Проект РФФИ № 18-29-11023 "Плазмохимический синтез микро- и нанокристаллических композитов алмаз-карбид кремния с высокой теплопроводностью для применений в электронике" (2018-2022 гг)

Завершен проект РФФИ № 18-29-11023, нацеленный на исследование нового метода получения высокотеплопроводных пленочных композиционных материалов «алмаз-карбид кремния» осаждением в СВЧ-плазменном реакторе. Работы по проекту выполнены на базе Лаборатории алмазных материалов Центра Естественно-научных исследований ИОФ РАН. Руководитель проекта зав. лабораторией В.Г. Ральченко. Проведены систематические исследования процессов выращивания слоев алмаза, карбида кремния и их композитов в СВЧ плазме (частота 2,45 ГГц) в газовых смесях «метан-водород-силан» (H₂-CH₄-SiH₄) на кремниевых подложках, проанализированы структура, электрофизические и тепловые свойства синтезированных материалов. Обе составляющие компоненты, алмаз и карбид кремния, являются широкозонными полупроводниками с высокой теплопроводностью. Развитые подходы использованы и для получения новых композитов на основе алмаза: впервые синтезированы композиционные пленки алмаз-Ge в смесях H₂-CH₄-GeH₄. Композиционные керамики с эффективным коэффициентом теплового расширения выше, чем у чистого алмаза, перспективны для применений в качестве теплоотводящих слоев в корпусах мощных электронных приборов.

В ходе проекта получены следующие важные научные результаты.

(1) В СВЧ-плазмохимическом реакторе выращены пленки композита SiC-алмаз на подложках из кремния диаметром до 50 мм (Рис. 1). Экспериментально определена область параметров процесса осаждения (температура подложки, давление, вводимая СВЧ мощность) в смесях варьируемого состава H2-CH4-SiH4, приводящих к получению чистых компонент (фаз) алмаза и SiC, и композитных структур алмаз-SiC на подложках кремния с ориентацией (100) и (111).



Рис. 1. (а) Схема СВЧ-плазмохимического реактора УПСА-100 и оптической диагностики плазмы (OES – оптическая эмиссионная спектроскопия). (b) Схема осаждения композита алмаз-SiC в СВЧ плазме в смеси метан-водород-силан на подложке Si с предварительно выращенным подслоем SiC. Наночастицы алмаза (50-200 нм) вносятся на поверхность Si для инициации роста алмазных зерен.

Найдено, что необходимым условием получения композитов алмаз-SiC является выравнивание, за счет выбора условий синтеза, скоростей роста каждой из двух фаз. Установлено, добавка силана в газовую смесь существенно, на порядок величины, снижает скорость роста алмазной пленки. Определено оптимальное для получения композита

соотношение потоков силана и метана [SiH4]/[CH4] около 20%, при этом скорость осаждения достигала 300 нм/ч. Получены композитные пленки на подложках с промежуточными слоями гетероэпитаксиального SiC или чистого микрокристаллического алмаза, выращенными в том же реакторе. Композитные пленки с подслоями из алмаза или SiC, выращенные в едином процессе методом CVD, получены впервые.

(2) С применением конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновского фазового анализа (РФА) получены детальные экспериментальные данные о структуре полученных образцов (Рис. 2). Спектры КР показали, что SiC состоит преимущественно из политипа кубической структуры 3С-SiC (Рис. 3). Продемонстрирована эффективность использования картирования спектров КР по поверхности композитов (с шагом 1 мкм) для одновременного определения их зеренной и кристаллической структур. Оценены размеры области когерентного рассеяния для кристаллитов SiC (около 60 нм) и алмаза (>150 нм). Показано, что формирование композита алмаз-SiC сопровождается сильным легированием алмазной фазы кремнием с образование примесного дефектного центра кремний-вакансия SiV на длине волны 738 нм в спектрах ФЛ, причем легирование происходит весьма равномерно по площади.



Рис. 2. Изображения РЭМ композитной пленки алмаз-SiC на сколе (b) и на ростовой поверхности (d,e) в режимах вторичных электронов BSE (b,d) и разрешенной по энергии рентгеновской спектроскопии для элементного анализа EDX (e). Кристаллиты алмаза раскрашены зеленым цветом, SiC - красным цветом.



