

# Исследование свойств монокристаллического алмаза, выращенного из газовой фазы на подложках из природного алмаза

© А.А. Алтухов<sup>+</sup>, А.Л. Вихарев, А.М. Горбачёв, М.П. Духновский\*, В.Е. Земляков\*, К.Н. Зяблук<sup>+</sup>,  
А.В. Митенкин<sup>+</sup>, А.Б. Мучников<sup>¶</sup>, Д.Б. Радищев, А.К. Ратникова\*, Ю.Ю. Федоров\*

Институт прикладной физики Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* ФГУП „НПП „Исток“,

141190 Фрязино, Россия

<sup>+</sup> ПТЦ „УралАлмазИнвест“,

121108 Москва, Россия

(Получена 14 июля 2010 г. Принята к печати 25 августа 2010 г.)

Представлены результаты исследований выращивания монокристаллических слоев алмаза с ориентацией (100) на подложках из природного алмаза типа IIa и получения полупроводникового алмаза при легировании слоев бором методом ионной имплантации. Найден оптимальный режим восстановления алмаза после имплантации путем отжига, обеспечивающий подвижность ионов, равную  $1150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , наибольшую из получаемых в полупроводниковом алмазе с ионной имплантацией.

## 1. Введение

В настоящее время широко проводятся исследования электрических, теплофизических и оптических свойств как природного, так и синтетического алмазов. Это связано с тем, что алмаз имеет ощутимые преимущества перед традиционными полупроводниковыми материалами и позволяет разрабатывать приборы с более высокой рабочей температурой, электрической мощностью и радиационной стойкостью.

Применение природного алмаза для создания приборов электронной техники подробно рассмотрено в сборнике [1]. Несмотря на достаточно длительный период исследований, приборы на природном алмазе не получили широкого распространения. Трудности возникают из-за того, что не существует двух одинаковых кристаллов, поэтому свойства каждого такого прибора являются уникальными, что не является преимуществом для серийного производства.

Искусственные монокристаллы, выращиваемые в аппаратах высокого давления и высокой температуры (ВДВТ), все еще не имеют достаточно высокого качества, как природные алмазы, поэтому пока не получили широкого распространения для изготовления приборов на их основе. На сегодняшний день единственным методом получения искусственных монокристаллических алмазных слоев с высоким качеством, повторяющимся от кристалла к кристаллу, является осаждение алмаза из газовой фазы в плазмохимических реакторах с активацией углеродсодержащего газа плазмой сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда [2].

В настоящее время выращивание монокристаллических алмазных пленок из газовой фазы с использованием плазмы СВЧ разрядов — технология CVD (Chemical Vapor Deposition) — интенсивно исследуется в различных научных центрах. Получаемый искусственный

монокристаллический CVD-алмаз имеет характеристики, близкие к природному алмазу. В процессе синтеза монокристалла в него может быть введено необходимое количество примесей (например, бора или азота), позволяющих получать полупроводниковый материал с заданными свойствами. Выращиваемые монокристаллические слои обладают рекордной подвижностью носителей ( $2200$  и  $1600 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для электронов и дырок соответственно) [3], низкой плотностью дефектов около  $1 \text{ ppb}$  ( $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) [4] и являются перспективным материалом для приборных разработок [5].

Для широкого применения монокристаллов CVD-алмаза требуется их выращивание с высокой скоростью. Хорошо известно, что для увеличения скорости роста гомоэпитаксиальных алмазных пленок необходимо выбирать условия синтеза в плазмохимическом реакторе с высоким удельным энерговыделением в плазму, поддерживаемую при высоких давлениях газовой смеси [4–6]. В этих условиях для выращивания высококачественных монокристаллов важным обстоятельством является селективный выбор алмазных подложек. Дело в том, что дефекты, имеющиеся на поверхности алмазных подложек, прорастают в CVD-алмаз [7]. Для гомоэпитаксиального роста, как правило, выбирают подложки монокристаллического алмаза типа Ib, выращенного методом ВДВТ. Имеющиеся в таких подложках примеси и дефекты чаще всего не позволяют вырастить CVD-алмаз высокого кристаллического совершенства. Поэтому в данной работе для выращивания CVD-алмаза применялись подложки из природного алмаза типа IIa. Использование таких подложек позволило избежать формирования дефектов роста в CVD-алмазе и вырастить монокристаллические слои с ориентацией (100).

