

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 завершила совместный двухлетний российско-китайский проект РФФИ № 19-52-53019 ГФЕН_a "Синтез монокристаллов алмаза высокого качества в микроволновой плазме при высоких давлениях для применений в электронике и фотонике".

Алмаз – широкозонный полупроводник, обладающий уникальным сочетанием физических свойств, таких как рекордно высокая теплопроводность, высокая подвижность носителей заряда, радиационная стойкость, прозрачность в широчайшем спектральном диапазоне, непревзойденная твердость, химическая стойкость. Неудивительно, что алмаз является востребованным материалом для многих высокотехнологических применений, включая теплоотводящие подложки для приборов микроэлектроники, СВЧ транзисторы, мультиспектральные оптические окна для лазеров и гиротронов, радиационно-стойкие детекторы ионизирующего излучения, сверхтвердый инструмент для обработки новых конструкционных материалов, и др. В проекте ставилась задача исследования процессов синтеза монокристаллов алмаза в СВЧ плазме метан-водород при повышенных давлениях (более 300 Торр), с целью нахождения новых высокоскоростных режимов роста алмаза высокого качества; диагностика такой плазмы для понимания плазмохимических процессов при различных параметрах синтеза, определение области стабильности плазмы различного состава, установление связи «структура кристалла – условия роста». В ходе выполнения проекта получено несколько важных научных результатов.

1. Реализованы высокоскоростные режимы эпитаксиального роста монокристалльных алмазных пленок и пластин толщиной до 1,6 мм в СВЧ-плазменных реакторах ARDIS-100 и ARDIS-300 (СВЧ мощность до 6,0 кВт, частота 2,45 ГГц) производства ООО «Оптосистемы» (Рис. 1) в смесях метан-водород при давлениях, существенно превышающих типичные для этой технологии параметры (100 - 300 Торр).



Рис. 1. Фотография СВЧ-плазмохимического реактора ARDIS-100 для синтеза алмаза.

Особенностью реакторов является наличие подложкодержателя с цилиндрическим колодцем, в который помещается подложка, причем глубина колодца может непрерывно регулироваться для стабилизации температуры в течение длительного (десятки и даже сотни часов) роста (Рис. 2). Подложками служили пластины синтетического алмаза размерами от 3,5x3,5 мм до 5,3x5,3 мм толщиной 0,4 – 1,0 мм, полированные до

шероховатости менее 5 нм. Установка оснащена диагностическим оборудованием, включая ИК пирометр для измерения температуры подложки, низко-когерентный интерферометр для непрерывного отслеживания скорости роста эпитаксиального алмазного слоя, и спектрометр для регистрации спектров оптической эмиссии (ОЭ) из плазмы и идентификации радикалов, в ней присутствующих.

