

Проект РФФИ № 19-52-53019 ГФЕН

"Синтез монокристаллов алмаза высокого качества в микроволновой плазме при высоких давлениях для применений в электронике и фотонике" (2019-2020)

Лаборатория алмазных материалов ЦЕНИ ИОФ РАН выполняет совместный российско-китайский проект РФФИ № 19-52-53019 ГФЕН_а "Синтез монокристаллов алмаза высокого качества в микроволновой плазме при высоких давлениях для применений в электронике и фотонике". Как известно, алмаз является востребованным материалом для многих высокотехнологических применений, включая теплоотводящие подложки для приборов микроэлектроники, мультиспектральные оптические окна для лазеров и гиротронов, радиационно-стойких детекторов ионизирующего излучения, сверхтвердый инструмент для обработки конструкционных материалов и др. Задачей проекта является исследование процессов синтеза монокристаллов алмаза в СВЧ плазме $\text{CH}_4\text{-H}_2$ при повышенных давлениях (более 300 Торр), с целью нахождения новых высокоскоростных режимов роста алмаза для применений в электронике и фотонике. Эта область давлений, очень привлекательная, остается практически неисследованной до настоящего времени.

На 1-м году выполнения проекта получены следующие результаты.

1. В специализированных реакторах ARDIS-100 и ARDIS-300 (СВЧ мощность до 5.0 кВт) в газовых смесях метан-водород получены моно- и поликристаллические эпитаксиальные алмазные пленки. Исследованы пределы стабильного поддержания СВЧ плазмы (2,45 ГГц) в смесях CH_4/H_2 при повышенных давлениях выше 300 Торр. Впервые в мире удалось реализовать устойчивый разряд вплоть до давлений 600 Торр. Прослежена эволюция формы и размеров СВЧ плазмы с давлением в реакторе. Численным моделированием получены распределения СВЧ поля в реакторе и сопоставлены с наблюдаемой формой плазмы. Показано, что при повышении давления от 100 до 600 Торр объем плазмы снижался на порядок величины, а плотность поглощаемой СВЧ мощности, определяющая кинетику реакций в плазме, возрастала до рекордной величины 1900 Вт/см^3 , почти вдвое превосходящей известные в литературе данные.

2. Методом спектроскопии оптической эмиссии (ОЭС) проведена диагностика СВЧ плазмы состава CH_4/H_2 в процессе эпитаксии алмаза. Изучена динамика линий радикалов CH , H_α , H_β и C_2 в спектрах ОЭС при вариации давления в широком диапазоне. Показано, что при низких давлениях доминирует линия атомарного водорода H_α , а при высоких (400 Торр) – линия димера C_2 ($\Delta v = 0$) на длине волны 516,5 нм. Путем анализа вращательной тонкой структуры линии Свана в спектрах эмиссии димера C_2 впервые определена температура газа T_g в плазме метан-водород при давлениях выше 350 Торр. Измерено пространственное распределение температуры T_g по нормали Z к алмазной подложке. Установлено, что температура T_g в ядре плазмы является практически постоянной $T_g \sim 3100 \pm 150\text{K}$ в исследованном диапазоне давлений за счет сжимается самосогласованного сжатия плазмы.