В настоящей работе полупроводниковый CVD-алмаз был получен легированием слоев бором методом ионной имплантации. Найденный оптимальный режим восстановления алмаза после имплантации путем отжига в

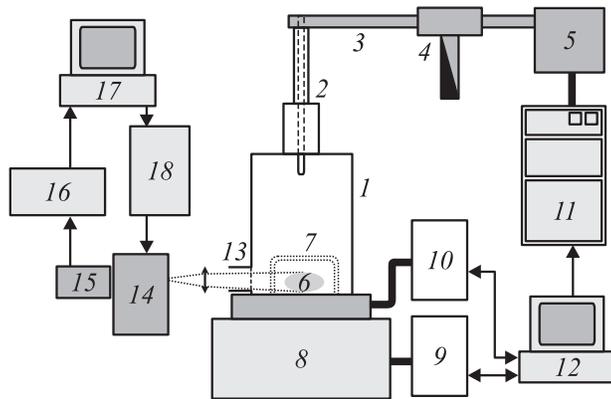
<sup>¶</sup> E-mail: mabl@appl.sci-nnov.ru

атмосфере азота позволил получить подвижность ионов, равную  $1150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , наибольшую из достигнутого в полупроводниковом алмазе с ионной имплантацией.

## 2. Осаждение и изучение характеристик монокристаллического CVD-алмаза

Для гомоэпитаксиального выращивания монокристаллических алмазных слоев из газовой фазы использовалась экспериментальная установка, которая применялась ранее для исследования осаждения поликристаллических алмазных пленок в углеродсодержащей газовой смеси [8]. Основной частью установки являлся плазмохимический реактор на основе объемного СВЧ резонатора (рис. 1). Внутри цилиндрического резонатора, возбуждаемого магнетроном (на частоте 2.45 ГГц) на моде  $TM_{013}$ , находилась кварцевая колба, в которой зажигался и поддерживался СВЧ разряд в газовой смеси водорода и метана. Разрядная плазма соприкасалась с алмазной подложкой, на поверхности которой происходил гомоэпитаксиальный синтез монокристаллических слоев.

Осаждение монокристаллических алмазных слоев проводилось в непрерывном режиме поддержания плазмы в плазмохимическом реакторе при высоком удельном энергокладе в плазму СВЧ разряда, равном  $200 \text{ Вт/см}^3$ . Для получения высокого удельного энергоклада был использован охлаждаемый подложкодержатель трапецевидной формы [6]. Содержание метана в водород-метановой смеси поддерживалось равным 8%, скорость



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для осаждения монокристаллических алмазных пленок: 1 — цилиндрический резонатор, 2 — коаксиальный волновод, 3 — прямоугольный волновод, 4 — циркулятор (с поглотителем отраженного излучения), 5 — магнетрон 2.45 ГГц, 6 — СВЧ разряд, 7 — кварцевая колба, 8 — буферный вакуумный объем, 9 — система откачки, 10 — система подачи газа, 11 — источник питания магнетрона, 12 — система управления процессом на основе компьютера, 13 — диагностическое окно, 14 — монохроматор SOLAR TII MS 3504, 15 — ФЭУ, 16 — цифровой осциллограф, 17 — компьютер и 18 — контроллер монохроматора.