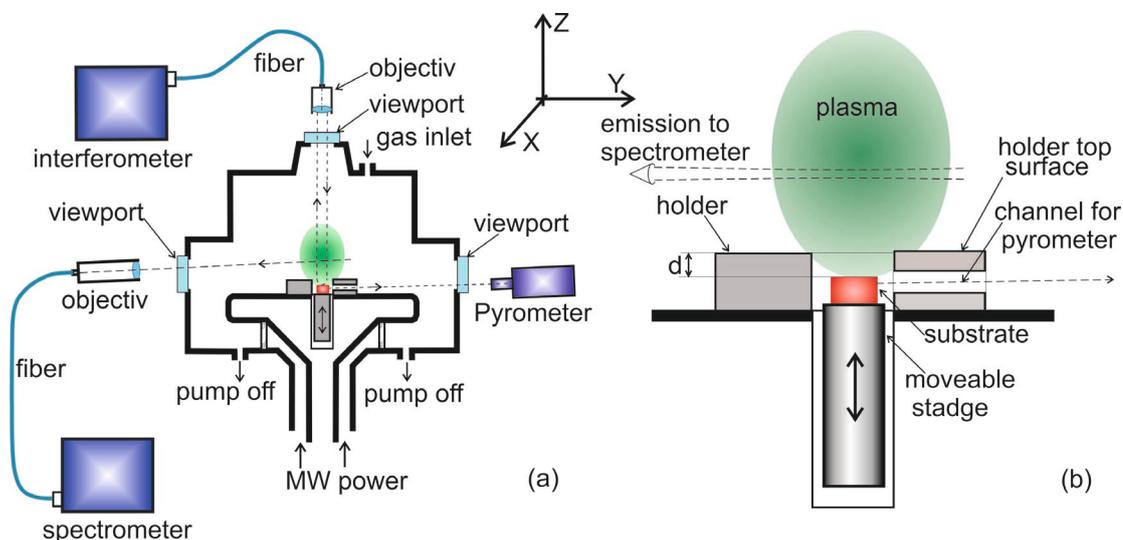


Рис. 2. (а) Схема СВЧ-реактора с подвижным столиком-подложкодержателем, обеспечивающим вертикальное смещение подложки для подстройки и стабилизации ее температуры. Инструменты оптической диагностики включают ИК пирометр, низкокогерентный интерферометр и спектрометр эмиссии (ОЭ) из плазмы. (б) центральная часть реактора крупным планом. Пунктирные линии показывают ход лучей при съемке спектров ОЭ.

2. Впервые удалось продвинуться вверх по давлению в реакторе до рекордной величины 600 Торр (по литературным данным предел ранее составлял 400 Торр), сохраняя стабильность плазмы при росте монокристаллов алмаза. Выявлен эффект сильного, на порядок величины, сжатия объема плазмы с ростом давления, что приводит к увеличению плотности поглощенной СВЧ мощности, определяющей состав и распределение радикалов, до беспрецедентно высокой величины, около 2 кВт/см³ (Рис. 3).

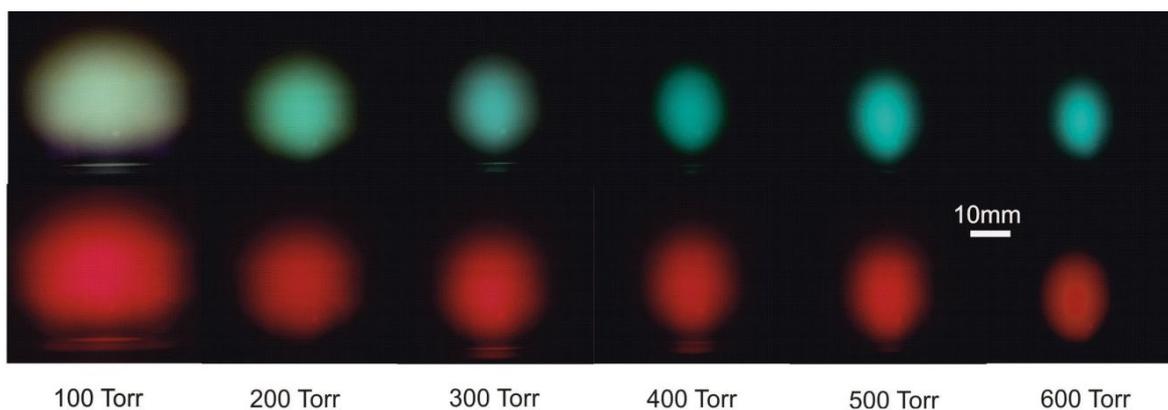


Рис. 3. Эволюция формы плазменного облака в смеси 4,1%CH₄-H₂ при различных давлениях от 100 до 600 Торр. Плазма нависает над подложкой из монокристаллического алмаза размером 4×4 мм². Фотографии сняты без оптического фильтра (верхний ряд) и с красным фильтром, пропускающим линию эмиссии Na атомарного водорода ($\lambda = 656,5$ нм). СВЧ мощность 2,7 кВт, полный расход газа 0,417 ст.л/мин.

