

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Перспективы выращивания монокристаллического алмаза
большого размера

Р.А. Хмельницкий

Уникальные свойства алмаза стимулировали исследования и поиски его применений во многих областях, в том числе в оптике, оптоэлектронике, электронике, биологии и электрохимии. Методом парофазного химического осаждения можно выращивать поликристаллические алмазные пластины диаметром более 200 мм. Для большинства применений алмаза в современной технологии требуются монокристаллические алмазные подложки или плёнки больших размеров (25 мм и более), пригодные для фотолитографического процесса. До сих пор размер остаётся главной проблемой, поскольку в настоящее время доступны кристаллы алмаза размером не более 10 мм. В обзоре рассмотрены три перспективных способа изготовления монокристаллического алмаза большого размера: выращивание монокристалла большого объёма, осаждение гетероэпитаксиальных алмазных плёнок на монокристаллических подложках, изготовление составных алмазных подложек.

Ключевые слова: монокристаллический алмаз, парофазное химическое осаждение, эпитаксия

PACS numbers: 68.55.A-, 81.05.ug, **81.10.-h**, 82.33.Ya

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201502b.0143

Содержание

1. Свойства и перспективы применения алмаза в оптике и электронике (143).
 2. Выращивание монокристаллов алмаза при высоких давлениях (145).
 3. Метод парофазного химического осаждения для выращивания алмаза (146).
 4. Выращивание монокристалла методом парофазного химического осаждения (148).
 5. Текстурированные и гетероэпитаксиальные алмазные плёнки (150).
 - 5.1. c-BN. 5.2. β -SiC и α -SiC. 5.3. Si. 5.4. Ni и Cu. 5.5. Ir.
 - 5.6. Свойства и применения гетероэпитаксиальных алмазных плёнок.
 6. Составная алмазная подложка (155).
 - 6.1. Мозаичная алмазная подложка. 6.2. Изготовление составной подложки методом клонирования. 6.3. Комбинированная моно- и поликристаллическая алмазная подложка.
 7. Заключение (157).
- Список литературы (158).

1. Свойства и перспективы применения алмаза
в оптике и электронике

Практически каждая современная научная публикация об алмазе начинается с описания выдающихся, зачастую

рекордных, свойств алмаза, главные из которых (при комнатной температуре): химическая инертность, твёрдость 80–100 ГПа, теплопроводность до 20 Вт см⁻¹ К⁻¹, модуль Юнга 1050 ГПа, температура Дебая около 2000 К, коэффициент линейного теплового расширения $1,2 \times 10^{-6}$ К⁻¹, коэффициент преломления 2,41, оптическая прозрачность для длин волн более 225 нм, коэффициент трения на воздухе 0,05–0,1, ширина запрещённой зоны 5,4 эВ, плотность 3,515 г см⁻³, электрическое поле пробоя 10⁷ В см⁻¹, диэлектрическая проницаемость 5,7, подвижность носителей заряда порядка 2000 см² В⁻¹ с⁻¹, скорость носителей заряда до 10⁷ см⁻¹ с⁻¹, энергия связи экситона 80 мэВ [1]. Важно, что при комнатной температуре для алмаза характерны явления, требующие для других материалов глубокого охлаждения, например, наблюдается экситон.

До сих пор основными областями применения алмаза остаются ювелирное дело и производство абразивного инструмента, без использования которого невозможно представить ни одну отрасль современной промышленности. В настоящее время синтетический алмаз доступен в разных формах: монокристаллы и пластинки из них размером до 15 мм, порошки разной зернистости, поликристаллические пластины с кристаллитами различных форм и размеров, от сотен микрометров до нанометров. Это разнообразие стимулировало исследования и попытки применения алмаза в разных областях, включая электронику, оптику и лазеры, квантовые компьютеры и обработку информации, биологию, технику высоких давлений, теплоотводы, трибологию, электрохимию и защиту от коррозии, термополевую эмиссию, электроакустику, микроэлектромеханические устройства, радиационные и химические датчики [2, 3].

Р.А. Хмельницкий. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 132-69-53. E-mail: roma@lebedev.ru

Статья поступила 16 апреля 2014 г., после доработки 18 июня 2014 г.

Синтез легированного бором полупроводникового алмаза р-типа породил надежды на использование алмаза в качестве важного материала полупроводниковой электроники и оптоэлектроники [4]. Но до сих пор на основе алмаза не выпускается серийно ни один из видов электронных приборов, несмотря на многочисленные научные демонстрации диодов и транзисторов различных типов. Трудность связана с отсутствием мелких акцепторов и доноров. Энергия активации замещающих атомов бора (акцептор) и фосфора (донор) составляют 0,37 и 0,59 эВ соответственно [2, 3]. Из них при комнатной температуре ионизируется малая доля — материал получается слишком высокоомным. К настоящему моменту в электронике для алмаза отводят нишу мощных сверхвысокочастотных (СВЧ) приборов, способных работать в экстремальных условиях, и детекторов ионизирующих излучений разных видов [3, 5, 6]. Разрабатывается технология δ -легирования алмаза в качестве основы полупроводниковых приборов [3, 7]. Интересные перспективы породило открытие сверхпроводимости в алмазах, сильно легированных бором [8].

В последние годы бурно развивается направление использования алмаза в оптических схемах детектирования, хранения, передачи, обработки информации. Подробный обзор этих исследований можно найти в книге [10]. Разрабатываются технологии фотолитографии и

обработки алмаза для создания оптических схем [11], резонаторов [12], световодов, оптомеханических и микромеханических устройств [13, 14]. Пристальное внимание специалистов привлекли некоторые оптические центры в алмазе, особенно NV-центр (рис. 1). Научились создавать одиночные оптические центры и оперировать с ними. NV-комплекс (атом азота плюс вакансия в соседних позициях) обладает уникальными свойствами: однофотонный оптический центр работает при комнатной температуре, имеет два зарядовых состояния, есть возможность управления магнитным, электрическим, СВЧ-воздействием и возможность индивидуальной адресации, узость бесфононных линий позволяет использовать когерентность излучения [15]. Такие оптические центры перспективны для квантовых нанотехнологий: оптических схем квантовой обработки информации, считывания одиночных спинов, чувствительных магнитометров, электрических и химических сенсоров, оптической связи соседних центров (двухфотонное запутывание) [10]. Основные способы создания NV-комплекса — электронное облучение или ионная имплантация с последующим отжигом.