**Таблица 1.** Параметры и результаты осаждения монокристаллических алмазных слоев

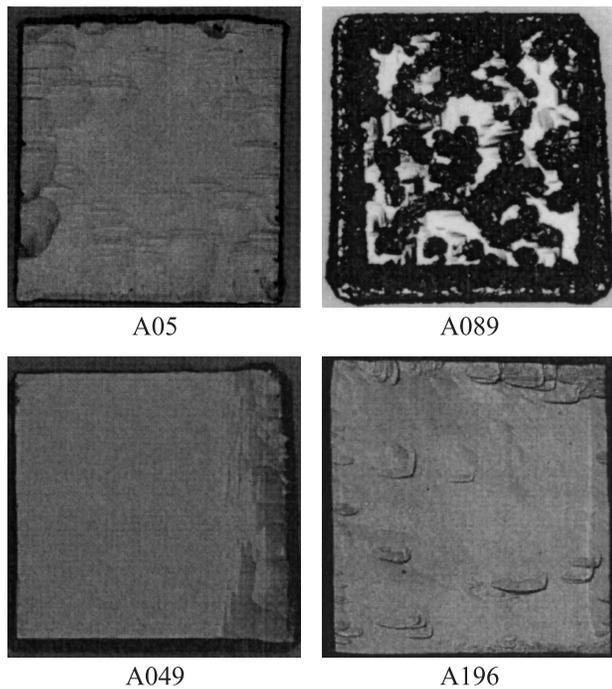
Образец	Скорость роста, мкм/ч	Raman FWHM, $\text{см}^{-1}$	Температура подложки, $^{\circ}\text{C}$	Толщина CVD-слоя, мкм
A05	7	1.8	880	125
A089	17	1.7	940	350
A049	7	1.9	880	170
A196	6.5	1.8	880	125

потока водорода составляла 200  $\text{scst}$  (стандартных кубических сантиметров в минуту), газовое давление было 145 Торр. Эксперименты проводились при мощности магнетрона, равной 3 кВт. Монокристаллические алмазные слои осаждались на полированные ортогональные подложки из природного алмаза типа Па размером  $3.6 \times 3.3 \times 0.3 \text{ мм}$ , ориентированные плоскостью (100) перпендикулярно направлению роста. Температура подложки измерялась инфракрасным пирометром MIKRON M67S. Перед осаждением все подложки проходили стандартную процедуру химической очистки. Скорость роста монокристаллических алмазных слоев измерялась двумя способами: по приращению массы и по изменению высоты образца (измерения в направлении роста).

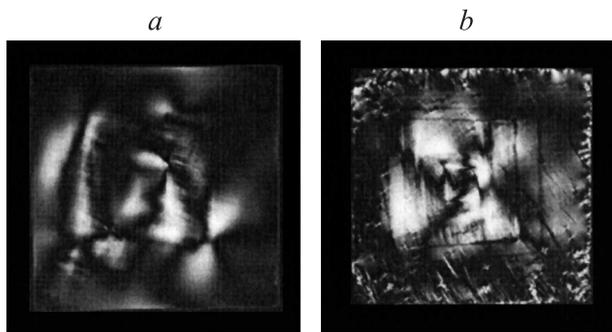
В табл. 1 приведены параметры и результаты осаждения четырех монокристаллических алмазных слоев. Видно, что при осаждении образца A089 скорость роста почти в 2.5 раза выше, чем скорость роста остальных образцов. Это связано только с изменением температуры подложки, поскольку все остальные параметры процесса поддерживались одинаковыми.

На рис. 2 представлены оптические изображения выращенных слоев, полученные в отраженном свете. Монокристаллические слои, осажденные на подложках A049, A196 и A05, довольно однородны, оптически прозрачны и лишены таких дефектов, как бугорки роста, ямки травления. Образец A089 имеет поликристаллические дефекты, образовавшиеся в процессе роста, по-видимому, на вершинах бугорков роста. Наличие поликристаллических дефектов, возможно, связано с изменением механизма роста при более высокой температуре осаждения.

Кристаллическая структура выращенных монокристаллических слоев исследовалась методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния лазерного излучения. Рамановский спектр алмаза высокого качества имеет четкую линию 1-го порядка с волновым числом  $1332 \text{ см}^{-1}$ . Используемый нами стенд для измерения спектров комбинационного рассеяния дает погрешность измерения полной ширины на половине высоты (FWHM) алмазного пика не более  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . В табл. 1 представлены измеренные FWHM для всех выращенных монокристаллов. Отметим, что для образцов A049, A196 и A05 FWHM алмазного пика менее  $2 \text{ см}^{-1}$ , что говорит



**Рис. 2.** Оптические изображения выращенных слоев, полученные в отраженном свете. Номера исследованных образцов обозначены согласно табл. 1.