3. Состав различных радикалов в плазме при вариации рабочего давления анализировался с помощью с помощью оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), используя спектрометр M833 (Solar Laser System, Минск) с высоким спектральным разрешением (0,01 нм). В спектрах регистрировали линии свечения атомарного водорода $H\alpha$, углеводорода CH , полосы Свана димера углерода C_2 (Рис. 4). Прослежена эволюция спектров с давлением плазмы (Рис. 5), найдено, что интенсивность всех линий монотонно растет вплоть до 500 Торр. Измерены радиальные и аксиальные профили интенсивности радикалов H и C_2 (Рис. 6), которые указывают на сильное, 2-3 раза, сжатие плазмы с увеличением давления. Важно, что при максимальном достигнутом давлении 600 Торр поперечный размер сжатой плазмы (порядка 10 мм) становится сравнимым с размером алмазной подложки, что начинает ограничивать приток радикалов к подложке.

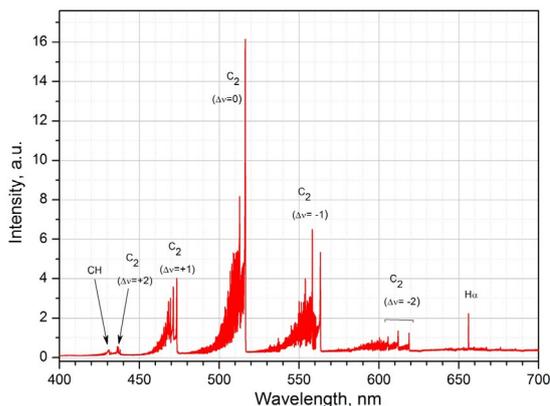


Рис. 4. Спектр излучения плазмы в смеси 4% CH_4+N_2 при давлении в камере 500 Торр. Основные линии: полосы Свана димера C_2 , линия $H\alpha$ серии Бальмера и радикала CH .

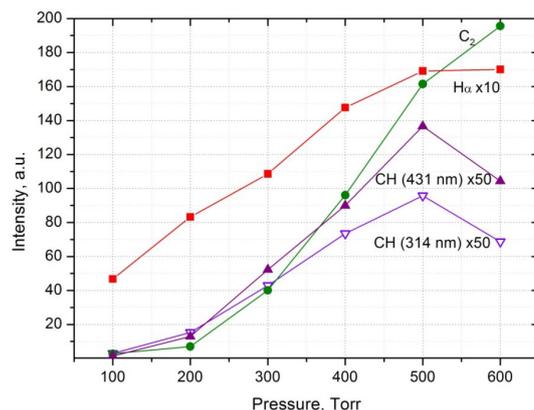


Рис. 5. Зависимость интенсивности линий эмиссии плазмы $C_2(\Delta v= 0)$, $H\alpha$ и CH (314 и 431 нм) от давления в смеси 4,1% CH_4-N_2 . СВЧ мощность 2,7 кВт. Интенсивности не скорректированы на спектральную чувствительность спектрометра.

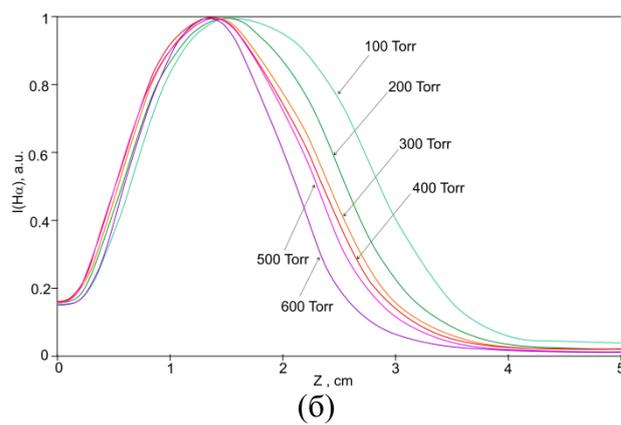
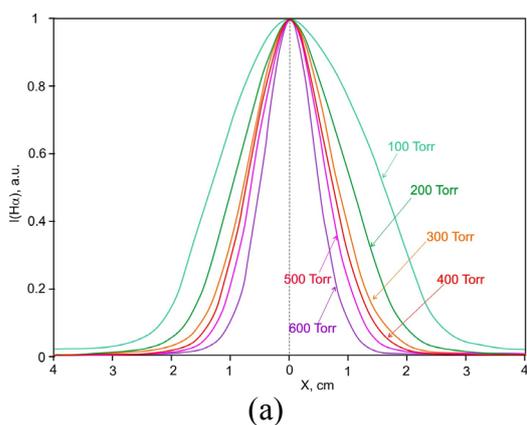