Различные применения алмаза (в том числе ювелирное) требуют его обработки: резки, полировки... Как раз те физические свойства алмаза, которые интересны для техники и электроники, обуславливают трудность его

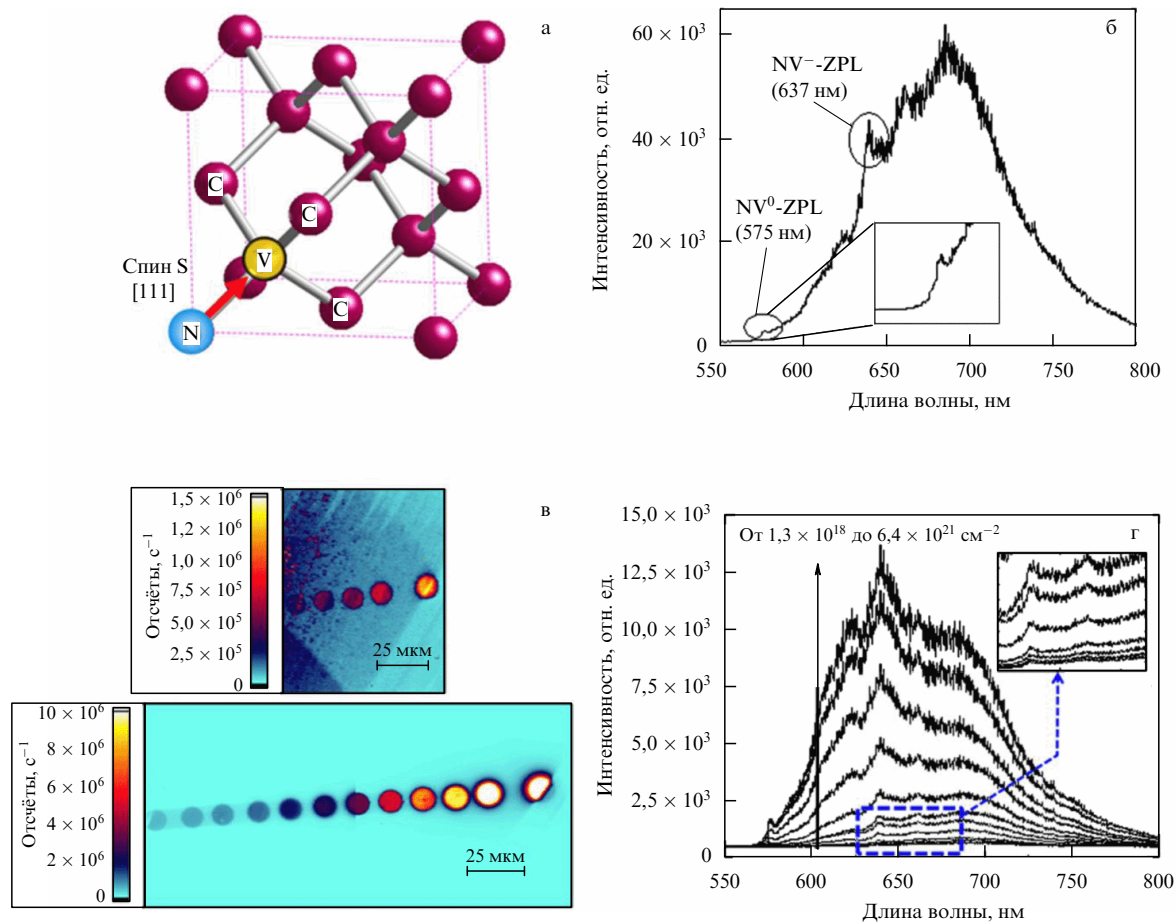


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Свойства NV-центра: (а) кристаллическая структура комплекса NV, (б) спектр фотолуминесценции оптических центров NV⁻ и NV⁰ при комнатной температуре, (в) изображения с помощью сканирующей конфокальной оптической микроскопии областей, облучённых электронами с разными дозами (наверху — до отжига, внизу — после отжига), (г) спектры фотолуминесценции областей, показанных на рис. в; интенсивность люминесценции NV-центров растёт с ростом дозы облучения (из работы [9]).

обработки [16]. Алмаз — самый твёрдый материал. Он почти не поддаётся пластической деформации, имеет высокую теплопроводность, резко анизотропен по отношению к истиранию, хрупок из-за совершенной спайности по грани октаэдра, исключительно стоек химически. Для многих современных технологий и применений качество обработки поверхности должно быть очень высоким, а поверхностный слой — свободным от дефектов. Добиться этого на алмазе очень трудно [17].

Внедрение алмаза в современную электронику и оптику требует применения микроэлектронных технологий, ориентированных на методы фотолитографии. Главная проблема — отсутствие монокристаллического алмаза в виде пластин, пригодных для фотолитографии. Имеющиеся на рынке монокристаллические пластины синтетического алмаза стоят очень дорого. Так, пластинка размером 8×8 мм самого лучшего качества (так называемый *electronic grade*) стоит 2345 фунтов стерлингов (www.ebcvd.com). Несмотря на неуклонный прогресс [18], кристаллическое и примесное совершенство синтетического алмаза также пока недостаточно для некоторых современных применений.

Настоящий обзор посвящён перспективам изготовления монокристаллического алмаза большого размера (25 мм и более). В алмазной технологии эта проблема приобрела исключительную актуальность и в скором времени, без сомнения, найдёт достойное разрешение. Однако обзора, посвящённого этой теме, нет даже в англоязычной литературе.

