek 1: Spektra Ramanova rozptylu a) krytalického křemíku, b) plně mikrokrytalické křemíkové vrstvy, c) vrstvy s obsahem amorfni i mikrokrytalické fáze a d) amorfni vrstvy (spektra jsou kvůli přehlednosti vertikálně posunuta).



Obrázek 2: Absorpční spektra krytalického, amorfního a mikrokrytalického křemíku v širokém spektrálním oboru. Svislými čarami jsou znázorněny pozice excitačních zdrojů dostupných ve FzÚ AV ČR.

Ramanova spektra krystalického křemíku a tři reprezentativních vzorků tenkých vrstev křemíku jsou vynesena do obrázku 1. Ramanovo spektrum krystalického křemíku (a) vykazuje úzký (4 cm^{-1} široký) pás o posunu $520,5\text{ cm}^{-1}$. Ten odpovídá interakci budícího záření s longitudinálními a transverzálními optickými (LO-TO) fonony. Mírně asymetrický spektrální tvar pásu je dán hustotou fononových stavů a zákonem zachování momentu hybnosti. Spektrum (b) bylo naměřeno na mikrokrytalické tenké vrstvě s vysokým obsahem krystalitů. Jeho spektrální tvar je podobný pásu krystalického křemíku, obvykle je ale posunutý k 517 cm^{-1} . Jeho šířka je díky relaxaci zákona zachování hybnosti v neideálním krystalu výrazně větší (okolo 14 cm^{-1}), asymetrie pásu je výraznější. Rozšíření mikrokrytalického spektra k budící čáře je způsobeno různou měrou interního stresu v jednotlivých mikrokrytalických zrnech [5]. V případě Ramanova spektra amorfního křemíku (d) nacházíme velmi široký pás (60 cm^{-1}) ležící u 480 cm^{-1} . Pro amorfni látky již přestává být zákon zachování momentu hybnosti omezující, proto je tvar Ramanova spektra dán zejména hustotou fononových stavů. Ramanova

spektra tenkých vrstev s obsahem obou fází vykazují mikrokrytalický i amorfni spektrální pás (c).

Posun Ramanova pásu mikrokrytalického křemíku ze standardní pozice $C_{c-Si} = 520,5\text{ cm}^{-1}$ může být způsoben dvěma efekty. Prvním z nich je vnitřní pnutí ve vrstvě, které mění mřížkovou konstantu křemíku a tím i polohu LO-TO pásu. Pokud je pás posunut blíže k budící čáře, je pnutí σ_R ve vrstvě tahové, v opačném případě se jedná o pnutí kompresivní. Pro výpočet vnitřního pnutí v mikrokrytalické vrstvě najdeme v odborné literatuře tento vztah [4]:

$$\sigma_R [GPa] = -0.27(C_{\mu c-Si:H} - C_{c-Si}) [cm^{-1}] \quad (6)$$

kde $C_{\mu c-Si:H}$ je pozice mikrokrytalického pásu.

Druhým jevem způsobujícím posun ramanovského pásu může být relaxace zákona zachování momentu hybnosti v případě malých mikrokrytalických zrníček (projevuje se jen pro zrníčka menší než 10 nm , což obvykle není případ mikrokrytalického křemíku). Ramanův pás je v tomto případě posunut směrem k budící frekvenci a rozšířen [6].

Excitace	a-Si:H		μc -Si:H		c-Si	
	α	RCD	α	RCD	α	RCD
[nm] /[eV]	[cm^{-1}]	[nm]	[cm^{-1}]	[nm]	[cm^{-1}]	[nm]
785 / 1,58	50,5	$1 \cdot 10^5$	$1,31 \cdot 10^3$	3800	$1,5 \cdot 10^3$	3300
633 / 1,95	$1,23 \cdot 10^4$	400	$9,69 \cdot 10^3$	500	$3,3 \cdot 10^3$	1500
514 / 2,41	$1,25 \cdot 10^5$	40	$5,1 \cdot 10^4$	100	$9,7 \cdot 10^3$	500
442 / 2,81	$3,32 \cdot 10^5$	15	$1,63 \cdot 10^5$	30	$2,5 \cdot 10^4$	200
325 / 3,82	$1,23 \cdot 10^6$	4	$1,38 \cdot 10^6$	3,5	$1,36 \cdot 10^6$	3,5

Tabulka 1: Tabulka shrnuje hodnoty absorpčních koeficientů a RCD v amorfni, mikrokrytalickém a krystalickém křemíku pro excitační vlnové délky použité v této práci.

Jak již bylo zmíněno výše, podstatnou roli pro měření a interpretaci Ramanova spektra tenké vrstvy mikrokrytalického křemíku (zejména kvůli jeho tloušťkové nehomogenitě) hraje

vlnová délka budícího laseru, respektive absorpce laserového záření ve vrstvě. Následující tabulka shrnuje hodnoty absorpčního koeficientu amorfniho, mikrokrytalického a

krystalického křemíku naměřené na vlnových délkách laserů použitých v této práci. Hodnoty absorpce byly získány z dat používaných pro modelování solárních článků (viz obrázek 2 kde jsou zároveň vyznačeny dostupné zdroje laserového záření). Z těchto dat byly následně vypočteny hodnoty RCD (viz vztah (5)), které vypovídají o efektivním objemu materiálu, z kterého je sbírán Ramanův signál.

Z hodnot uvedených v tabulce můžeme vyvodit několik důležitých pozorování. První se týká UV excitace, kdy hloubka průniku je v případě tenké křemíkové vrstvy porovnatelná s tloušťkou oxidové vrstvy na povrchu (která již v UV není plně transparentní). Signál je velmi slabý a není vhodný k rutinním charakterizačním účelům. Při použití laseru s vlnovou délkou 442 nm, je intenzita Ramanova rozptylu výrazně vyšší. Hodnota RCD ukazuje, že zkoumáme vrstvu u povrchu vzorku o tloušťce několika 10 nm. Při měření kompletních tenkovrstvých slunečních článků je hodnota RCD₄₄₂ porovnatelná s tloušťkou dopované (N/P) vrstvy, kterou tímto způsobem zkoumáme selektivně. Podobnou informaci dostaneme i při měření s budící vlnovou délkou 514 nm (do spektra již ale začne přispívat i intrinsická vrstva). Pokud je vrstva deponována na podložku průhlednou pro excitační laser, je možné měřit ramanovská spektra i skrz podložku (tedy efektivně z druhé strany). To umožňuje zkoumání nukleační vrstvy a tedy i nukleace, která je zásadním faktorem pro výslednou strukturu vzorku.

RCD pro zbývající vlnové délky (633 a 785 nm) je výrazně větší. Pro obvyklou tloušťku tenké křemíkové vrstvy kolem 1 μm je v případě excitace na 785 nm absorpce zanedbatelná a

Ramanovo spektrum poskytuje informaci o celé tenké vrstvě. Pro 633 nm potom excitovaný objem odpovídá přibližně 1/2 tloušťky tenké vrstvy. Podrobnější diskuze o interpretaci Ramanových spekter v závislosti na hloubce průniku budícího záření je provedena v [5, 7].

Poděkování:

Tento výzkum byl podporován Výzkumným záměrem AV0Z 10100521 a projekty FP7 240826, LC510, LC06040, KAN400100701, IAA100100902, GA202/09/0417 (GAČR).