Рис. 6. Профили интенсивности линии эмиссии $H\alpha$ при различных давлениях в диапазоне 100 – 600 Торр в смеси 4,1 % CH_4-N_2 при СВЧ мощности $P = 2,7$ кВт: (а) радиальные профили; (б) аксиальные профили.

Из анализа вращательной структуры полосы C_2 (516.5 нм) определена газовая температура T_g , которая р достигает максимума $\approx 4000K$ в ядре плазмы при давлении 500 Торр. Столь высокая газовая температура обусловлена очень высокой плотностью СВЧ мощностью: 1100 Вт/см³ при 500 Торр и до 1900 Вт/см³ при 600 Торр. Показано, что величина T_g с давлением меняется слабо.

4. Проведены *in situ* измерения скорости роста монокристаллов в различных условиях с помощью уникальной методики низко-когерентной интерферометрии. Показано, что с повышением давления в реакторе скорость роста увеличивается, но не монотонно, достигая значительной величины 57 мкм/ч при 500 Торр (Рис. 7а). При еще более высоких давлениях размеры плазмы и подложки становятся сопоставимыми, и скорость роста ограничена. Измерения проводили сначала ступенчато повышая давление (без отключения плазмы), а затем снижая его. График скорости воспроизводился, гистерезис практически отсутствовал. Достигнутые скорости роста монокристаллов примерно вдвое превосходят результаты группы Асмуссена из Мичиганского Университета [M. Muehle, et al. Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr, *Diam. Relat. Mater.* 79 (2017) 150–163], которая исследовала синтез алмаза в СВЧ плазме до давлений не более 400 Торр. Во всех случаях полученные образцы были монокристаллическими (Рис. 7б,в)