2. Выращивание монокристаллов алмаза при высоких давлениях

Открытие термодинамических закономерностей существования графитовой и алмазной фазы [19] позволило в 1950-х годах реализовать технологию выращивания алмаза при высоких давлениях и высоких температурах (*high pressure/high temperature (HPHT)*) [20, 21]. Методом

НРПТ выращивается мелкозернистый алмаз в больших объёмах в основном для инструментальной промышленности. К 1971 г. компания *General Electric Research Center* (США) разработала модификацию метода НРПТ с градиентом температуры по объёму реакционной камеры [22]. Этим методом стали выращивать жёлтые (содержащие азот) монокристаллы алмаза хорошего качества весом 1–2 карата ($5–6$ мм в поперечнике). Ещё через 10 лет методом температурного градиента научились выращивать бесцветные кристаллы весом 7–8 каратов (10 мм в поперечнике) [23]. Такие кристаллы совершеннее лучших природных. Они прозрачны для электромагнитного излучения с длинами волн более 225 нм, содержат незначительное количество примесей (менее 0,1 ppm по азоту). В лучших из них мало кристаллических дефектов, они свободны от внутренних напряжений.

Методом температурного градиента алмазы выращивают в камерах высокого давления при давлениях около 6 ГПа и температурах 1600–1700 К. Один из вариантов конструкции камеры высокого давления схематически показан на рис. 2. Источник углерода располагается в верхней, самой горячей части реакционной камеры над металлом (обычно Fe, Ni или Co), выступающим в качестве растворителя и катализатора. Маленький затравочный кристаллик (или кристаллики) располагают в нижней, самой холодной части камеры. Движущая сила кристаллизации возникает вследствие разницы растворимостей углерода в металле в условиях градиента температуры. Скорость роста качественного кристалла составляет $6–9$ мг ч^{-1} [24], а максимальный размер — 15 мм. В качестве геттера азота используются добавки Ti и Al, образующие с азотом устойчивые соединения. Другим вариантом конструкции аппарата для выращивания алмаза является беспрессовый аппарат "разрезная сфера" [25].

Кристаллы, выращенные методом температурного градиента, имеют секториальное строение (рис. 3) и

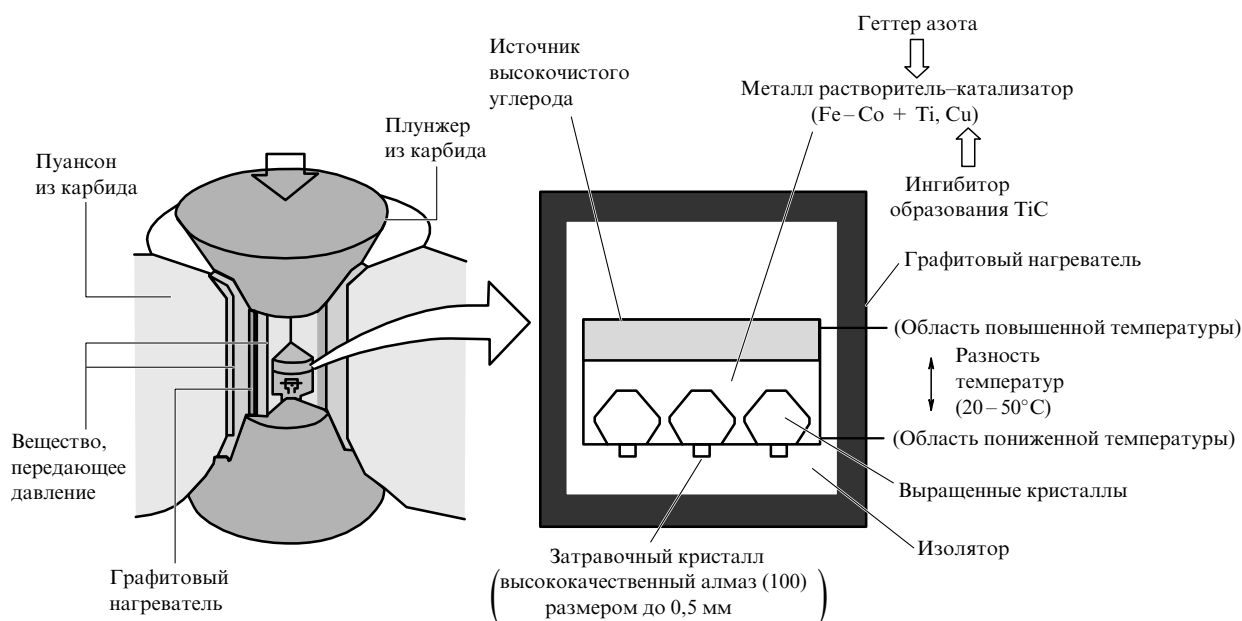


Рис. 2. Схема камеры высокого давления типа "белт" и ячейки высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента (из работы [24]).

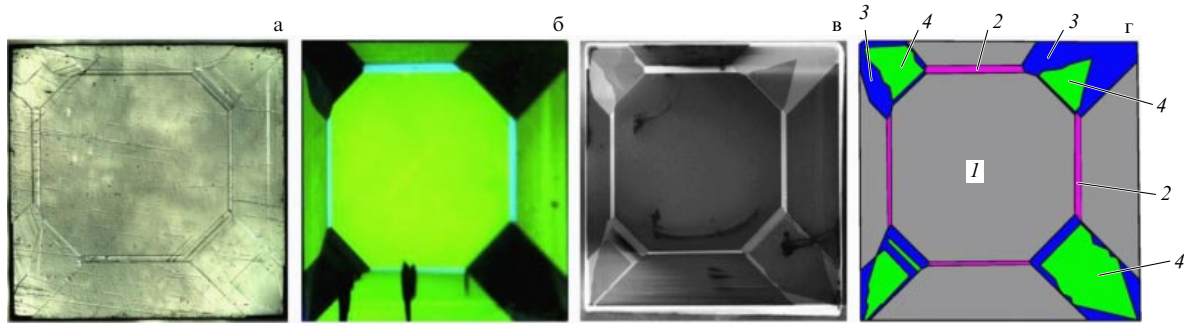


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Пластинка (001) из HPHT-монокристалла (из работы [26]): (а) ростовые секторы выявлены травлением в кислородно-водородной плазме, (б) картина фотолуминесцентной топографии, (в) изображение с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), (г) схема идентификации ростовых секторов (границы (100) обозначены белым или серым цветом (1), (110) — розовым (2), (113) — синим (3), (111) — зелёным (4)).