**Рис. 3.** Оптическое изображение образца A049 в скрещенных поляризаторах: до осаждения (*a*) и после осаждения (*b*).

о высоком качестве слоев. Для образца A089 в местах, свободных от поликристаллических включений FWHM алмазного пика составляет  $1.7 \text{ см}^{-1}$ , а в местах, где присутствуют поликристаллические включения (рис. 2), FWHM достигает значений  $4.7 \text{ см}^{-1}$ .

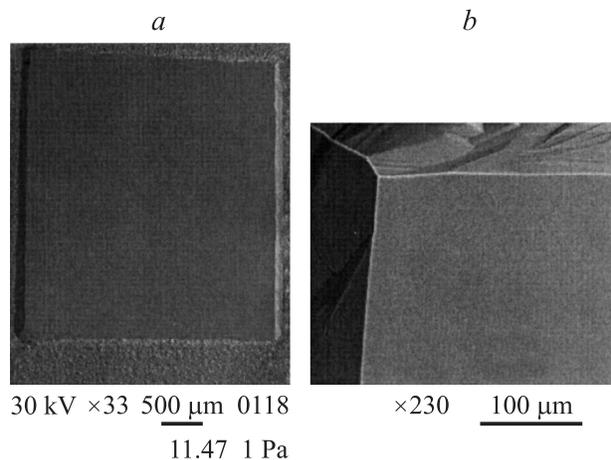
На рис. 3 приведены изображения подложки и алмазного слоя A049 в скрещенных поляризаторах, что позволяет наблюдать поле напряжений, сформировавшееся в CVD-алмазе [4]. Видно, что изображения различаются между собой (ср. рис. 3, *a* и *b*), хотя известно, что выращенный CVD-слой „копирует“ подложку. По-видимому, такое различие возникло из-за того, что в процессе осаждения сформировались (зародились) дефекты, которых не было изначально на алмазной подложке. На рис. 3, *b* хорошо видны несколько крестообразных эле-

ментов, которые могут быть образованы дислокациями, возникшими в процессе CVD-осаждения [4].

На рис. 4 показано изображение поверхности образца A196 (после осаждения), полученное сканирующим электронным микроскопом JEOL 6390 LA. Как видно из рисунка, поверхность обладает хорошей однородностью.

Характерная картина катодолюминесценции (КЛ), полученная при сканировании монокристаллического слоя A196 на электронном микроскопе, приведена на рис. 5. Ускоряющее напряжение составляло 18 кВ, что соответствует средней глубине торможения электронов в алмазе 2.3 мкм. Для сравнения качества подложек из природного алмаза Па и CVD-слоя образец A196 был отполирован с торца. КЛ изображение торца показано на рис. 6.

Известно, что чистый монокристаллический алмаз не люминесцирует в видимой области. Дефекты, дислока-



**Рис. 4.** Изображение образца A196, полученное сканирующим электронным микроскопом: общий вид (*a*), левый верхний угол (*b*).



**Рис. 5.** Катодолюминесцентное изображение образца A196 со стороны поверхности роста. Обозначены области дефектов пленки, выросших на внутренних напряжениях и дислокациях, распространяющихся от трещины с левого края на подложке из природного алмаза.

Таблица 2. Измеренные характеристики образца А049

№ измерения	Поверхность легирования	Доза ионов бора, ион/см <sup>2</sup>	Температура отжига, °С	Материал контактов и температура их вжигания, °С	Поверхностная концентрация $N_s$ , см <sup>-2</sup>	Подвижность дырок $\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	Поверхностное сопротивление, $R_s$ , кОм/□
1	Природный алмаз типа Па, образец А049	$5 \cdot 10^{14}$	1380	Ti, Al, 900	—	—	—
2	Эпитаксиальный слой CVD-алмаза на образце А049	$5 \cdot 10^{14}$	1380	Ti, Al, 900	$4 \cdot 10^{11}$	1150	43.3
3	Эпитаксиальный слой CVD-алмаза на образце А049	$3 \cdot 10^{15}$	1380	Ti, Al, без вжигания	$2.71 \cdot 10^{12}$	780	29.4