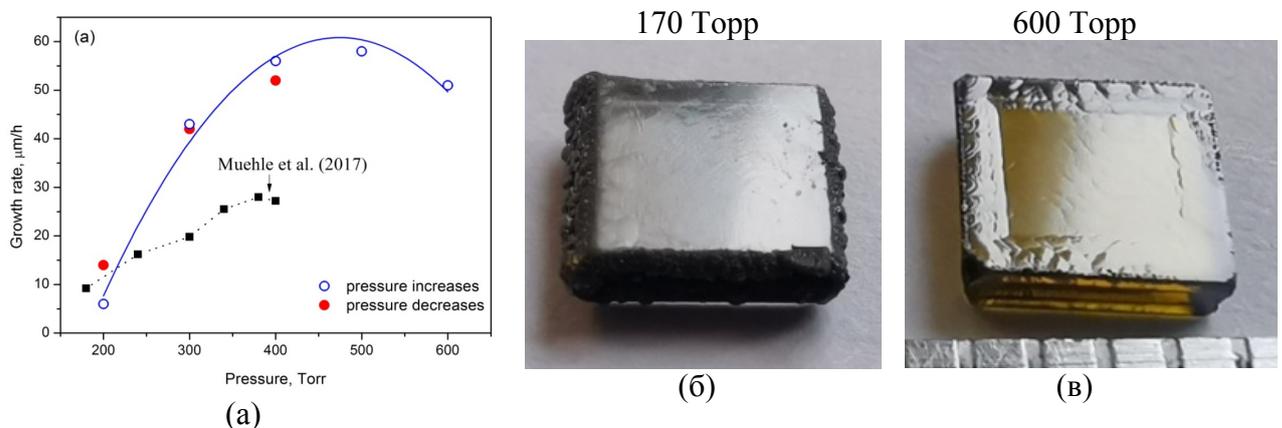


Рис. 7. (а) Зависимость скорости роста монокристаллов алмаза от давления в СВЧ-плазмохимическом реакторе в смеси 4.1% $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ при измерении *in situ* с помощью интерферометра. Пустые кружки – давление возрастает, полные кружки – давление снижается. СВЧ мощность 2,7 кВт, температура подложки 1050°C. Пунктирная линия – результатов, выращенных при давлении 170 Торр и 600 Торр.

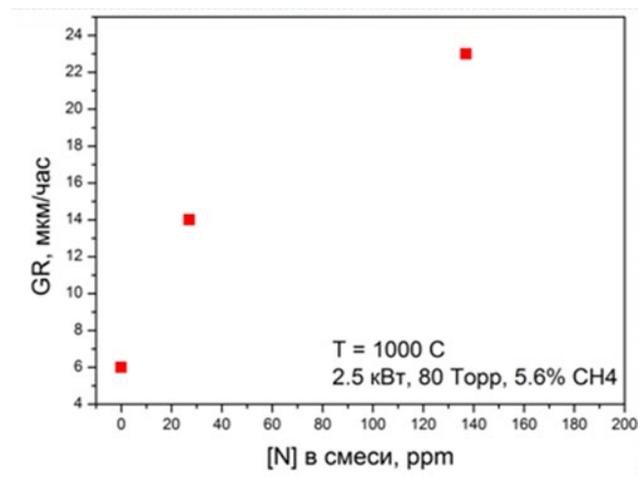


Рис. 8. Зависимость скорости роста монокристалла алмаза от концентрации аммиака NH_3 в смеси 5,6% $\text{CH}_4 - \text{H}_2$. Параметры синтеза: СВЧ мощность 2,5 кВт, суммарный расход газа 0,7 ст.л/мин, давление 80 Торр, температура подложки 1000°C.

Еще одним способом повышения скорости роста алмаза является введение небольшого количества азота N_2 в рабочую смесь, причем механизм такого влияния до

сих пор остается дискуссионным. В наших экспериментах вместо общепринятого источника азота – молекулярного азота N_2 , использовали аммиак NH_3 , исходя из того, что энергия разрыва связи N-H ниже, чем у более сильной тройной связи $N\equiv N$. Наблюдали очень сильный эффект увеличения скорости роста при добавке NH_3 в смесь CH_4-H_2 : при вариации содержания примеси азота от нуля до 140 ppm, скорость роста менялась в 4 раза (P5). Для моделирования процесса синтеза особо крупных монокристаллов алмаза в режиме неоднократного прерывания и возобновления роста в идентичных условиях проведены эксперименты с периодической (каждые 30 минут) остановкой роста. После анализа образца, рост возобновлялся в номинально идентичных условиях. Показано разрушение и восстановление типовых параллельных поверхностных структур терраса-ступень при повторном росте. В кристаллах прерывистого роста в поперечном сечении наблюдали возникновение дефектов на интерфейсе между соседними слоями. Обнаружена модуляция по глубине профилей дефектов, связанных с примесными азотом и кремнием, а именно центров окраски азот-вакансия NV и кремний-вакансия SiV (Рис. 9), что может позволить восстанавливать историю роста кристалла при анализе методом спектроскопии люминесценции.