Reference:

- [1] G. Placzek. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt: Handbuch der Radiologie, VI.2, 205 (1934)
- [2] W. H. Weber and R. Merlin. Raman scattering in material science: Springer
- [3] R. Loudon. The Raman effect in crystals: Adv. Phys., 13, 423 (1964).
- [4] V. Paillard, P. Puech, R. Sirvin, S. Hamma, and P. Roca i Cabarrocas: J. Appl. Phys., 90, 3276-3279 (2001)
- [5] M. Ledinský, A. Vetushka, J. Stuchlík, T. Mates, A. Fejfar, J. Kočka and J. Štěpánek, J. Non-Cryst. Solids, 354, 2253 (2008)
- [6] G. Viera, S. Huet and L. Boufendi: J. Appl. Phys., 90, 4175-4183 (2001)
- [7] M. Ledinský, L. Fekete, J. Stuchlík, T. Mates, A. Fejfar and J. Kočka, J. Non-Cryst. Solids, 352, 1209 (2006)

Growth of poly- and nano-crystalline diamond thin films by microwave plasma CVD process in ellipsoidal cavity reactor

A. Kromka*, Z. Remeš, S. Potocký, J. Potměšil and M. Vaněček

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 162 53 Praha, Czech Republic, kromka@fzu.cz

Abstract. We present growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on silicon and glass substrates by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (CVD) technique. The growth of crystals with size from tens of nanometers to hundreds of micrometers is achieved by varying the deposition parameters. The shift in growth process from micro- to nano-sized grains is characterized by decrease in the growth rate and lowering of the activation energy. The optical and electrical properties are systematically investigated by Raman spectroscopy, optical transmittance and reflectance spectroscopy and photocurrent spectroscopy. The surface morphology is characterized by scanning electron microscopy. Generally, our diamond layers exhibit excellent optical/mechanical properties and are photosensitive. We also review our recent technological progress in growth of nanocrystalline diamond thin films deposited at substrate temperatures as low as 370°C. These films exhibit similar intrinsic properties to films grown at high temperatures.

Keywords: diamond, CVD deposition, low temperature growth, scanning electron microscopy

Introduction

Diamond is a unique material with several outstanding physical and chemical properties. The growth of polycrystalline diamond layers on various substrates has been considerably optimized in the last 20 years [1]. However, polycrystalline diamond films are often limited in their industrial applications because of the high surface roughness. Therefore, the deposition of the smooth nanocrystalline diamond films has attracted many researchers [2]. In addition, the CVD techniques for diamond growth usually require relatively high substrate temperature above 700°C [1]. The CVD diamond growth at low temperature is still not a trivial task often resulting in a low growth rate and an increased incorporation of non-diamond phase resulting in degradation of properties of deposited film [3-6].

In this paper we review several experiments provided in our CVD process, during which we are able to grow both microcrystalline and nanocrystalline (NCD) films. Microcrystalline films grow faster (2-4 $\mu\text{m}/\text{h}$) due to high operating pressure (up to 250 mbar). Nanocrystalline films, defined as films consisting of grain up 100 nm in size, grow at lower pressure range (<40 mbar). In addition, we

succeeded in optimization of the growth process at substrate temperature below 400°C.

Experimental

Diamond films were grown on (100) oriented silicon wafers or on 1×3" (2.54×7.62cm) glass slides by microwave plasma enhanced CVD in the ellipsoidal cavity reactor [7]. Prior to deposition process, the substrates were either mechanically seeded in ultrasound bath with a nanodiamond powder or they were pretreated in the bias enhanced nucleation step at negative substrate bias of -180 V for 10 minutes, 5% methane in hydrogen and at 850°C. After the nucleation followed the diamond growth, provided at a constant methane concentration (1% CH₄ in H₂) for all samples. The final crystalline character of the film was controlled via process pressure ranging between 30 to 250 mbar and at varied substrate temperature ranging from 370 to 1100°C. Diamond film surface and morphology have been investigated by scanning electron microscopy (SEM). Film thickness and refractive index were calculated from optical measurements [8,9]. The diamond crystal quality was confirmed by Raman spectroscopy. Results of other analytic techniques are also briefly summarized.

Results and discussions

Polycrystalline diamond films Polycrystalline diamond films with a relatively large grain size ranging from hundreds of nanometers to hundreds of micrometers were grown at so called high pressure regime, i.e. at total process pressure ranging from 125 to 250 mbar. The substrate temperature was dependant on the total pressure, it raised up from 750 to 1100°C with the pressure increase from 125 to 250 mbar. Similarly, the growth rate showed a nearly linear increase from 0.7 to 4.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ as the total pressure increased. During such a fast growth, the well faceted diamond crystals were observed by SEM [10]. The crystal size varied from 20 to 50 μm . Figure 1 shows a cross-

section view of a 100 μm thick diamond layer. The crystals have tendency to enlarge their size from bottom to top in columnar structure. It is well known that some crystals can grow at different rates due to their different crystallographic orientation. After certain process time there survive and are growing only diamond crystals with the highest growth rate (evolutionary selection growth mode [11]). In our case it was found that the growth is similarly influenced with the evolutionary selection model until ~ 1 hour of deposition [12]. Therefore all the deposition rates presented here were calculated for films grown longer time than this evolutionary time period (i.e. longer than 1 h).

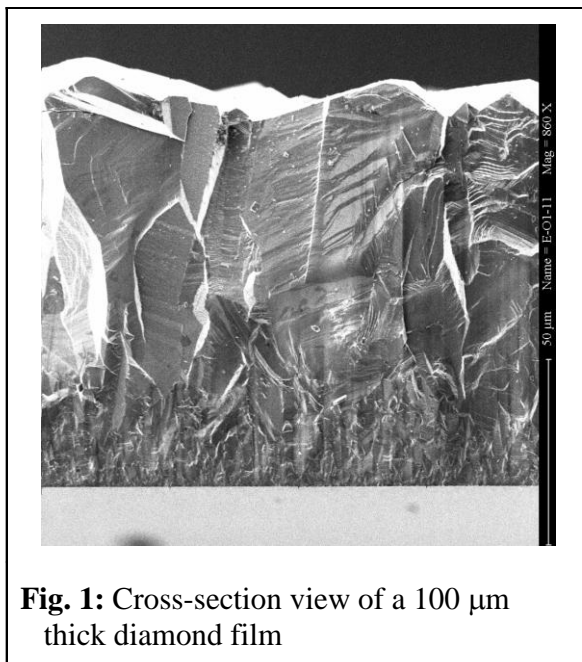


Fig. 1: Cross-section view of a 100 μm thick diamond film

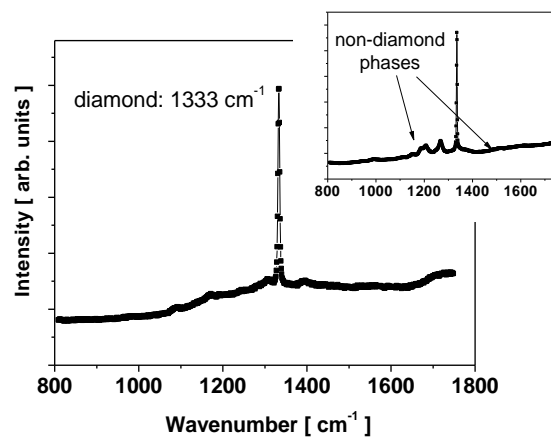


Fig. 2: Raman spectra of a thick polycrystalline diamond film

Raman measurements were similar for all polycrystalline films and a typical Raman spectrum is shown in fig. 2. The Raman spectrum displays one dominant peak centered at 1333 cm^{-1} (optical phonon in diamond) that confirms the diamond character of deposited film [13]. In addition, non-diamond carbon phases (bands centered in the range from 1100 to 1600 cm^{-1}) were sometimes observed. Silicon related photoluminescence at 1.68 eV is usually attributed to Si diffused from the substrate [14-16]. Moreover, the CVD diamond is often

contaminated during growth by nitrogen related to photoluminescence peaks as 1.95 and 2.15 eV. Rutherford back-scattering (RBS) measurement confirmed the presence of light elements (Si, C, N, O) by using 2.4 MeV protons as projectiles [10]. All other elements were under the detection limit of the RBS measurements. A molybdenum contamination was found in the detailed X-ray photoelectron spectra after prolonged time of acquisition. The "near-surface" contamination of diamond films by Mo varied from 0.1-0.2%. The detection of

Mo was complemented by observation of 4 new absorption lines located between 0.5 and 1.2 eV by Fourier transform photocurrent spectroscopy (FTPS). The FTPS technique seems to be unique for detection of low contamination level (ppb) in diamond films due to its high sensitivity [17,18].

High pressure growth allows us to deposit robust and thick (~500 μm) self standing polycrystalline diamond disks up to 2.5 inch in diameter. On the other side, surface of these thick films is very rough (in order of few microns) and polishing is required as the post-processing procedure. Therefore, in the last few years we focused on growth of significantly less rough nanocrystalline diamond films. .