часто содержат включения металла-растворителя или карбидов. Секторы различаются кристаллическим совершенством и захватом примесей. Ростовый сектор (001) имеет самую совершенную кристаллическую структуру и низкое содержание примесей [24]. Секторы окаймлены материалом, пронизанным большим количеством дислокаций [26, 27]. Несмотря на значительный прогресс в технологии HPHT, этот метод пока представляется малоперспективным непосредственно для изготовления пластинок монокристаллического алмаза большой площади. Выращивание больших монокристаллов алмаза этим методом требует использования габаритных реакционных объёмов, а значит, огромных аппаратов высокого давления, стоимость и техническая сложность которых резко нарастает с увеличением линейного размера камеры [27]. Однако HPHT-монокристаллы являются лучшими подложками для эпитаксии методом парофазного химического осаждения (chemical vapour deposition, CVD). Поскольку эпитаксиальный материал как минимум наследует протяжённые структурные дефекты подложки [26], для эпитаксии нужно использовать максимально совершенные кристаллические подложки. В настоящее время алмаз с наиболее совершенной кристаллической структурой может быть получен из (001) ростовых секторов HPHT-кристаллов [28] (центральная квадратная область на рис. 3 из работы [26]).

Метод CVD выращивания алмаза свободен от пространственных ограничений роста монокристаллов. Этим методом получают поликристаллические алмазные плёнки размером 10×50 см (<http://condias.de/en/products/diachem/index.html>).

3. Метод парофазного химического осаждения для выращивания алмаза

Обычно выращивание алмаза методом CVD производится в специальном реакторе. Основные стадии процесса роста алмаза по методу CVD схематически показаны на рис. 4. Это введение газов в реактор, термическая или плазменная активация реагентов, перенос активных радикалов и молекул к растущей поверхности, химические и диффузионные процессы на поверхности, образование алмаза и других форм углерода. В качестве источника углерода используется углеводород (чаще всего метан), сильно разбавленный водородом. Иногда в газовую смесь добавляют соединения кислорода или

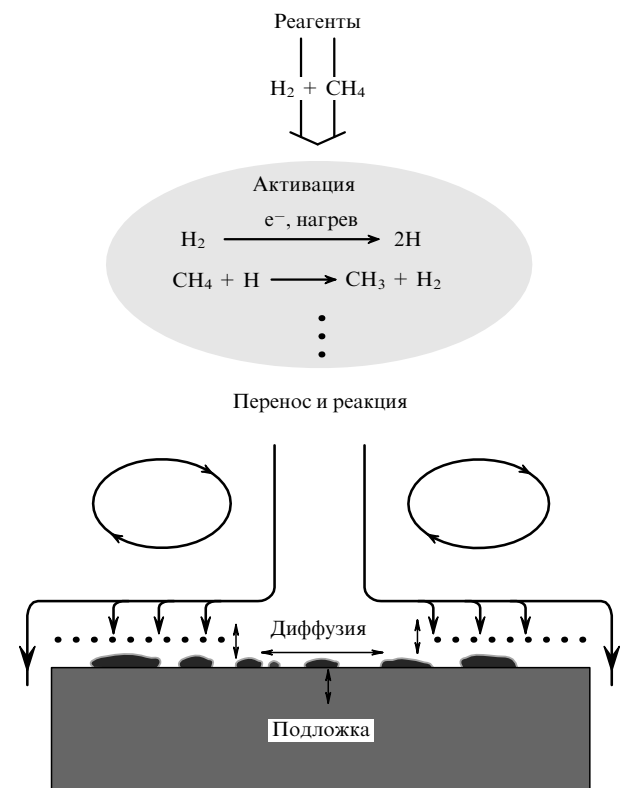


Рис. 4. Основные этапы процесса получения алмаза методом CVD (из работы [29]).

азота. Наиболее эффективный и широко используемый способ активации газовой смеси — возбуждение плазмы в СВЧ-разряде.

Выращивание алмаза при низких давлениях, впервые предложенное в работе [30], интенсивно исследовалось в 1980-х годах, когда в результате усовершенствования технологии CVD [31, 32] открылись многочисленные применения синтетического алмаза. К концу 1990-х годов была разработана "стандартная модель" [33], описывающая явления в газовой фазе и на растущей поверхности алмаза. Эта модель базируется на *in situ* диагностике химических компонентов в реакторе, измерениях поверхностной химии и структуры *ex situ*, а также на огромном опыте органической химии. "Стандартная модель" хорошо описывает основные черты процесса выращивания алмаза методом CVD, указывает пути увеличения ско-

рости роста алмаза и улучшения его качества [34]. В технологии CVD [36] водород играет ключевую роль в химических процессах в газовой фазе [35] и на поверхности алмаза:

1. Атомарный водород реагирует с нейтральными молекулами, такими как CH_4 , превращая их в активные радикалы, например метил-радикал CH_3 , являющийся источником роста алмаза:



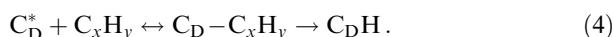
2. Атомарный водород насыщает "болтающиеся" связи (открытые позиции) на поверхности алмаза, предотвращая таким образом графитизацию поверхности.

3. Атомарный водород активирует поверхность алмаза, обеспечивая определённую долю поверхностных атомов углерода со свободной связью, на которую может адсорбироваться радикал углеводорода. Адсорбированный на поверхности алмаза водород способствует важному процессу поверхностной миграции углеводородных групп [37].

4. Атомарный водород стравливает sp^2 -углерод (графит) намного быстрее, чем sp^3 -углерод (алмаз). Таким образом, атомарный водород возвращает с растущей поверхности обратно в газовую фазу любые графитоподобные кластеры.

5. Атомарный водород интенсивно разрушает длинноцепочечные молекулы углеводородов на небольшие радикалы. Это предотвращает образование в газовой фазе полимеров или кольцевых структур, которые могут осаждаться на растущую поверхность, нарушая рост алмаза.