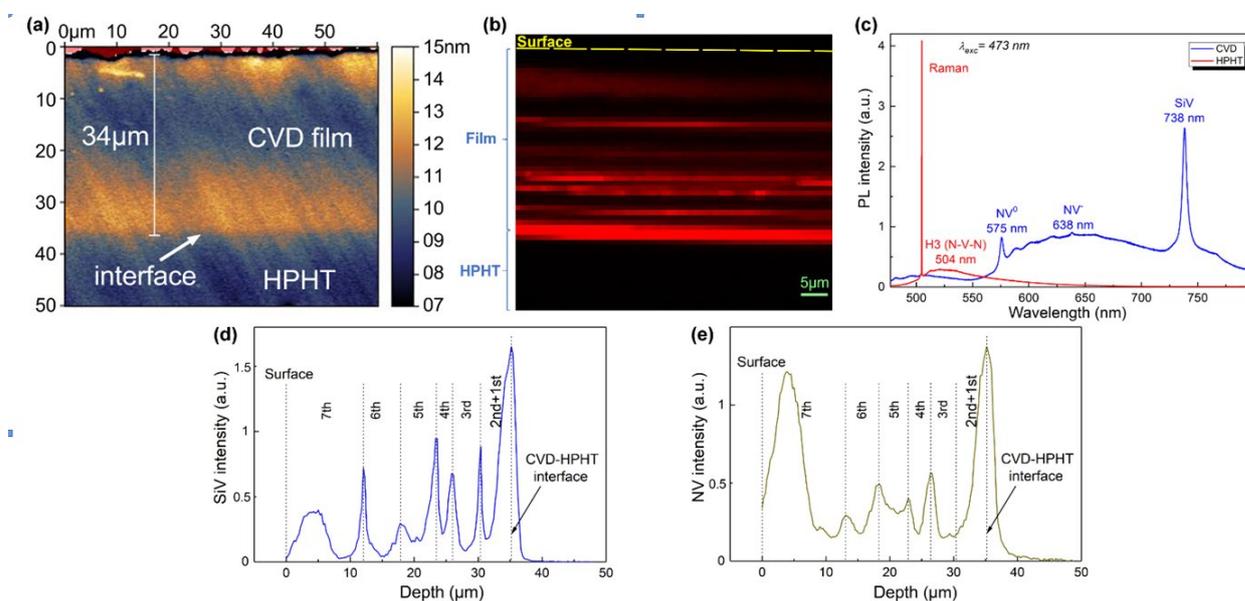


Рис. 9. Исследование поперечного сечения кристалла алмаза, синтезированного при семи прерываниях процесса роста с помощью спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). (a) рельеф поверхности полированного поперечного сечения; (b) двумерная карта распределения интенсивности линии ФЛ дефекта SiV (длина волны 738 нм), демонстрирующая модуляцию сигнала. Интенсивность красного цвета пропорциональна интенсивности пика SiV в спектре ФЛ; (c) спектры ФЛ для пленки CVD (синий спектр) и подложки HPHT (красный спектр). В пленке присутствуют линии NV^0 (575 нм), NV^- (637 нм) and SiV; (d) и (e) профили по глубине интенсивности ФЛ линий SiV и NV^0 . Вертикальными пунктирными линиями отмечены положения границ между соседними слоями, с которыми коррелирует интенсивность ФЛ.

6. Проведены структурные исследования образцов монокристаллических алмазных слоев, в том числе выращенных китайским партнером в СВЧ реакторе другого типа (bell-jar), методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, конфокальной Рамановской спектроскопии и спектроскопии фотолюминесценции, оптической профилометрии с разрешением около 1 нм. Подтверждено высокое кристаллическое совершенство полученного материала.

Качество монокристалльных слоев пластин оценивали по Рамановским спектрам, которые измеряли в интервале частот $500 - 2000 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре LABRAM HR800 в конфокальной конфигурации. Лазерный луч с длиной волны 473 нм фокусировался в пятно диаметром около $1,5 \text{ мкм}$. Спектры образцов, выращенных при давлении $170, 500$ и 600 Торр оказались почти идентичными, содержали единственный, узкий сильный пик 1332 см^{-1} , соответствующий оптическому фону алмазной решетки. Ширина $\Delta\nu$ пика 1332 см^{-1} является мерой качества. Для получения статистически значимых результатов локальные Рамановские спектры снимались в трех различных точках в центральной зоне диаметром 2 мм на каждом кристалле, и измерялась ширина $\Delta\nu$ пика 1332 см^{-1} . В диапазоне давлений $170 - 600 \text{ Торр}$ средняя величина $\Delta\nu$ оставалась малой и лежала в пределах $2,6 - 2,8 \text{ см}^{-1}$, с легкой тенденцией увеличения в сторону 600 Торр (Рис. 10а).