Nanocrystalline diamond films Nanocrystalline diamond (NCD) films were grown at low pressure regime, i.e. at total process pressure lower than 40 mbar. A crucial technological task to grow thin NCD films is a high nucleation density. We were able to achieve nucleation density up to 10^{11} cm^{-2} . The growth step was modified to enhance the secondary nucleation resulting in growth of films with grains in size below 100 nm. A typical surface roughness, as measured by AFM, is 20-50 nm (mainly depending on the substrate temperature). The detailed process conditions have been previously published in ref. [2,19].

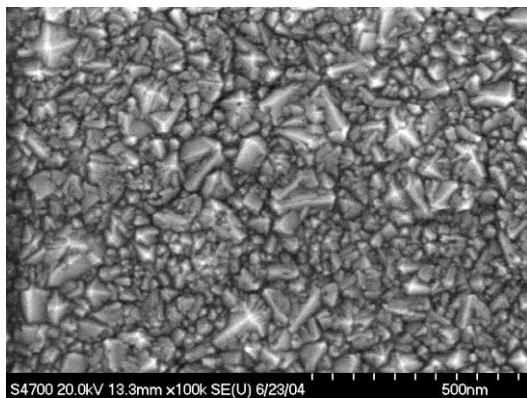


Fig. 3: Surface morphology of a NCD film grown on Si substrate at 800°C, total film thickness was 600 nm [2].

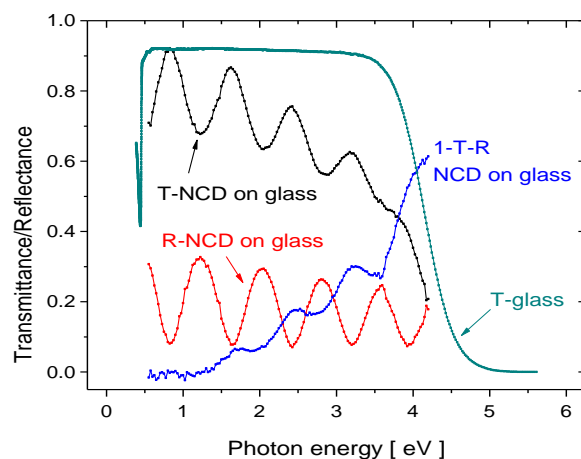


Fig. 4: The transmittance and reflectance spectra of a NCD film deposited on low alkaline borosilicate glass. Transparency in IR and UV is suppressed due to absorption in the glass substrate.

Our NCD films exhibited in Raman spectra the diamond line centered at 1333 cm^{-1} . Figure 3 shows the surface morphology of NCD film grown at 800°C. The high substrate temperature range results in growth large crystals up to 150 nm. Film grown at lower substrate temperature (< 600°C) consisted from smaller crystals up to 50 nm. Continued increasing of film thickness shifts the grain size from nanocrystalline to microcrystalline character. However, the nanocrystalline character is still dominant up to film thickness of 2 μm . NCD films of thickness 500-1000 nm are enough robust and

mechanically stable to be use as transparent membranes. These membranes are fully optically transparent from UV to far IR range.

We have also achieved a remarkable technological progress in growth of NCD films over glass substrates. In this case, the nucleation pretreatment was realized ultrasonically using 5 nm diamond powder. As glass substrates were used low alkaline borosilicate glass (Schott AF 45, able to withstand the high process temperature) and/or a soda-lime glass used in microscopy slides. High temperature growth of NCD on borosilicate glass is similar to the high temperature growth of NCD on silicon. The

growth rate is as high as 400 nm/h for temperature of 800°C. However, at the substrate temperature above 700°C the NCD films often delaminate from the glass substrate due to different thermal expansion of diamond and glass.

The growth of NCD films on soda-lime glass is possible only at a relatively low temperature about 400°C with the growth rate drop down to 10 nm/h. These NCD films are usually 60-150 nm thick with a grain size about 20 nm (ultra-thin NCD). Thus, the NCD layer is extremely smooth (surface roughness below 10 nm).

Figure 4 shows typical transparency/reflectance spectra of the NCD layer deposited on low alkaline borosilicate glass substrate. The film is optically transparent in broad spectral range from infrared to ultraviolet light. The film thickness and index of refraction were calculated from transmittance spectra using the interference fringes [8, 20]. The calculated refractive index in our NCD films was typically 2.3-2.4 very close to the refractive index of single crystal diamond (2.42) and was not dependant on the substrate temperature [21]. Most of the deposited NCD films were photosensitive indicating a good quality of deposit. The investigation of the correlation between the electrical quality (i.e. photosensitivity, surface conductivity, etc.) and crystal size are in progress.

We can summarize that microwave plasma enhanced CVD can result in a successful growth of nanocrystalline films. The shift from microcrystalline to nanocrystalline character is achieved via lowering of the total pressure (and thus via varying chemical potential in the growth environment). The observed tendency is in a good agreement with previous predictions [22]. The long-term deposition results in developing of large columnar crystals and the microcrystalline character starts to dominate. Further optimization is under progress. It is important to note that the growth in the whole temperature range resulted in constant ratio of sp^3 to sp^2 bounded carbon over the film surface, as dedicated from XPS measurements [23]. This is an excellent sign for successful low temperature growth, which extend family of possible applications of NCD films [2,24].

Conclusion

We reviewed our technological progress in growth of polycrystalline diamond films from the methane-in-hydrogen plasma over variety of substrates in the same microwave plasma reactor. The smooth nanocrystalline diamond films were grown on variety of substrates (silicon, glass) in a wide temperature range from 370 to 1100°C. The main technological challenge is that non-diamond bounded carbon content in nanocrystalline diamond was not dependant on the substrate temperature, which indicates an excellent sign for crystal quality. The low temperature process allows deposition of diamond films over temperature-sensitive materials like cheap soda-lime glass slides of standard size 1×3" that may have interesting applications in life science and biochemistry.

The research work at the Institute of Physics is supported by Institutional Research Plan No. AV0Z10100521. This work was supported by the projects KAN400100701 (ASCR), IAAX00100902 (GA AV), 1M06002 (MSMT), GA202/09/0417 (GAČR) and by the Fellowship J.E. Purkyne (ASCR).

References

- [1] K. E. Spear, J. P. Dismukes, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, The Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, NY 1994.
- [2] V. Mortet, J. D'Haen, J. Potmesil, R. Kravets, I. Drbohlav, V. Vorlicek, J. Rosa, M. Vanecek, *Diam. Relat. Mat.* **14** (2005), 393.
- [3] M. Yuasa, O. Arakaki, J.S. Ma, A. Hiraki, *Diam. Relat. Mat.* **1**, 168 (1992).
- [4] M. Asmann, J. Heberlein, E. Pfender *Diam. Relat. Mat.* **8**, 1 (1999).
- [5] S. G. Wang, Qing Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Zhou, Q. Wang, D. J. Yang, J. Q. Li and Sam Zhang Shanyong, *Surf. Coat. Technol.* **167**, 143 (2003).
- [6] T. G. McCauley, D. M. Gruen, and A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1646 (1998).
- [7] M. Funer, C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1149 (1998).