Рис. 3. (a,b) Спектры КР при возбуждении на длинах волн 473 и 325 нм при фокусировке лазерного луча на зерно алмаза (нижние спектры) и скопления субмикронных зерен SiC (верхние спектры). (c) спектр ФЛ для зерен алмаза и SiC. На вставке усиленная часть спектра с линией 575 нм (NV центр) и серией линий 649, 614 и 590 нм (дивакансия с примесным атомом, по Зайцеву) [A.M. Zaitsev, Optical properties of diamond, 2013.]).

(3) На подложке Si с ориентацией (111) диаметром 2 дюйма при низких температурах (875С) в смеси H2-CH4-SiH4 реализовано осаждение гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния политипа 3C-SiC (β-SiC) без примесей алмаза (Рис. 4). Процесс удается провести в одну стадию (без традиционной предварительной карбонизации поверхности подложки кремния.



Рис. 4. Эпитаксиальная пленка карбида кремния 3C-SiC толщиной 1 мкм на пластине кремния с ориентацией (111). Рост в смеси 0.8%SiH₄+4%CH₄+H₂, время роста 65 часов. (а) Изображение РЭМ скола. (б) РФА спектр. (с) Спектр КР подложки Si и пленки SiC.

(4) С помощью оптической эмиссионной спектроскопии CBЧ плазмы в смесях H_2 -CH₄-SiH₄ получены экспериментальные данные о составе радикалов Si, CH, H, C2 в плазме в процессе синтеза пленок композита алмаз-SiC и эпитаксиальных пленок SiC. Определены пространственные профили распределения радикалов H α и C2 на различных расстояниях от подложки в радиальном и аксиальном (ось Z) направлениях. Прослежена динамика интенсивности линий эмиссии при вариации концентрации SiH4 в смеси в широких пределах. По тонкой вращательной структуре переходов Свана в димере C2 оценена газовая температура T_g плазмы (3100K до 3300K). Получены оценки температуры возбуждения T_{exc} атомов водорода. Показано, что введение инертного газа аргона в смесь приводит к уширению плазменного облака и повышению температуры T_g. С целью повышения скорости осаждения алмазных пленок в смесях H₂-CH₄ традиционно используют небольшие добавки (20-200 ppm) азота N₂ в газовую смесь. Анализ спектров ОЭС выявил новый эффект - добавки силана в смеси H₂-CH₄-N₂ снижают концентрацию каталитически активных молекул CN, что может влиять на кинетику роста алмазной пленки.

5. Впервые измерена теплопроводность (k) композитных пленок SiC-алмаз, которая составила около 120 Вт/мК при комнатной температуре, но на 2 порядка выше, чем для аморфного SiC (k=1.3 – 1.7 Вт/м·К), на порядок выше, чем для ультранокристаллических алмазных пленок (14 Вт/м·К), и близко к величинам (95 Вт/м·К) для тонких (1 мкм) микрокристаллических алмазных пленок. Чтобы оценить потенциал улучшения теплопроводности композита, лазерным флэш-методом были измерены величины k составляющих композита – отдельно алмаза и отдельно монокристаллов карбида кремния. Для политипа 4H-SiC вдоль оси С, получена величина 310 Вт/мК, и для пластины микрокристаллического алмаза толщиной 190 мкм измерено 820 Вт/м·К. В смеси CH4-H2 выращена пластина поликристаллического алмаза, обогащенного по изотопу 12С до 99.96% толщиной 0,4 мм и размером зерна около 80 мкм, и измерена ее теплопроводность в диапазоне температур 5–410К. При комнатной температуре величина k(293K) составила

2510 Вт/мК, что выше, чем для монокристального алмаза. Сделан вывод о том, что пути повышения теплопроводности композита SiC-алмаз связаны с увеличением размеров зерен SiC и повышением структурного совершенства алмаза.