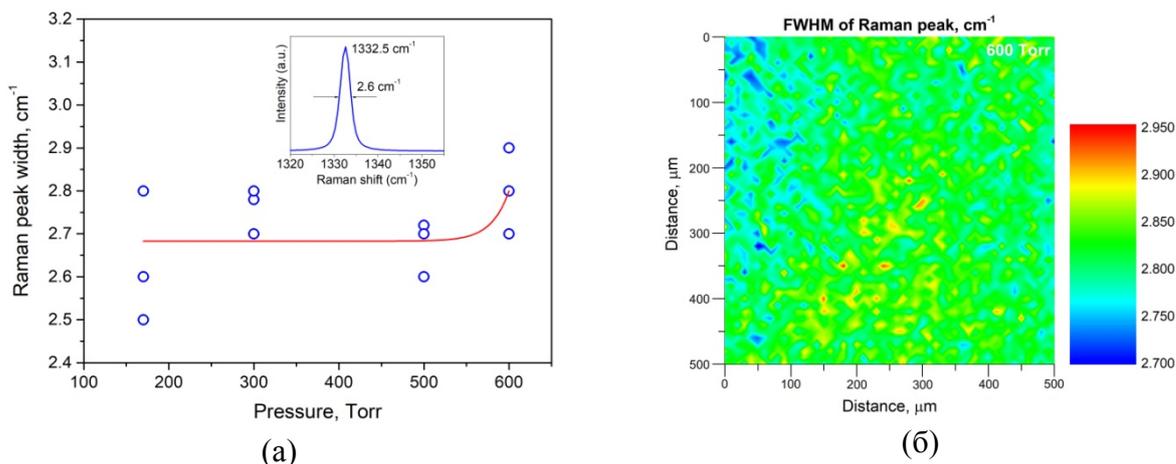


Рис. 10. (а) Зависимость ширины Рамановского пика (на полувысоте) для монокристаллов, от давления, при котором происходил их рост. Измерения проведены в трех различных точках поверхности. На вставке: спектр образца « 500 Торр ». (б) Распределение ширины Рамановского пика по площади образца « 600 Торр » (участок размером $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$) в цветовом коде, демонстрирующее вариацию ширины в диапазоне $2,70 - 2,95 \text{ см}^{-1}$.

Еще более информативным способом проверки однородности структуры оказались карты ширины пика $\Delta\nu$, снятые на площади $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$ в режиме автоматического сканирования лазерного луча. Шаг сканирования (расстояние между соседними точками измерения спектра) составлял 10 мкм . В качестве примера, карта величины $\Delta\nu$ для образца « 600 Торр », составленная из 2500 пикселей и представленная в псевдоцвете (Рис. 10б), демонстрирует зернистую картину с диапазоном вариации $\Delta\nu = 2,70 - 2,95 \text{ см}^{-1}$ и средней величиной $\langle \Delta\nu \rangle = 2,83 \text{ см}^{-1}$. Вариации ширины пика по образцу связаны с пространственно-неоднородным распределением напряжений в кристалле.

7. Лазерным флэш-методом измерена теплопроводность пластин CVD-алмаза в интервале температур $240 - 400 \text{ К}$. Показано, что при использованных параметрах процессов роста большинство синтезированных кристаллов имеют теплопроводность при комнатной температуре, лежащую в диапазоне $1900 - 2100 \text{ Вт/мК}$ (Рис. 11), что достаточно для использования в задачах отвода тепла в электронике.