- [8] R. Swanepoel, *J. Phys. E-Scient. Instr.* **17**, 896 (1984).
- [9] A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remes, J. Springer, M. Vanecek, J. Kocka, J. Meier, P. Torres, and A. Shah, *J. Appl. Phys.* **88**, 148 (2000).
- [10] A. Kromka, R. Kravets, A. Poruba, J. Zemek, V. Perina, J. Rosa, M. Vanecek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **199**, 108 (2003).
- [11] Z. Yin, H.S. Tam, F.W. Smith, *Diam. Rel. Mater.* **5**, 1490 (1996).
- [12] V. Mortet, A. Kromka, R. Kravets, J. Rosa, V. Vorlicek, J. Zemek, M. Vanecek, *Diam. Rel. Mater.* **13**, 604 (2004).
- [13] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, M. E. Newton, *J. Phys. Condes. Matter.* **10**, 9171 (1998).
- [14] J. Ruan, W. J. Choyke, W. D. Parlow, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 295 (1991).
- [15] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, *Phys. Rev. B* **51**, 16681 (1995).
- [16] G. Davies, *Physica B* **273-274**, 15 (1999).
- [17] R. Kravets, V. Ogorodniks, A. Poruba, P. Moravec, M. Nesladek, J. Rosa, M. Vanecek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **193**, 502 (2002).
- [18] M. Vanecek, A. Poruba, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 719 (2002).
- [19] J. Zemek, J. Potmesil, M. Vanecek, B. Lesiak, A. Jablonski, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262114 (2005).
- [20] Z. Remes, PhD. Thesis, Prague, Charles University, 1999.
<http://www.fzu.cz/~remes/thesis/thesis.html>
- [21] Kromka et al., to be published.
- [22] J.-Y. Raty, G. Galli, *Nat. Mat.* **2**, 792 (2003).
- [23] Zemek et al., to be published.
- [24] L. Sekaric, J. M. Parpia, H.G. Craighead, T. Feygelson, B.H. Houston, J.E. Butler, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4455 (2002).

Etching of Polycrystalline Diamond Thin Films at FZÚ AVČR, v.v.i.: A brief Review

Tibor Ižák^{1,2}, Alexander Kromka¹, Karel Hruška¹, Martin Ledinský¹, Oleg Babchenko¹, Egor Ukraintsev¹

¹*Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha, Czech Republic*

²*Department of Microelectronics, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology, 812 19 Bratislava, Slovak Republic*

One of the basic technological processes in the field of the micro- or nanodevice fabrication based on the synthetic diamond thin films is the controlled etching. By etching we can reach different structures, e.g. tips, waveguides, membranes, or we can modify surface properties which are necessary for specific applications. For diamond etching are used primary dry etching methods. The most commonly used techniques are inductively coupled plasma (ICP), reactive ion etching (RIE), electron cyclotron resonance (ECR) plasma etching methods or their combinations and modifications.

The differences between the above mentioned dry etching plasma techniques are in the details. Inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) is a suitable technology for fabrication of such tip structures with short processing times because of the high-plasma density and an independent control of ion flux and ion energy. There are several reports about diamond etching by ICP-RIE to improve etching rate and anisotropy, for field emitters, for micro-lenses, and for fabrication of tip structures. [1] The big advantage of ECR-assisted microwave plasma, which is working at low substrate temperatures and pressures, is that this method produces very clean structures with small feature sizes and sharp edges. [2] In the most commonly used conventional RIE methods the gas species are excited by the rf power. In this case, the etching rate is slower in comparison with ICP technique because of lower ion density and power. But RIE allows higher control of surface properties [3], and it was the one of the main reasons why we

used it first for studying the etching processes of diamond.

The dry etching of synthetic diamond uses different active gas species such as oxygen, argon, CF₄ and SF₆ with metal or SiO₂ masks. Depending on gas ratio and parameters such as pressure, power, bias voltage, it is possible to obtain various surface properties, e.g. roughness, smoothness. In this article we introduce our study of polycrystalline diamond etching using RIE plasma technique. For analysis of the samples we used Scanning Electron Microscopy (SEM), Talistep (Profilometer), Atomic Force Microscopy (AFM) and Raman Spectroscopy. The details and results are briefly discussed.

The used diamond thin films were deposited in microwave plasma-enhanced CVD reactor using a cavity resonator (Aixtron P6) under typical deposition conditions [4] on Si substrates. The thicknesses of diamond thin films were ~1 μm. Ni thin film with thickness 50 nm was used as a mask. Etched and non-etched area of diamond thin films were analyzed by above mentioned methods.

The type of RIE equipment was Phantom III System from company Trion Technology. In first experiments was investigated the influence of the gas ratio of the O₂/CF₄/Ar mixture. The pressure, time and power were the same for each experiment, i.e. 80 mTorr, 10 min, 300 W, respectively. The gas flow was 50 sccm, only the gas ratio was changed. The etching effect of pure O₂, Ar and CF₄ separately, and with their different combination was studied. Some results are shown in Fig. 1.

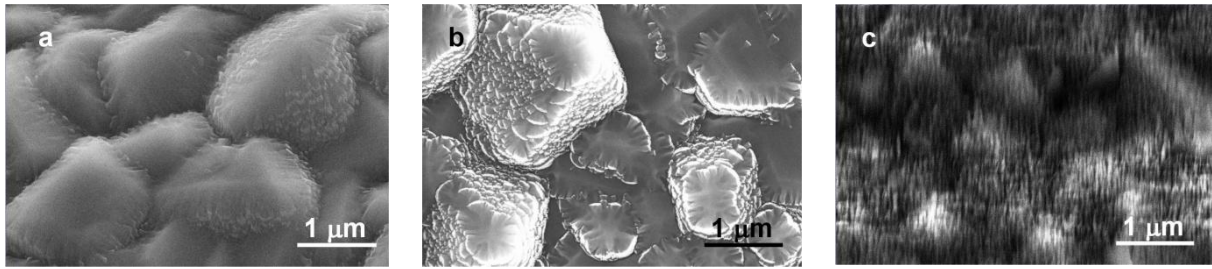


Fig. 1 SEM images of the etched diamond surface under various conditions: (a) with , (b) O₂/CF₄ 30/20 sccm and (c) O₂/Ar 40/10 sccm gas ratio

It was found out that O₂ makes sharp diamond tips, while CF₄ makes more flat surfaces with low roughness. Argon in the gas mixture improves the etch rate, which was determined 60-90 nm/min from Talistep measurement. By AFM measurements the surface potential was investigated and the etch rate was confirmed.

Acknowledgements

The research work at the Institute of Physics was supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10200521, by the projects No. IAAX00100902, KAN400100701, KAN400100652, KAN400480701, LC 510, GA202/09/0417 (GAČR) and by the Fellowship J. E. Purkyne.

References

- [1] H. Uetsuka , T. Yamada, S. Shikata *Diamond Relat. Mater.* 17 (4-5) 2008, 728-731
- [2] Shuji Kiyohara, Yukie Yagi and Katsumi Mori, *Nanotechnology* 10 (1999) 385–388. PII: S0957-4484(99)01966-2
- [3] W.J.Zhang, Y.Wu, C.Y.Chan, W.K.Wong, X.M.Meng, I.Bello, Y.Lifshitz, S.T.Lee, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1037–1043
- [4] Kromka, O. Babchenko, H. Kozak, K. Hruska, B. Rezek, M. Ledinsky, J. Potmesil, M. Michalka and M. Vanecek, *Diamond Relat. Mater.* 18 (5-8) 2009, 734-739

Automotive control, data acquisition and evaluation of measurements – software for researchers: Labview

Tibor Ižák^{1,2}, Zdeněk Remeš¹, Halyna Kozák¹

¹ Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 162 53 Praha, Czech Republic

² Department of Microelectronics, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology, 812 19 Bratislava, Slovak Republic

Recently, automotive control of measurements, equipments and processes is everywhere self-evident. It is the same in R&D. Measurements are fully or partially controlled by computer. That means more saved time for researchers, and higher precision and reproducibility of the measurements. In addition to automotive control, simulations are also highly preferred as first step before the experimental realization. All those things (simulations, automotive control of measurements, data acquisition and evaluation) are realized by specific software. Therefore, a good researcher for his effective work must be improved not only in his specific scientific field, but also in basic programming languages and software, which are used for the simulations and measurements. The most commonly used

software for automotive control, data acquisition and evaluation is LabView from National Instruments [1]. In our presentation we introduce LabView software, their principle, operation and how to use it as a useful and simply communication interface between PC and the measurement devices. We show some examples and applications, which was designed and realized and now are used in our institute either for electrical measurements (I-V, C-V, impedance, four-point probe, van der Pauw electrical measurement) or optical measurements (laser beam induced current measurement [2], laser scanning optical microscope [3]), etc. In the presentation we are going more detailed into the programming in order to familiarize colleagues and seminar's participants with LabView software.