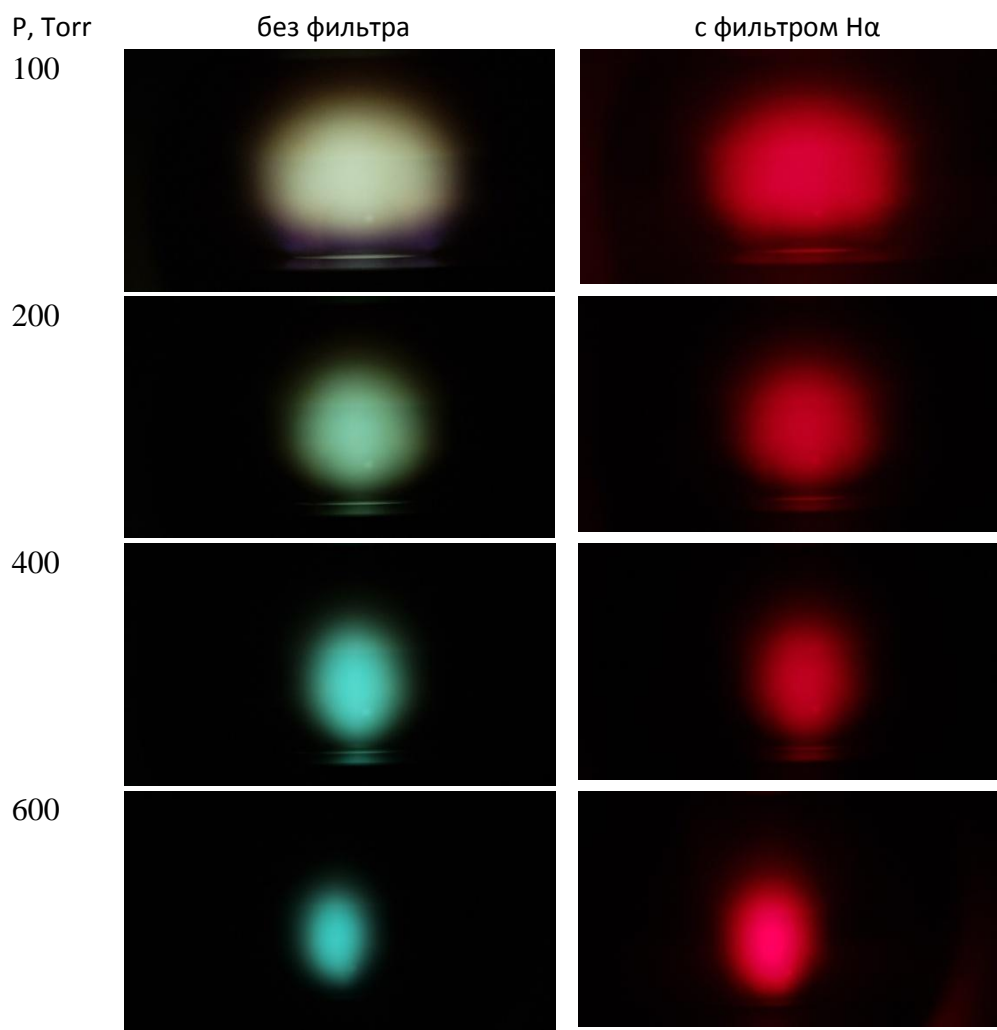


Рис. 1. Эволюция формы плазменного облака в смеси 3%CH $_4$ – H $_2$ при давлениях от 100 до 600 Торр. Фотографии сняты без оптического фильтра (левая колонка) и с красным фильтром, пропускающим линию эмиссии H α атомарного водорода ($\lambda = 656,5$ нм).

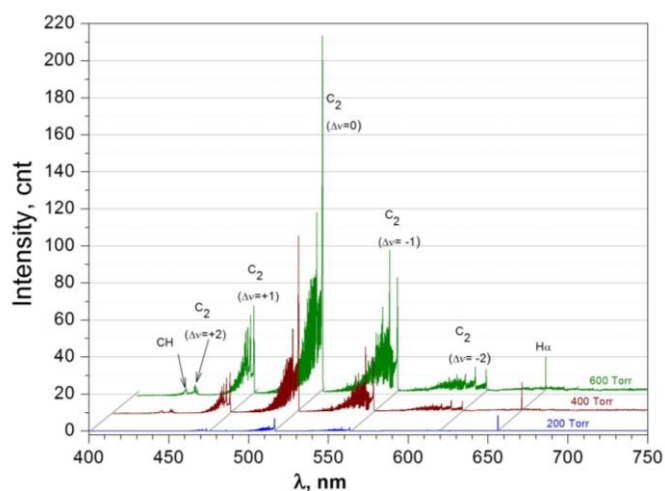


Рис. 2. Панорамные спектры плазмы в смеси 4%CH $_4$ +H $_2$ при давлении в камере $p = 200$ Торр (синий спектр), 400 Торр (коричневый спектр) и 600 Торр (зеленый спектр). Параметры процесса: расход газа 420 ст. см 3 /мин, СВЧ мощность $P = 2,7$ кВт.

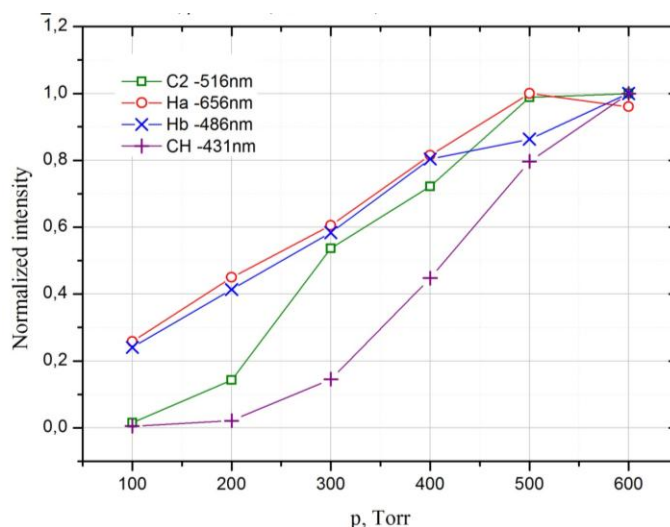


Рис. 3. Нормализованные интенсивности линий эмиссии радикалов CH, H β , C $_2$ ($\Delta v = 0$) в зависимости от давления p в диапазоне от 100 до 600 Торр при выращивании монокристалла алмаза. Параметры процесса: 420 Торр, 2,7 кВт, 4%CH $_4$ в H $_2$.

3. С помощью низко-когерентной интерферометрии, уникальной опции, исследована зависимость скорости роста монокристаллов алмаза на грани (100) от давления. Измерения проведены *in situ* в процессе роста. Найдено, что скорость роста монотонно, почти линейно, возрастает с давлением на порядок величины от 4 мкм/ч при 100 Торр до 52 мкм/ч при 400 Торр, что подчеркивает большое преимущество перехода к режимам синтеза монокристаллов при повышенных давлениях в реакторе.