В самом общем виде основные реакции на поверхности алмаза [34] можно записать как



Здесь C_D — атом углерода на поверхности алмаза, C_D^* — атом углерода на поверхности алмаза со свободной связью, C_DH — атом углерода на поверхности алмаза со связью, насыщенной атомом водорода. Реакция (2) описывает образование открытой позиции со свободной связью на поверхности алмаза, (3) — насыщение этой связи атомарным водородом, (4) — насыщение этой связи радикалом углеводорода, приводящее к росту алмазной фазы. Зависимости констант реакций (2)–(4) от температуры известны [38]. В приближении малой доли углеводородов в ростовой среде доля атомов углерода на поверхности алмаза со свободной связью (C_D^*) определяется отношением констант реакций (2) и (3) и зависит только от температуры. К настоящему моменту установлено, что в технологии CVD радикал CH_3 является газофазным прекурсором роста алмаза [36, 39]. Схематически явления в процессе роста алмазной поверхности $\{100\}$ иллюстрирует рис. 5.

Главными параметрами, определяющими процесс получения алмаза методом CVD, являются давление газовой смеси P , мощность возбуждения газа P_m (определяющая температуру газа T_g), доля углеводорода в газовой смеси и температура подложки T_s . Обычно давление находится в диапазоне от десятков до сотен

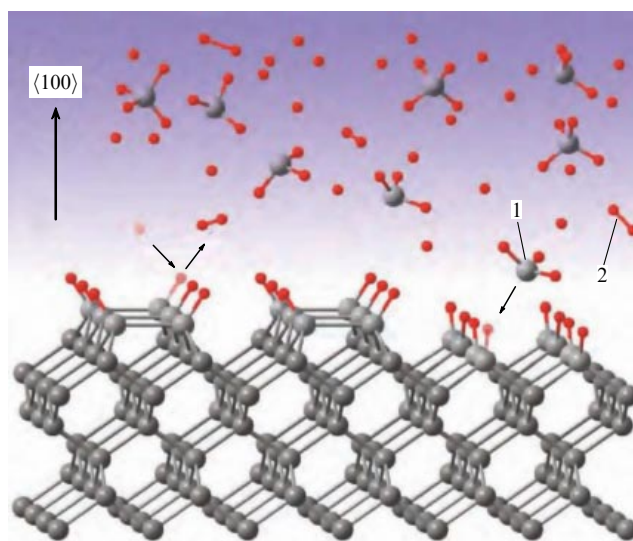


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Схема химических явлений на гидрогенизированной и реконструированной поверхности $2 \times 1 \{100\}$ алмаза. Углерод и водород представлены серыми (1) и красными (2) шариками соответственно (из работы [40]).

торр, $P_m = 600 - 6000$ Вт (при этом $T_g = 2000 - 3000$ К, и только в дуговых плазматронах максимальные температуры могут превышать 10000 К), доля углеводорода в газовой смеси составляет от долей до единиц процентов, T_s находится в диапазоне $700 - 1100$ °С.

В качестве примера на рис. 6а приведена схема СВЧ-реактора для выращивания алмаза методом CVD типа ASTeX, выпускающегося фирмой Seki Diamond Systems (США) (<http://sekiamond.com/>). В реакторах этого типа металлический корпус играет роль резонатора, а СВЧ-мощность подаётся в него сверху по волноводу. В этой конструкции область однородного роста алмаза достигает 50 мм. Самый большой реактор этой фирмы может работать на частоте 2,45 ГГц на мощности 8 кВт и обеспечивает скорость роста алмаза 7 мкм ч^{-1} , а на частоте 915 МГц и мощности 75 кВт скорость роста составляет 15 мкм ч^{-1} . В последнем режиме диаметр подложки может достигать 8 дюймов (~ 200 мм). Рисунок 6б иллюстрирует работу реактора.

Для повышения эффективности процесса выращивания алмаза методом CVD проводилось моделирование электромагнитного поля в СВЧ-реакторах [42, 43], позволившее предложить ряд улучшений в конструкции реакторов. К ним относятся использование нескольких подстроечных элементов [44], применение подложкодержателя пирамидальной формы [45], уменьшение размеров и подстройка положения подложкодержателя [46], конструкция реактора, работающего в комбинированной $\text{TM}_0/\text{TEM}_{001}$ СВЧ-моде [26], использование большого резонатора, работающего в высокой СВЧ-моды (см. www.cyrannus.com), "прижимание" области СВЧ-плазмы к подложке в камере "шляпковидной" формы, работающей в комбинированной $\text{TM}_0/\text{TM}_{02}$ -моды [47], и с помощью медного цилиндра [48].

Для промышленного производства методом CVD пластин и плёнок монокристаллического алмаза большого размера имеются хорошие предпосылки. Нужно изготовить подложку, пригодную для выращивания монокристаллического алмаза. В настоящем обзоре

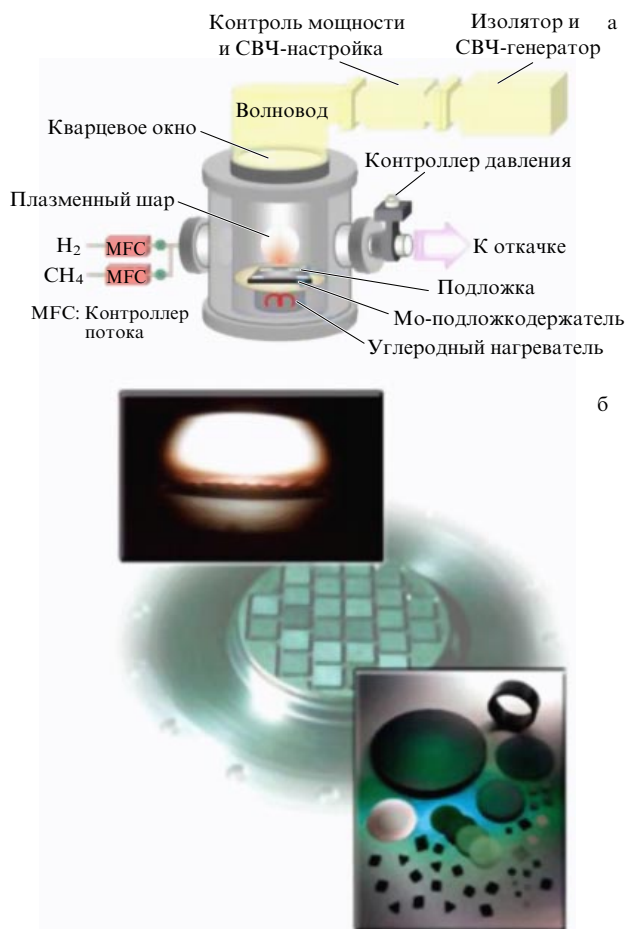


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Выращивание алмаза методом CVD: (а) схема реактора типа ASTeX (из работы [41]), (б) в центре изображения находится подложкодержатель реактора с расположенными на нём отдельными монокристаллическими подложками; в левом верхнем углу — свечение СВЧ-плазмы над подложкодержателем; в правом нижнем — образцы моно- и поликристаллических алмазов (с сайта <http://www.seocal.com>).