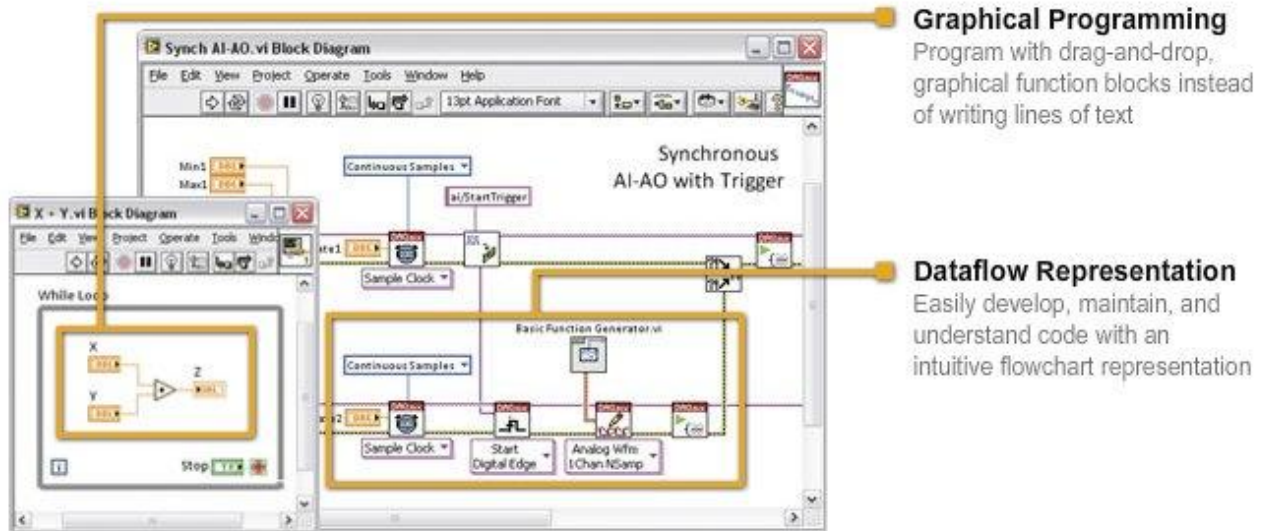


Fig. 1 Illustration of graphical programming and dataflow representation [1]

LabView is a graphical programming environment used by millions of engineers and scientists to develop sophisticated measurement, test, and control systems using

intuitive graphical icons and wires that resemble a flowchart. LabVIEW offers unrivaled integration with thousands of hardware devices

and provides hundreds of built-in libraries for advanced analysis and data visualization. [1]

Recently, most of devices and equipment used for different measurements are programmable and include drivers for LabView. That means each user can design their specific user friendly control interface. Communication interfaces are controlled either with GBIP (General Purpose Interface Bus) cable or RS-232 serial cable. In some cases are used USB cables or wireless connection and PXI cards between measurements devices and control unit. We use mainly USB-GBIP cable because of its simplicity, universality and low price. In presentation we are going more detailed to graphical programming, i.e. what the front panel and block diagram is, and how to build them; how to use control, function and tools palettes. We introduce the basic programming facilities of LabView in order to improve programming skills of colleagues and seminar's participants and to familiarize with LabView software.

Acknowledgements

This work was supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10200521, by the projects No. IAAX00100902, KAN400100701, GA202/09/0417 (GAČR) and MEB0810081.

References

[1] <http://www.ni.com/labview/whatis/>

[2] T. Ižák, Z. Remeš, J. Holovský, Milan Vaněček, Oleg Babchenko, Ü. Dagkaldiran, B. Rezek, Proceedings of the 15th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter (2009, 24-26 June), Bystra, Liptovsky Jan, Slovak Republic, p.57-60

[3] T. Ižák, Z. Remeš, J. Holovský, A. Kromka, Proceedings of the School of Vacuum Technology on Vacuum for Nanotechnologies, Eds. M. Veselý, V. Dúbravcová, 28-31 May 2009 Štrbské Pleso, Slovakia, pp. 62-66

Electron paramagnetic resonance

Maksym Buryi

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha, Czech Republic

Introduction

It should not be spoken too much about EPR as fascinating and unique method for studying electron states and structure of point defects in dielectrics and semiconductors. This method is placed next to classical basic spectroscopic methods, such as: absorption, Raman, emission, photoconductivity. This is, indeed, essential and almost sole method which provides full information about microstructure (symmetry, crystal field) of the local centers, whatever they are – intrinsic or extrinsic.

Main purposes for application of such a powerful method was:

1) In the framework of collaborations with Department of optics section 4, FJFI and Institute of new materials, Kiev, here were studied impurities, photorefractive centers and their influence on electric properties of single crystal and ceramics PbTiO_3 - PbZrO_3 finding wide application in piezoelements and variety of other devices, including sonars and phones.

2) According to mentioned above collaboration a range of questions corresponding to a problem of local phase transition in KTaO_3 and SrTiO_3 is solved. Those materials, despite of their cubic structure in wide temperature span, in places of intrinsic point defects or in places of embedded impurities, are able to alter local symmetry, mostly at temperature $T < 40$ K. Explanation of an accompanied to that processes is one of basic task in modern physics of ferroelectrics microstructure. EPR is basic method for registration and description of the structure, charge state and local environment of those distortions.

3) In the frameworks of “Crystal clear collaboration”, laboratory participates with project R&D-18 CERN in the field of studying new radiation persistent scintillators properties.

These scintillators are required for mounting new calorimeter. In narrow collaboration with luminescent laboratory of our department and Single Crystal, Turnov were studied structural and charge states of luminescent centers determining way and circumstances of energy transfer in scintillating materials of a view PbWO_4 and Ce-doped perovskites and further Ce-doped substances. That study is connected to EC Network “Search for new and better scintillators”. Laboratory is also collaborated with Institute Ioffe in St. Peterburg.

4) Accordingly to the project GA CR “Nanocrystal phase in dielectric matrices” structure and charge states of the nanocrystal phase (impurity ions Cu^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+}) in the kind of matrices CsPbCl_3 were studied. Supported with NATO grant HTECH.LG.

5) It was applied for a grant project GA AV “Spectroscopy of the defects in CVD diamond films” which is in touch with study of optical and EPR properties of CVD diamond films. In collaboration with Institute of the new materials Limburg University Centre and with support of exchange NATO grant the way of embedding and charge states of impurities which have general influence on photoelectrical properties of diamond films were studied. That is a very perspective material for application in the field of detectors working in aggressive condition. This part of investigation intended to enhance signal-to-noise ratio and in such way improve a sensitivity of set up.

Brief historical preview

During the work, standard EPR spectrometer technique is used. EPR spectra were recorded by the EPR spectrometer ERS-230 in the X-band microwave region. Presented spectrometer was produced in 1978 and has been working since 1979.

Electronic paramagnetic resonance was firstly discovered by Zavojski in Kazakhstan in 1944 and Bleaney with colleagues in Oxford after Second World War. Conventional objects of investigation seemed to be paramagnetic complexes of transition metals. For a long time these materials were prior for physical study. But in fiftieth chemists conceive this method and began to use mostly for inquire organic π -radicals.

At the beginning, there was the problem connected with instability of radicals presented in liquids. But after not a long time, in the midst of 50th, Lewis and Leapkin acquired the fact of stabilizing instable radicals by preparing them in solid matrices for uncertain periods of time. But the difficulty comprised in impossible interpretation of obtained spectrum from investigation of powders and glasses on the count of their complexity. Also, irradiated single crystals were studied.

On the same side, with observing captured radicals, caused by irradiation, the second branch of study was given rise. Method EPR was applied for inquiry of radiation-type defects in inorganic solids. Formerly, one of the most powerful methods of solid state physics was study of ultraviolet spectrum of such crystals. In cooperation with this fact such centers often called "color centers". Basically such centers represented interest in their influence on electrical properties of solids.

At present rigorous investigations in this field are carrying out. It has been observed and described a lot of new radicals. That is a main aim of the laboratory.

Spectrometer set up

The Cavity system;

- The Source;
- The Magnet system;
- The Modulation and Detection system.

The cavity system.