(6) Впервые измерена проводимость композитных пленок алмаз-карбид кремния в диапазоне температур 300 – 460 К. Показано, что температурные кривые удельного сопротивления $\rho(T)$ композитов имеют полупроводниковый характер, описываются экспоненциальной зависимостью с величиной энергии активации 0,20±0,01 эВ (Рис. 5). Найдено, что удельное сопротивление пленок лежит в диапазоне $6x10^{-2} - 2x10^{-1}$ Ом*см, на 2-3 порядка ниже, чем для чистого монокристаллического SiC, и минимум на 10-14 порядков ниже, чем для нелегированного алмаза. Предположено, что проводимость определяется несколькими факторами, в том числе дефектностью зерен SiC, неполной связностью проводящей сети этих зерен, а также долей (~20-30%) карбида в объеме композита.



Рис. 5. (а) Изображение РЭМ в режиме отраженных электронов (BSE) скола композитной пленки "поликристаллический алмаз (PCD) – SiC" на подложке Si с промежуточным слоем алмаза PCD. Зерна светлого контраста – SiC. (b) Температурная зависимость удельного сопротивления образцов ρ композита алмаз-SiC в диапазоне температур 300-460К. Энергии активации $E_a = 0.20\pm0.01$ эВ.

(7) Используя принцип со-осаждения двух фаз из СВЧ плазмы, по аналогии с композитом алмаз-SiC впервые получены микрокристаллические композиционные пленки состава алмаз-германий (Рис. 6). Синтез композита на подложках кремния с ориентацией (100) реализован в СВЧ-плазменном реакторе в смесях СН₄-H₂-GeH₄. Найдены оптимальные условия формирования композита алмаз-Ge. С применением методов РЭМ, РФА, спектроскопии КР и ФЛ прослежена эволюция структуры пленок с температурой подложки. Обнаружено, что рост композита сопровождается легированием кристаллитов алмаза германием с образованием центров окраски германий-вакансия (GeV) с интенсивной фотолюминесценцией на длине волны 602 нм. Интерес к центру GeV вызван возможными применениями в нанофотонике, нанотермометрии, в оптических биомаркерах.



Рис. 6. (а) Спектры ФЛ композитов алмаз-Ge, выращенных при различных температурах подложки Si. Линии на 602 нм и 738 нм принадлежат центрам GeV и SiV, соответственно. (c,d) Изображения РЭМ в режимах вторичной электронной эмиссии (SE, c) и отраженных электронов (BSE, d) микрокристаллической пленки композита алмаз-Ge, выращенной при температуре 800°C. Крупные кристаллиты со светлым контрастом- зерна Ge.

(8) По модели Кернера выполнены расчеты коэффициента эффективного температурного расширения (КТР) композитов алмаз-SiC и алмаз-Ge в зависимости от доли алмаза в материале (Рис. 7). Введение кристаллитов SiC в алмазную матрицу позволяет увеличить КТР композита таким образом, чтобы приблизить его величину к значениям КТР для полупроводников, например, Si или SiC, из которых изготавливают электронные приборы. Показано, что при доле алмаза 34 - 45 об% величина КТР становится близкой к КТР для SiC, а для композита алмаз-SiC при доле алмаза 37 - 48 об% можно согласовать КТР композита и кремния. Таким образом, возможно согласование КТР полупроводниковых электронных приборов на пластине карбида кремния и теплоотводящей пластины (пленки) из композита, и резко ослабить уровень механических напряжений в структурах полупроводник-подложка.



Рис. 7. Расчетные зависимости КТР для композитов алмаз-Ge (оранжевые кривые) и алмаз-SiC (голубые кривые) от объемной доли алмазной фазы в материале. Сплошные и пунктирные линии обозначают верхний и нижний предел в модели Кернера. На вставке: расчет для композита алмаз-SiC в узких пределах доли алмаза.

Результаты получены при объединении нескольких направлений исследования: физики CBЧ-плазмы и оптической эмиссионной спектроскопии для диагностики плазмы, технологии получения полупроводниковых пленок, методов физики твердого тела (электрофизические и теплофизические измерения синтезируемых чистых фаз и композитов), материаловедения с использованием комплекса современных методов анализа (спектроскопия КР, АСМ, РЭМ, РФА, оптическая профилометрия). Таким образом,

работа носит междисциплинарный характер, все использованные и разработанные методы и технологии были направлены на решение основной задачи – создания новых композиционных пленочных материалов с высокой теплопроводностью.