рассказывается об основных путях решения этой задачи. Хорошие обзоры по технологии и применениям синтетического алмаза, выращенного методом CVD, в том числе некоторые аспекты выращивания монокристаллического алмаза большого размера, можно найти в работах [2, 6, 10, 49–53].

4. Выращивание монокристалла методом парофазного химического осаждения

Прямым способом выращивания большого монокристалла алмаза является эпитаксиальное наращивание граней кристалла-затравки, приводящее к увеличению всех размеров кристалла. При гомоэпитаксиальном росте кристалла разрастаются все его грани, в том числе боковые. Например, разрастаются все поверхности подложки в форме параллелепипеда с полированными верхней и боковыми гранями [26]. Рисунок 7 иллюстрирует процесс эпитаксиального наращивания граней затравочного кристалла со всеми полированными гранями {100} [54]. В процессе роста меняется габитус кристалла: грань (001) уменьшается по площади, появляются грани {111}, {110}, {311}. Рост граней {111} и {110} сопровождается образованием структур-

ных дефектов, двойников, неэпитаксиальных областей и высоким темпом захвата примесей [55–57]. По мере роста кристалла это приводит к образованию поликристаллической "шубы" по краям подложки, что ограничивает дальнейшее наращивание кристалла (рис. 8). На рисунке 7б можно увидеть образование двойников и неэпитаксиальных дефектов на гранях {111}, которые могут разрастись в поликристаллическую "шубу". Рост "шубы" сопровождается нарастанием механических напряжений [58], пронизывающих растущий эпитаксиальный материал, что, в конце концов, приводит к растрескиванию кристалла. Поликристаллическую "шубу" приходится удалять (см. рис. 8).

Таким образом, в процессе эпитаксиального наращивания кристалла нужно избегать разрастания кристаллически несовершенных граней {111} и {110}. Подход к этой проблеме разработан сотрудниками лаборатории материаловедения Университета Париж 13 (Франция) [60]. Эволюция морфологии в процессе роста кристалла определяется скоростями роста V основных низкоиндексных кристаллических граней, а именно {100} и {111}, а также {110} и {311}. По законам роста кристаллов равновесная форма кристалла определяется гранями с наименьшей скоростью роста. Для удобства анализа вводятся безразмерные параметры, характеризующие отношения скоростей роста низкоиндексных граней к скорости роста одной из них, конкретно грани {100}:

$$\alpha = 3^{1/2} \frac{V_{100}}{V_{111}}, \quad \beta = 2^{1/2} \frac{V_{100}}{V_{110}}, \quad \gamma = 11^{1/2} \frac{V_{100}}{V_{311}}. \quad (5)$$

Принято вводить в параметры α , β и γ коэффициенты, характеризующие модули соответствующих векторов $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$. В условиях, когда один из параметров много больше двух других, равновесной формой кристалла является платонов многогранник — октаэдр (грани типа {111}), ромбододекаэдр (грани типа {110}) и трапециэдр (грани типа {311}). Кроме того, возможно образование многогранников с гранями разных типов. На рисунке 9 представлена схема возможных форм кристаллов в зависимости от параметров α , β и γ .

Анализ схемы на рис. 9 и опыты показывают невозможность выращивания кристаллов кубической формы, образованных только гранями {100}. Это очень досадное обстоятельство, так как при росте граней {100} получается наиболее качественный материал как с точки зрения структурного совершенства, так и с точки зрения примесного состава. Схема на рис. 9 показывает возможность выращивания кристалла в форме трапециэдра, образованного гранями {311}. В процессе роста можно избежать развития нежелательных граней {111} и {110} [61]. Для этого ростовые параметры должны быть: $1 < \alpha < 1,8$, $\beta < 1$, $\gamma > 11\alpha/5$. Это соответствует величине T_s в диапазоне 850–950 °С, содержанию метана не менее 4% и требует повышенных значений P и P_m . В ещё более узком диапазоне условий ($1 < \alpha < 5/4$, $\beta < 1$, $11\alpha/5 < \gamma < 11\alpha/4$), если начинать эпитаксию с подложки (001), то в процессе роста кристалла, несмотря на появление ростовых граней типа {311}, площадь поверхности верхней грани (001) будет увеличиваться (рис. 10). Правда, в такой конфигурации постепенно ухудшаются условия роста боковых граней.

Согласно представлению о росте кристаллов, базирующемуся на теории цепочек периодических связей [62],