Resonant cavity is one of the important parts of the spectrometer. The resonant cavity serves as for holding sample and for aiding interaction of incorporated electrons within material, and incident microwave power. It should be

mentioned that according to dimensions of the cavity resonant frequency changes. For avoiding presence of the noise inside the system, Helmholtz coils are used for field modulation with frequency 100 kHz. It is implemented for vanishing influence on signal "1/f" noise.

Modulation.

When the magnetic field is scanned through the region of resonance, the spin system in the resonant cavity absorbs microwave energy, and produces a faint change in the resonant frequency of the microwave cavity. The DC detection of ESR is strictly limited, however, by the shift of the amplifier and the 1/f noise. For these reasons, ESR spectrometer involves magnetic field modulation which transforms signal from DC to AC. When the magnetic field is modulated at the angular frequency ω_m , an alternating field superimposed on the constant magnetic field. Thus, the signal at the input of the detector is sinusoidal with the frequency ω_m .

Main principle of resonant cavity is its possibility of energy storing within the cavity by standing wave. Sample introduces into a cavity through the hole in the base of resonator and fixes in the center of the magnetic field lines, where intensity of the magnetic field is higher than elsewhere inside the cavity. While microwave irradiation evokes absorption of the microwave power at resonant frequency – reflected signal from sample will be detected and analyzed by phase-sensitive detector. In general, research is carrying out by means of liquid helium, what makes influence, by its low temperature, according to alternating dimensions caused by warm due, on the cavity walls. That yields frequency offset and experiment breaks. For avoiding such negative effect from warm oscillations, the system of Automatic frequency control was developed.

The source.

As the source of microwave power Gunn diode is used. Stable oscillators are most easily designed by mounting a Gunn diode in a coaxial cavity or in a waveguide cavity. It produces microwave power with frequency about 10 GHz. Perturbations of frequency can occur if there will be noticeable backward reflections. The circulator serves as non-reciprocal device which

really passes microwave power in forward direction and diminishing any reflections. The wavemeter is a cylindrical cavity, the length of which is adjustable to an integer number of half-lengths. The attenuator adjusts the level of the microwave power incident upon the sample.

The magnet system.

The magnet is only a source for stable magnetic field. Maximal output value is 1 T. Measurement of the magnetic field at the sample accomplishes by means of nuclear magnetic resonance (NMR) probe placed beside the microwave cavity.

Detection. Phase-sensitive detection.

A lock-in detector compares the ESR signal from the detector with a reference signal and only allows the components with certain frequency and phase. The reference voltage outputs from the same oscillator that generates the field modulation voltage, the ESR signal goes

through. Thus a lock-in detector only accepts signals that "lock " to the reference signal. So detector chooses correct signal and let it go. The principle of a lock-in detector is simple. A reference oscillator produces a reference signal S_r . At resonance the sample absorbs microwave energy and produces the ESR signal voltage S_e with another phase angle that may be close to reference. The multiplier produces an output that is the product of the ESR signal and modulated voltages. Adjusting equality between reference signal phase and ESR signal we approach maximal sensitivity.

Acknowledgement This work was supported by the Institutional Research Plan No. AV0Z10200521, and by the projects GA202/09/0417 (GAČR) and IAA100100810 (GAAV ČR).

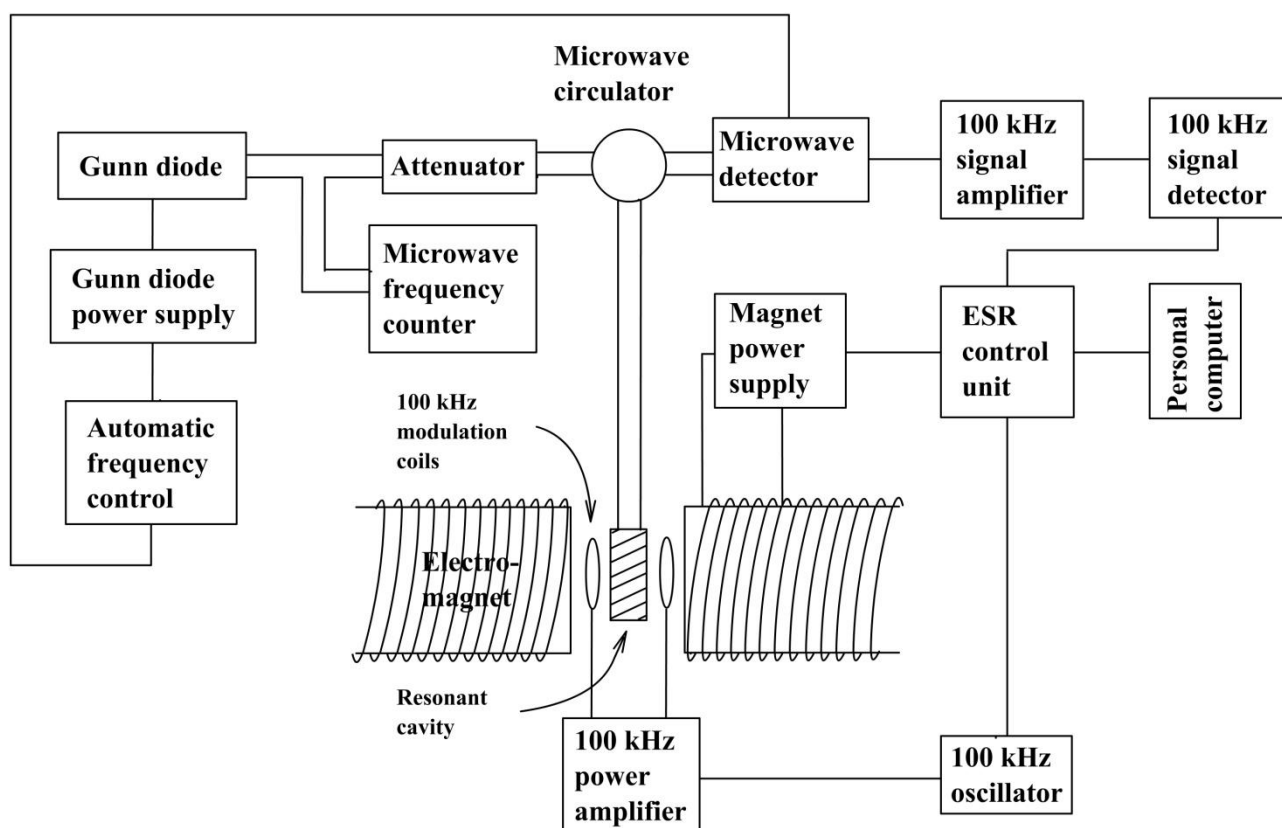


Fig. ESR spectrometer ERS-300 set up

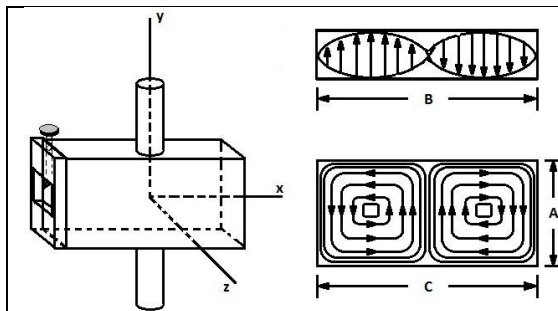


Fig. 1. Schematic representation of resonant cavity

Fig. 2. Magnet system and resonant cavity between the poles magnet

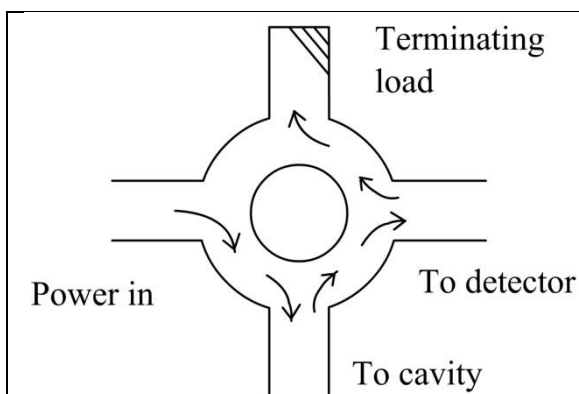


Fig. 3. Microwave circulator

Fig. 4. Microwave power supply of the Source



Literature

[1] D. Simovič, Introduction to the technique of Electron Spin Resonance Spectroscopy, Physics laboratory course

[2] J. R. Bolton, J. E. Wertz, Electron spin resonance. Elementary theory and practical applications

[3] ERS 200 Elektronenresonanz – Spektrometersystem. Beschreibung und Bedienungsanleitung, Akademie der Wissenschaften der DDR, centrum für wissenschaftlichen Gerätebau.