ции и примеси азота в различных формах в алмазе приводят к люминесценции в синей части спектра. Кроме того, CVD-образцы с добавкой азота в процессе роста демонстрируют оранжевое свечение [9]. Темная картина люминесценции ростового слоя, показанная на рис. 5, свидетельствует о высоком качестве CVD-слоя. Исключение составляют зоны со слабым синим свечением, выросшие на дислокациях подложки, которые наблюдаются в скрещенных поляризационных фильтрах. КЛ изображение с торца на рис. 6 демонстрирует четкую границу между подложкой и ростовым слоем. Как видно из рис. 6, подложка природного алмаза исследуемого образца имеет темную часть слева и ярко люминесцирующую в голубом свете правую часть в районе трещины, что свидетельствует о высокой концентрации дефектов или азота в данной области. В то же время структура CVD-слоя однородна по всему сечению торца, даже в районе трещины в подложке.

Выращенные монокристаллические алмазные слои были исследованы также на наличие примесей при помощи вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке Iontof TOFSIMS [5]. Послойный элементный анализ показал, что содержание азота в приповерхностных слоях исследованных образцов не превышало 1 ppm.

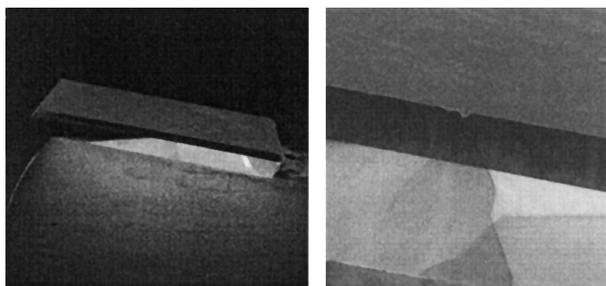


Рис. 6. Катодолуминесцентное изображение образца А196, вид с торца (левая грань на рис. 5). Яркая область внизу — подложка из природного алмаза, темная сверху — CVD-слой. Справа — увеличенное изображение средней зоны в районе трещины.

Таким образом, исследования CVD-алмаза различными методами показали, что образцы А049 и А196 имеют кристаллическую структуру достаточно высокого качества без присутствия значительных дефектов и с высокой степенью однородности.

### 3. Получение полупроводникового монокристаллического CVD-алмаза и исследование его свойств

Для получения полупроводникового алмаза на основе выращенных монокристаллических слоев CVD-алмаза нами была выбрана ионная имплантация. Ионная имплантация в природный алмаз достаточно хорошо изучена [10], и отработана методика имплантирования ионов бора [11]. Поэтому энергия ионов и дозы внедрения выбирались нами исходя из результатов исследований, проведенных с природным алмазом [11].

Слои эпитаксиального CVD-алмаза, так же как и подложки природного алмаза типа Па (обратная сторона этих образцов), были легированы ионами бора в режимах, представленных в табл. 2. Для восстановления поврежденных приповерхностных слоев алмаза после имплантации и активации примеси нами проводился отжиг легированных образцов в установке быстрого отжига в среде азота при температуре 1380°С, образцы нагревались до этой температуры за 200 с, время отжига 60 с.

После отжига все образцы проходили процедуру химической очистки в насыщенном растворе CrO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 200°С, после чего следовала промывка 1:1 в растворе 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>OH при 90°С [12].

Для измерения характеристик слоев полупроводникового алмаза на поверхность образцов напылялись металлические контакты Ti и Al толщиной 0.1 и 1.0 мкм соответственно.

Чтобы получить невыпрямляющие контакты в измерении 2 (см. табл. 2), требовалось вжигать их при высокой температуре. Верхний алюминиевый слой контакта при такой температуре оплавлялся. Вжигание велось в

азотной атмосфере. В измерении 3 (табл. 2) омические контакты возникали уже при напылении металлизации и не требовали вжигания. В измерении 1 (табл. 2) с природным алмазом не удалось получить проводимости.