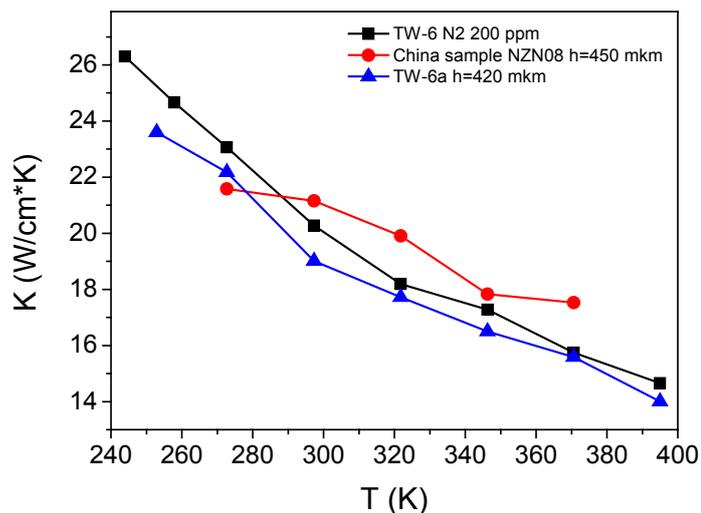


Рис. 11. Измеренные лазерным флэш-методом температурные зависимости теплопроводности трех монокристаллов, выращенных в существенно различных условиях: (квадраты) – образец №TW-6 N2 200 ppm (4%CH₄, 840°C, 180 Торр, добавка 200 ppm N₂ в газ, скорость роста 26 мкм/час); (треугольники) - образец № TW-6a (9%CH₄, 130 Торр, 980°C, толщина 420 мкм, 24 мкм/час); (кружки) – образец китайского партнера № NZN08 (6%CH₄, 240 Торр, 850°C).

Один уникальный образец кристалла толщиной 1 мм, измеренный в более широком диапазоне температур 6–410К классическим высокоточным методом стационарного теплового потока, показал рекордно высокую теплопроводность 2400 ± 50 Вт/мК среди синтетических алмазов. Концентрация азота, основной примеси в алмазе, измеренная методом оптического поглощения в УФ области спектра, составила порядка 50 ppb в наиболее чистых кристаллах, что делает их перспективными для применений в оптике и активной электронике.

Результаты проекта опубликованы в следующих статьях.

1. G. Shu, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, E.V. Zavedeev, A.A. Khomich, P.A. Pivovarov, E.E. Ashkinazi, V.I. Konov, B. Dai, J. Han, J. Zhu, Evolution of surface relief of epitaxial diamond films upon growth resumption by microwave plasma chemical vapor deposition, *CrystEngComm*, 22 (2020) 2138-2146, DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CE01933B>, Impact factor IF=3.382.
2. K. Liu, S. Zhang, V. Ralchenko, P. Qiao, J. Zhao, G. Shu, L. Yang, J. Han, B. Dai, J. Zhu, Tailoring of typical color centers in diamond for photonics, *Advanced Materials*, 32 (2020) 2000891, DOI: 10.1002/adma.202000891, IF=25.809.
3. A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, G. Shu, B. Dai, V.Yu. Yurov, E.V. Bushuev, A.A. Khomich, A.S. Altakhov, E.E. Ashkinazi, I.A. Antonova, A.V. Vlasov, Y.Y. Sizov, S.K. Vartapetov, V.I. Konov, J. Zhu, Single crystal diamond growth by MPCVD at subatmospheric pressures, *Materials Today Communications*, 25 (2020) 101635, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101635>; IF=2.678.
4. A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, V.Y. Yurov, G. Shu, E.V. Bushuev, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, D.N. Sovyk, I.A. Antonova, S.S. Savin, V.V. Voronov, M.Y. Shevchenko, B. Dai, J. Zhu, Enhanced deposition rate of polycrystalline CVD diamond at high microwave power densities. *Diamond and Related Materials*, 97 (2019) 107466. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107466>; IF=2.650.