Nová nedestruktivní technika měření V-A křivek složených solárních článků

Mgr. Jakub Holovský, Mgr. Zdeněk Remeš, PhD.

Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, v.v.i., Cukrovarnická 10, Praha 6, 160 00, Česká republika, holovsky@fzu.cz

Úvod

Tento příspěvek shrnuje dosavadní práce na projektu GA202/09/0417 - *Nová nedestruktivní technika měření V-A křivek složených solárních článků* poskytnutého na období 2009-2010 Grantovou agenturou České republiky (GA ČR). Tenkovrstvé solární články jsou nejrychleji expandujícím odvětvím fotovoltaického průmyslu. Snahy o vyšší efektivitu výroby směřují rychle na jedné straně k multi-přechodovým solárním článkům a na druhé straně ke zvyšování plochy modulů. Tyto struktury jsou složeny z více sub-článků a právě možnost kontroly kvality jednotlivých sub-článků se stává nezbytností. Projekt GA202/09/0417 si klade za cíl navrhnout a probádat způsob použití nejuniverzálnější metody kontroly kvality, a to metody měření volt-ampérových charakteristik, právě tak, aby bylo možno měřit jednotlivé sub-články. Vědecky významné pro naše pracoviště bude i následné srovnání s výsledky naší materiálové diagnostické metody Fourierovské fotovodivostní spektroskopie, která nyní nově umožňuje měřit rovněž jednotlivé články složených struktur. Metoda vychází ze základních znalostí o elektrickém chování solárního článku v obvodu.

Postup práce na projektu v roce 2009

Řešení grantového úkolu má 2 části: teoretickou a experimentální:

Teoretická část:

Na začátku projektu stála myšlenka použít pro měření separovaných voltampérových křivek složených článků ideu založenou na měření modulace fotoproudu při selektivním podsvětlení, která byla publikována ve sborníku 22. Evropské fotovoltaické konference. Idea pro měření malých modulací se zdála být výhodná

také kvůli možnosti použití diferenciální analýzy, v níž se jinak složité teoretické vztahy popisující problém výrazně zjednodušují. Přesto však je výpočet separovaných voltampérových křivek relativně komplikovaný problém. Původním záměrem bylo vyjádřit hledané voltampérové křivky analyticky pomocí parametrů a ty pak určovat z naměřených výsledků fitováním. Takové řešení se však ukázalo být příliš komplikované. Daleko praktičtější a jednodušší přístup se podařilo nalézt kombinací fitování a přímého výpočtu. Fitování se použije pouze pro určení jednoho parametru (celkový sériový odpor) a jeho znalost pak umožňuje výsledné křivky spočítat přímo.

Finální podoba metody výpočtu z naměřených hodnot byla prezentována na 24. Evropské fotovoltaické konferenci (publikace č. 1) kde vzbudila velmi dobrý ohlas. Na základě toho byla dohodnuta spolupráce s univerzitou EPFL ve švýcarském Neuchatelu.

V průběhu dalších úvah a rešerší se zpětně ukázalo, že zvolená metoda malých modulací je skutečně oprávněná metoda, protože jednodušší alternativa, která se také nabízí a která by vycházela z metody variabilního osvětlení (Suns-Voc), by fungovala pouze pro ideálně se chovající krystalické články. Nikoliv však pro moderní tenkovrstvou technologii.

Experimentální část:

V experimentální části bylo v první fázi během prvního roku potřeba řešit dva základní úkoly:

- 1) sestavit vhodný zkušební vzorek.
- 2) na základě pokusů především detailně stanovit podmínky metody a vytipovat vhodné experimentální vybavení pro automatizaci experimentu.

Jako zkušební vzorek se podařilo sestavit tzv. čtyřterminálový tandemový článek složený

z tenkovrstvého amorfního a mikrokrystalického článku. Čtyřterminálové uspořádání umožňuje měřit voltampérové křivky pro každou část tandemového článku zvlášť.

Na základě předběžných experimentů bylo vyrobeno pole přisvětlovacích a modulačních světelných diod, které byly napájeny multifunkčním zdrojem modulovaného signálu Elab800. Voltampérové křivky byly měřeny zakoupeným stabilizovaným zdrojem a ampérmetrem, modulované signály byly měřeny synchronním detektorem. Podrobnější analýzou technických požadavků na experiment byly přehodnoceny některé plánované požadavky na technické vybavení. Většina zkušebních měření byla provedena pomocí laboratorních přístrojů.

Postup práce v roce 2010

Projekt je nyní ve fázi, kdy připravujeme impaktovanou publikaci, která bude znovu avšak širším způsobem pojednávat o metodě jako takové. Dále se zaměříme dva úkoly: 1) na používání této metody pro studium tandemových solárních článků a korelaci výsledků s výsledky FTPS. 2) Chceme demonstrovat použitelnost této metody i na moduly složené z více článků. Výsledky dosažené v příštím roce by měly být prezentovány na 25. Evropské fotovoltaické konferenci ve Španělsku konané v září.

Poděkování Tento příspěvek vznikl za podpory Výzkumného záměru AV0Z10200521 a grantu GA202/09/0417 (GAČR).

Publikace podpořené grantem

[1] J. Holovský, M. Vaněček
Non-destructive technique to measurement and separation of I-V curves of monolithic multi-junction solar cells
Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25. September 2009, Hamburg, pp. 2757-9, ISBN 3-936338-25-6

[2] J. Holovský, T. Ižák, A. Poruba, M. Vaněček, E.A. G. Hamers
Fourier transform photocurrent measurement of thin silicon films on rough, conductive and opaque substrates
23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS23), August 23-28, 2009, Utrecht, the Netherlands

[3] Z. Remeš, A. Kromka, M. Vaněček
Towards optical-quality nanocrystalline diamond with reduced non-diamond content
physica status solidi (a) 206 (2009) 2004-2008.

Employing photo-resistive polymer for patterning seeding layer followed by selected-area diamond growth

Oleg Babchenko^{1,2}, Alexander Kromka¹, Karel Hruška¹

¹*Institute of Physics AS CR, v.v.i., Cukrovarnicka 10, CZ-16253 Prague, Czech Republic*

²*Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Trojanova 13, CZ-12000 Prague, Czech Republic*

A nano-crystalline diamond is one of the most attractive materials with a wide range of extraordinary physical, chemical and biological properties, which make it a highly perspective material for various applications. Unfortunately, diamond chemical inertness and mechanical hardness prohibit using a wet etching as the conventional method for realization of microelectronic devices [1]. Nevertheless, a successful structuring of diamond films is feasible either by applying dry etching [2] or by selective area deposition [3]. Removing a diamond seeds or suppressing the growth on defined areas there are two standard methods to determine a diamond pattern formation [4,5]. Unfortunately, aggressive chemicals, applied for treatment, limit the amount of material which can be used.

In the present work a technological approach in the selected-area deposition of diamond structures without damaging of substrate surface is described. A set of three samples (named A, B, C) was fabricated. As the treatment techniques for the nucleation layer we used A) reactive ion etching (RIE), B) photo-lithographical processing with two polymer layers and C) selective area ultrasound seeding.

Polished Si (100) 550 μm thick wafers with 1.5 μm thick LTO silicon dioxide layer were used as the substrates. During the sample processing the following technological procedures were employed: ultrasonic agitation in a diamond powder suspension for substrates nucleation, spin-coating for polymer distribution, UV lithography for polymer processing (formation a structure of 100 μm wide stripes and gaps). The typical seed density after the ultrasonic nucleation is in the range up

to 10^{11}cm^{-2} . The aim of any treatment was to remove the seeds from the defined areas.