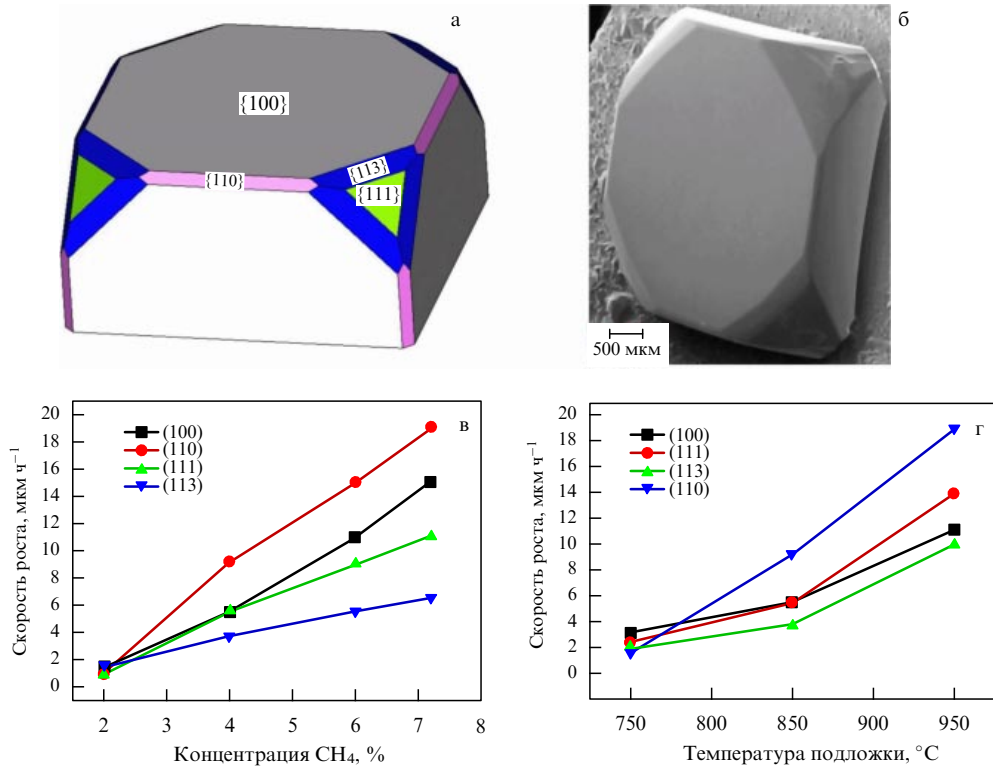


Рис. 7. (В цвете онлайн.) (а) Морфология гомоэпитаксиальной плёнки толщиной 500 мкм на синтетической НРНТ-подложке (раскраска граней аналогична рис. 3г); (б) изображение такого кристалла с помощью РЭМ; (в, г) зависимости скоростей роста граней от концентрации метана и температуры подложки (из работы [54]).

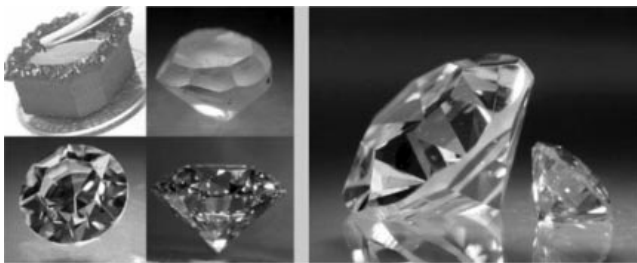


Рис. 8. Изготовление бриллиантов весом 2,4 и 0,25 карата из монокристаллов алмаза, выращенных методом CVD (из работы [59]).

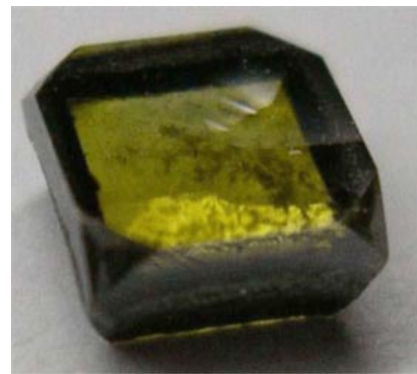


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Эпитаксиальная плёнка толщиной 600 мкм на подложке с полированными гранями {100}, выращенная с добавкой азота в условиях преимущественного роста граней {100} и {311} (из работы [61]).

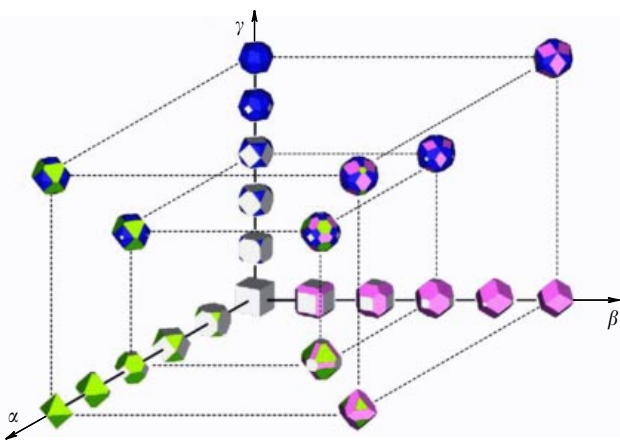


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Качественная схема равновесных форм кристаллов, которые можно вырастить из исходной кубической {100} подложки, в пространстве параметров α, β и γ (из работы [60], раскраска граней идентична рис. 3г).

кристаллические грани можно разделить на три типа в зависимости от набора цепочек периодических связей: F — гладкие, S — ступенчатые, K — изогнутые. Не вдаваясь в детали этой теории, отметим, что грани типа F растут гладкими по механизму роста атомных ступеней и с самой маленькой скоростью роста. В случае алмаза гранями типа F являются только грани {111}, в то время как грани {110} и {311} — типа S, а грани {100} — типа K. Но в работе [63] показано, что гидрогенизированная и реконструированная (в процессе выращивания методом CVD) поверхность 2 × 1 {100} алмаза (см. рис. 5) является гранью типа F, т.е. гранью медленного роста. Вот почему во множестве опытов роста поли- и моно-

кристаллического алмаза в основном обнаруживается огранка кристаллов гранями $\{111\}$ и $\{100\}$. Обнаружение стабильного, медленного роста граней алмаза $\{311\}$ говорит, что эта грань также должна быть типа F. В работе [64] теоретически показано, что реконструкция грани алмаза $\{311\}$ должна сильно снизить её поверхностную энергию, однако до сих пор нет экспериментальных свидетельств такой реконструкции. Косвенным свидетельством роста граней $\{311\}$ по механизму ступенчатого роста (характерного для граней типа F) является влияние примесей на морфологию растущей поверхности типа F. При низком содержании примеси эти грани растут гладкими. С ростом концентрации примесей, отравляющих ступени роста (к ним относится азот), грань становится неровной, с множеством ступеней. Эти закономерности характерны для роста граней $\{100\}$ (см. рис. 10) и $\{311\}$ алмаза.