Результаты экспериментов показали, что качество (чистота слоя) CVD-алмаза превышает качество природного алмаза типа IIa. На нем при уровне легирования ионами бора  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  получены качественные слои *p*-типа с рекордной для ионнолегированных слоев подвижностью  $1150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [13]. Созданный приповерхностный высоколегированный слой *p*-типа позволяет использовать его в качестве приконтактного слоя в электронных приборах.

#### 4. Заключение

В плазмохимическом реакторе на основе объемного резонатора с СВЧ разрядом, поддерживаемым излучением на частоте 2.45 ГГц, найдены условия, при которых происходит осаждение монокристаллических алмазных слоев высокого качества. На монокристаллических подложках из природного алмаза типа IIa синтезированы монокристаллические слои CVD-алмаза ориентации (100), с качеством, превышающим качество подложки, толщиной от 100 до 350 мкм. Полупроводниковый CVD-алмаз получен при легировании слоев бором методом ионной имплантации. Найден оптимальный режим восстановления алмаза после имплантации путем отжига, обеспечивающий подвижность ионов, равную  $1150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , наибольшую из достигнутых в полупроводниковом алмазе с ионной имплантацией.

Авторы выражают благодарность М.Н. Дроздову и В.И. Шашкину (ИФМ РАН, Нижний Новгород) за проведение измерений методом ВИМС, а также П.В. Иванникову (кафедра физической электроники физического факультета МГУ) за исследования катодоллюминесценции образцов. Работа частично поддержана РФФИ, проект № 09-08-00019.

#### Список литературы

- [1] *Алмаз в электронной технике*, под ред. В.Б. Кваскова (М., Энергоатомиздат, 1990).
- [2] K. Kobashi. *Diamond Films* (Amsterdam, Elsevier, 2005).
- [3] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson et al. *Science*, **297**, 1670 (2002).
- [4] A. Secroun, O. Brinza, A. Tardieu et al. *Phys. Status Solidi*, **204a**, 4298 (2007).
- [5] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 364 221 (2009).
- [6] A.B. Muchnikov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev et al. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 432 (2010).
- [7] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 262 (2008).
- [8] А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, В.А. Колданов, Д.Б. Радищев. *Физика плазмы*, **31**, 376 (2005).

- [9] A. Lohstroh, P.J. Sellin, S.G. Wang et al. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102111 (2007).
- [10] В.С. Вавилов. *УФН*, **164**, 429 (1994).
- [11] А.А. Мельников, А.М. Зайцев, В.И. Курганский и др. В сб.: *Алмаз в электронной технике*, под ред. В.Б. Кваскова (М., Энергоатомиздат, 1990) с. 228.
- [12] А.И. Пыхтунова, Н.И. Шарапезникова. *Активные полупроводниковые приборы на основе алмаза* (М., ФГУП «НПП „Пульсар“», 2007) с. 16 [Обзоры по электрон. техн. Сер. 1. СВЧ техника].
- [13] K. Ueda, M. Kasu, T. Makimoto. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 122102 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

#### Characterization of chemical vapor deposited single crystall diamond grown on natural diamond substrates

A.A. Altukhov<sup>+</sup>, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, M.P. Dukhnovsky\*, V.E. Zemlyakov\*, K.N. Ziablyuk<sup>+</sup>, A.V. Mitenkin<sup>+</sup>, A.B. Muchnikov, D.B. Radishev, A.K. Ratnikova\*, Yu.Yu. Fedorov\*

Institute of Applied Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

\* FSUE „Istok“,  
141190 Fryazino, Russia  
<sup>+</sup> ITC „UralAlmazInvest“,  
121108 Moscow, Russia

**Abstract** Results of single crystal diamond growth on (100) IIa-type natural diamond substrates by chemical vapor deposition technique and boron doping by ion implantation are presented. The optimal annealing regime for recovery after implanted-induced damage was found. Thus, the highest to date ion mobility  $1150 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  was achieved for ion-implanted semiconducting diamond.