Полученные результаты опубликованы в статьях и представлены на конференциях:

[1] V. Ralchenko, V. Sedov, A. Martyanov, V. Voronov, S. Savin, A. Khomich, M. Shevchenko, A. Bolshakov, Diamond-germanium composite films grown by microwave plasma CVD, *Carbon*, 190 (2022) №1, 10-21, <u>https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.003</u>

[2] Yurov, V. Y., Ralchenko, V. G., Martyanov, A. K., Antonova, I. A., Sedov, V. S., Khomich, A. A., Voronov V.V., Savin, S.S., Shevchenko, M.Y., Bolshakov, A. P. Epitaxial growth of 3C-SiC film by microwave plasma chemical vapor deposition in H₂-CH₄-SiH₄ mixtures: Optical emission spectroscopy study, *Journal of Vacuum Science and Technology* A, vol. 39, p. 023002 (2021) doi:10.1116/6.0000745

[3] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, A.V. Khomich, Isotope effect in thermal conductivity of polycrystalline CVD-diamond: experiment and theory, *Crystals*, vol. 11, no. 4, p. 322 (2021) <u>doi:10.3390/cryst11040322</u>

[4] A. Popovich, A. Martyanov, A. A. Khomich, P. Fedotov, S. Savin, V. Sedov, V. Ralchenko, CVD diamond-SiC composite films: Structure and electrical properties, *Diamond and Related Materials* (submitted, 2021).

[5] Мартьянов А. К., Седов В. С., Попович А. Ф., Савин С. С., Хомич А. А., Ральченко В. Г., Конов В. И. Электропроводность композитных пленок карбид кремния-алмаз, синтезированных в СВЧразряде в смесях метан-силан-водород, *Прикладная физика*. 2020. № 5. С. 73-79.

[6] V.S. Sedov, A.K. Martyanov, A.A. Khomich, S.S. Savin, V.V. Voronova, R.A. Khmelnitskiy, A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, Co-deposition of diamond and β -SiC by microwave plasma CVD in H₂-CH₄-SiH₄ gas mixtures, Diamond and Related Materials, 98 (2019) 107520, DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107520

[7] Юров В.Ю., Ральченко В.Г., Мартьянов А.К., Антонова И.А., Седов В.С., Шевченко М.Ю., Большаков А.П., Оптическая эмиссионная спектроскопия исследования СВЧ-плазмы в смесях метан-водород-силан в процессе осаждения пленок SiC и композитов SiC-алмаз, XLVIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 15 – 19 марта 2021 г., Сб. тезисов, с. 164. http://www.fpl.gpi.ru/Zvenigorod/XLVIII/zooms.html

[8] Vadim Sedov, Artem Martyanov, Irina Antonova, Sergei Savin, Aleksei Popovich, Vladimir Yurov, Victor Ralchenko Heteroepitaxial 3C-SiC Films and Diamond-SiC Composites Grown on Si Substrates by Microwave Plasma CVD in H₂-CH₄-SiH₄ Gas Mixtures // International Conference on Diamond and Carbon Materials 2021, 6-9 September 2021, P10.23.

[9] А.К. Мартьянов, А.А. Хомич, В.С. Седов, Кудрявцев О.С., В.Г. Ральченко, Спектроскопия комбинационного рассеяния света для исследования структуры композитных пленок SiC-алмаз, синтезируемых в СВЧ плазме, 2-я Конференция Квантовые материалы и технологии на нанометровой шкале, 26 ноября 2020 г., ИОФ РАН, Москва.

[10] V. S. Sedov, A. K. Martyanov, S. S. Savin, A. A. Khomich, V. V Voronov, V. G. Ralchenko, Codeposition of diamond and β -SiC by microwave plasma CVD in H2-CH4-SiH4 gas mixtures, Abstract book of Hasselt Diamond Workshop 2019 (SBDD XXIV), Hasselt, Belgium, March 13-15, 2019, p. 119.