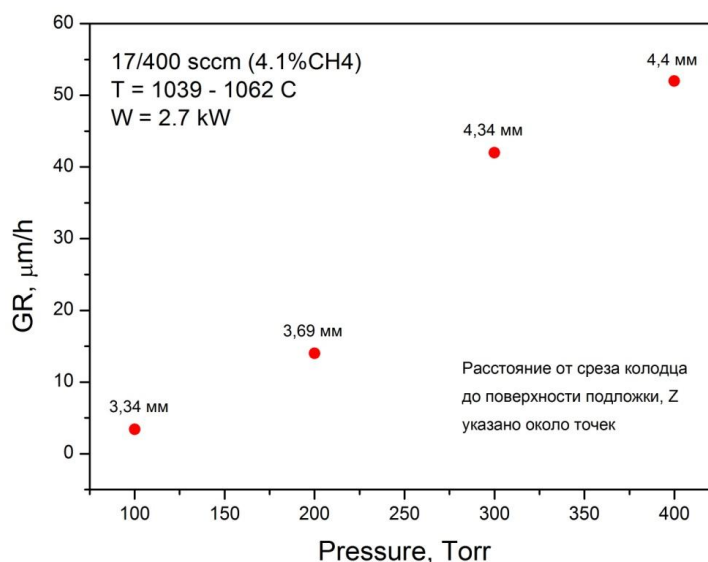


Рис. 4. Зависимость скорости роста (GR) эпитаксиальной алмазной пленки от давления в смеси 4,1% CH $_4$ -H $_2$ при параметрах процесса: СВЧ мощность 2,7 кВт, расход H $_2$ 400 ст. см 3 /мин, температура подложки 1050 °C. Температуру стабилизировали изменением величины заглубления подложки колодце (указана в миллиметрах около каждой экспериментальной точки на графике) относительно поверхности подложкодержателя.

4. Проведены структурные исследования полученных образцов эпитаксиальных пленок методами электронной микроскопии, конфокальной Рамановской спектроскопии и

фотолюминесценции (ФЛ). Идентичность Рамановских спектров, снятых в различных участках образцов, подтвердили высокую однородность структуры пленки. В спектрах ФЛ монокристаллов выявлены линии от примесных центров окраски азот-вакансия (NV) на 575 нм и 638 нм, характерных для CVD алмаза. Также, с участием китайского партнера начаты исследования кинетики роста монокристалльных слоев алмаза в существенно нестационарных режимах с прерыванием и доращиванием кристалла. Найдено, что в этом режиме тормозится образование классических упорядоченных структур (ступеней и террас) на поверхности, что может влиять как на скорость, так и на вероятность захвата примесей.

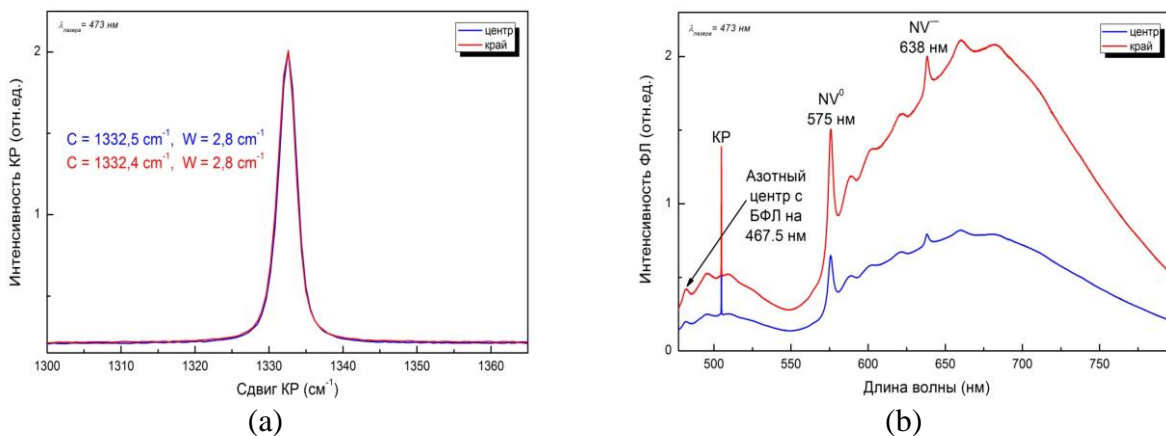


Рис. 5. Рамановские спектры (а) спектры фотолюминесценции (б) эпитаксиальной алмазной пленки толщиной 110 мкм, выращенной при давлении 600 Торр. Синий спектр снят в центре пластины размером 4x4 мм, красный спектр соответствует краю образца.

Полученные важные оригинальные результаты исследований создали хороший задел для продолжения работы по синтезу монокристаллов алмаза в микроволновой плазме метан-водород при повышенных давлениях.