In the Set A, diamond seeds, also called the seeding layer, were localized under the polymer structures which were used as the masking material during the RIE. Etching of seeds was performed by oxygen and/or CF_4/O_2 rf plasmas over the area not protected by polymer. The etching process was 5 min. Thus seed patterns were fabricated.

In the Set B diamond seeds were packed between 2 photosensitive layers. Such geometrical ordering (polymer-seeding layer-polymer) allows a fabrication of geometrical structures by a photo-lithography without any additional step.

In the strategy C, the polymer structures were prepared before the nucleation procedure. After then, polymer structures were dissolved in acetone and thus, diamond seeds stuck on the polymer were removed.

Finally, the growth of polycrystalline diamonds (PCDs) films on all pre-treated substrates was performed in a microwave plasma CVD system (AIXTRON P6) from a methane/hydrogen gas mixture. The growth was performed under following conditions: microwave power 2.5 kW, 1% methane in hydrogen, total gas pressure 50 mbar and the substrate temperature 850°C.

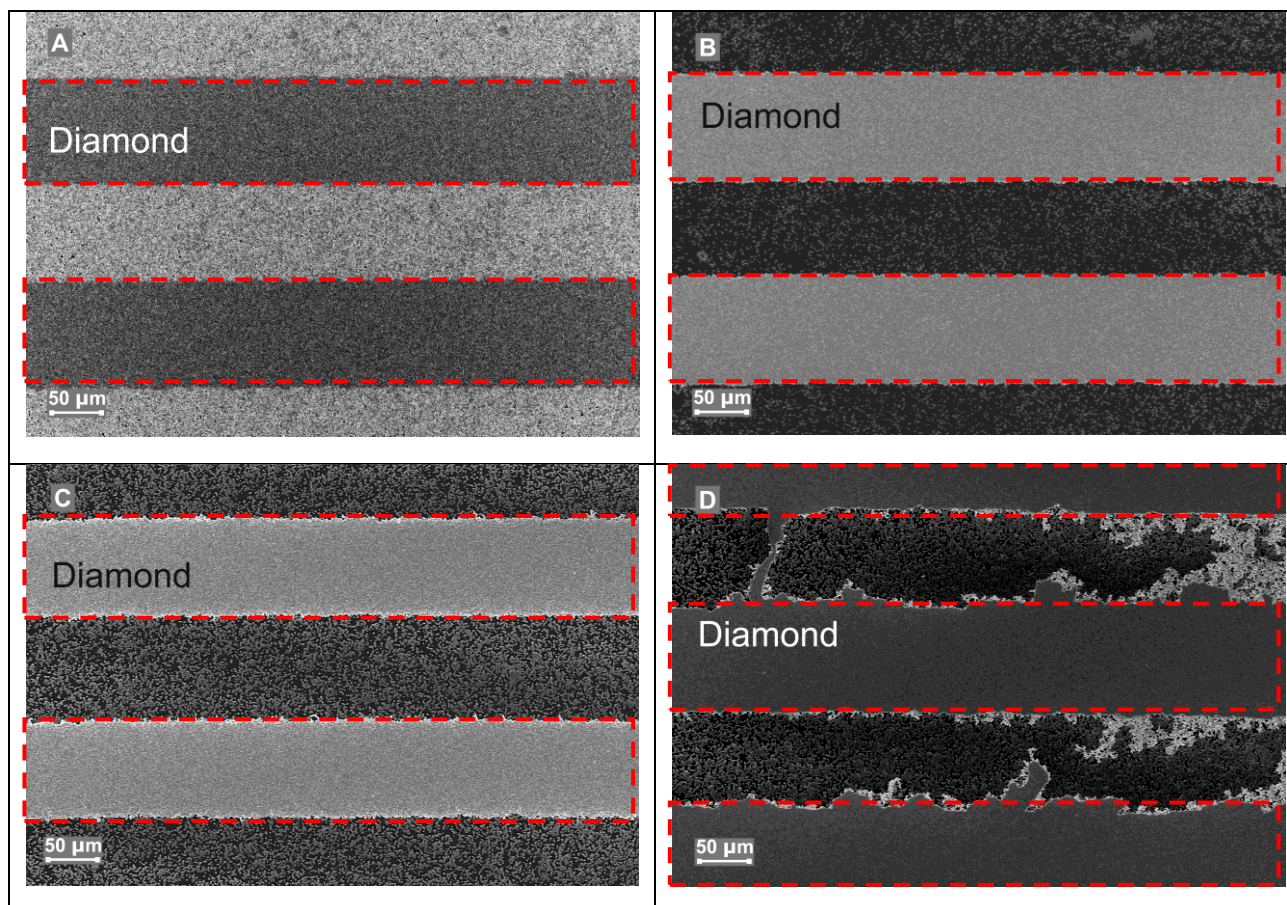


Fig. 1: Morphology of grown PCD films where seeds patterns were formed as result of: a) reactive ion etching in O_2 plasma, b) CF_4/O_2 plasma, c) photolithography, and d) selective area seeding. As “Diamond” are marked on-stripe areas (red-dashed rectangles).

The selectivity and quality of grown diamond structures were investigated by scanning electron microscopy. Images of formed structures obtained from all sets are shown in Fig. 1. A clear difference between the areas with wished (on-stripe) and unwished (off-stripe) diamond growth is observed for all samples. A fully closed diamond film is found on the wished areas (red-dashed rectangles), but the densities of parasitic grains (off-stripe) differ significantly.

In the Set A, samples prepared by etching in O_2 plasma, the growth on unwished areas resulted in porous film (Fig. 1a). Due to the high etching rate, etching in CF_4/O_2 gas mixture resulted in formation of isolated and randomly distributed diamond crystals with density up to $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (Fig. 1b). The crucial limitation for this strategy is a short time processing which can withstand the masking polymer. As the outcome, some of the diamonds seeds survived

the etching period and they initiated the growth of diamond crystals on the undesirable area.

In Fig. 1c shows formed diamond structures using the Set B where the seed patterns were prepared only by optical lithography. The sandwich-like organization of nucleation layer, implemented in this strategy, resulted in better growth selectivity than the set A using O_2 plasma pre-treating. However, the growth selectivity was worse than the patterned diamond growth using CF_4/O_2 plasma pre-treating. The revealed density of residual diamond crystals was as high as $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. We assume that the residual diamond crystals obtained in the inter-structural space on samples Set B appear after the re-seeding during the lithographical step. It was also found that the handling of the substrate in upside-down position during the polymer developing enhanced the growth selectivity.

In Fig. 1d are shown diamond structures prepared by implementing the Set C in which the seeding was employed after preparing the polymeric structures. The density of residual diamond crystals on unwashed areas varies from 10^8 cm^{-2} up to porous diamond film. This strategy is less appropriate for the patterned growth. Prepared polymeric structures were partially damaged during the ultrasound treatment. As a result, grown diamond structures were not geometrically well defined.

The most efficient selective area growth was obtained by combining the strategy A) and B). Applying and combining strategies A) and B) it is possible to obtain a good enough selectivity for patterned growth. After this treatment procedure, the density of residual diamond crystals was as low as 10^5 cm^{-2} . It should be noted that all methods above described omitted any treatment in aggressive chemistries and thus damaging of substrate surface was minimized. All employed treatment techniques are simple in use, applicable for large areas and fully compatible with standard semiconductor processes.

The research work at the Institute of Physics is supported by Institutional Research Plan No. AV0Z10100521, by the projects IAAX00100902 (GAAV), KAN400100701 (ASCR), KAN400100652 (ASCR), GA202/09/0417 (GAČR) and by the Fellowship J.E. Purkyne (ASCR).

References

- [1] Y. Fu, H. Du, J. Miao, *J. of Materials Processing Techn.*, 132, 73, (2003).
- [2] M.P. Hiscocks et al., *Diam. Relat. Mater.* 17, 1831 (2008).
- [3] Y.-C.Chen et al., *Diam. Relat. Mater.* 17, 722 (2008).
- [4] X. Ning et al., *Surf. & Coat. Techn.*, 63, 159, (1994).
- [5] A. Kromka, et al., *Thin Solid Films*, 518, 343 (2009).