Качество материала на растущих гранях $\{311\}$ хорошее [61]. В НРНТ-кристаллах в ростовых секторах $\{311\}$ концентрация азота даже ниже, чем в секторах $\{100\}$ [65]. Поэтому можно попытаться эпитаксиально наращивать плоскую подложку, отполированную по плоскости $(11\bar{3})$. Результат опыта с пластинкой цилиндрической формы с верхней полированной гранью $(11\bar{3})$ из работы [61] показан на рис. 11. В процессе эпитаксии в соответствии со значениями ростовых параметров кристалл должен обрести огранку только гранями $\{311\}$. Однако на промежуточных стадиях роста в зависимости от формы исходной подложки, как показывает моделирование и опыт, возможно временное развитие других граней, в частности $\{111\}$ и $\{100\}$. На рисунке 11 видно образование граней $\{100\}$ и $\{111\}$ с характерными для них двойниками и другими структурными дефектами. Растущий в этих местах материал будет наследовать эти дефекты, что должно фатально сказаться на качестве кристалла или даже дать начало росту поликристаллической "шубы".

Описанное явление диктует необходимость правильного выбора формы исходной подложки, при которой ни на каких стадиях эпитаксии не будут образовываться грани $\{111\}$ и $\{110\}$. Опыты и моделирование показывают, что подложки в форме $(11\bar{3})$ цилиндра (см. рис. 11) и (100) параллелепипеда (см. рис. 7, 10) не удовлетворяют этому требованию. Это приводит к идее использовать неплатформенные подложки для эпитаксии алмаза методом CVD. В частности, исследовался рост алмаза на под-

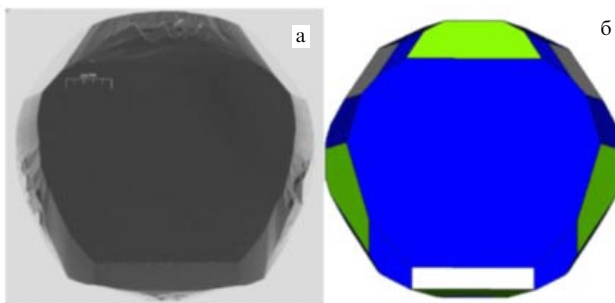


Рис. 11. (В цвете онлайн.) (а) Эпитаксиальная плёнка толщиной 300 мкм, выращенная на подложке $(11\bar{3})$ цилиндрической формы диаметром 2 мм, (б) форма кристалла после эпитаксии, предсказанная по модели с ростовыми параметрами $\alpha = 2,0$, $\beta < 2\alpha/3$, $\gamma = 3,0$; раскраска граней идентична рис. 3 (из работы [61]).

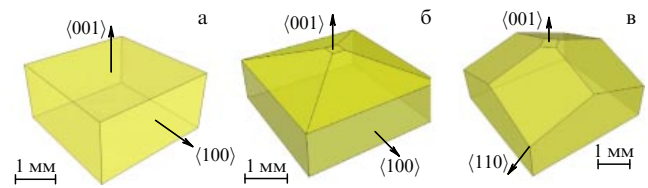


Рис. 12. Схемы огранки подложек для эпитаксии алмаза методом CVD: (а) традиционная огранка параллелепипедом, (б) огранка пирамидальной формы с отклонением 20° в направлениях $\langle 100 \rangle$, (в) огранка пирамидальной формы с отклонением 20° в направлениях $\langle 110 \rangle$ (из работы [56]).

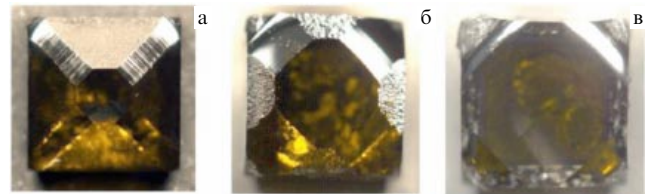


Рис. 13. Вид кристалла в результате эпитаксии на подложке пирамидальной формы с отклонением 20° в направлениях $\langle 100 \rangle$ (рис. 12б) плёнок толщиной (а) 90 мкм, (б) 270 мкм, (в) 500 мкм (из работы [56]).

ложках пирамидальной формы [56]. Идея состоит в том, чтобы затруднить формирование нежелательных граней $\{111\}$ и $\{110\}$ на краях подложки, предотвратить образование поликристаллической "шубы", дать возможность сформироваться равновесной форме кристалла. На рисунке 12б, в показаны два типа таких подложек с отклонениями пирамидальных граней в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Были изготовлены пирамидальные подложки с отклонениями 20° , 30° , 40° от плоскости (001) и на них выращены эпитаксиальные слои методом CVD с ростовыми параметрами $\alpha = 1,8$, $\beta = 1,1$, $\gamma = 4,0$.

Результаты эпитаксиального наращивания алмаза на подложки пирамидальной формы показывают перспективность такого подхода. На рисунке 13 показана эволюция формы кристалла с ростом толщины эпитаксиальной плёнки. Видно, что образования ростовых граней $\{111\}$ и $\{110\}$ не происходит, даже при длительном наращивании не образуется поликристаллическая "шуба". Площадь грани (001) увеличивается, площадь наклонных граней постепенно уменьшается. Исследования показывают высокое структурное совершенство кристаллов, отсутствие внутренних напряжений. Ростовые дислокации если и образуются, то в процессе роста отклоняются к краям кристалла, обеспечивая особенно высокое совершенство разрастающейся центральной части кристалла. Это позволило эпитаксиально наращивать кристаллы уже на миллиметры толщины. Хочется надеяться, что развитие такого подхода позволит выращивать объёмные кристаллы алмаза большого размера.

5. Текстурированные и гетероэпитаксиальные алмазные плёнки

Отсутствие монокристаллического алмаза в виде пластин, пригодных для современной фотолитографической технологии, стимулировало попытки гетероэпитаксиального выращивания алмаза. Гетероэпитаксия — это выращивание одного монокристаллического материала на другом монокристалле. Для некоторых материалов

(например, для GaN [66]), недоступных в виде монокристаллических пластин, гетероэпитаксия стала хорошей альтернативой. Ранние работы предполагали возможность гетероэпитаксии только при хорошем согласовании параметров решёток кристаллов подложки и эпитаксиального материала [67]. Впоследствии были продемонстрированы гетероэпитаксиальные пары с большой разницей параметров решётки. Тем не менее точное согласование параметров решёток подложки и эпитаксиального материала позволяет уменьшить количество дислокаций несоответствия на границе раздела и улучшить кристаллическое совершенство эпитаксиального материала. В случае гетероэпитаксии алмаза важными являются следующие обстоятельства: а) устойчивость подложки в условиях роста алмаза по методу CVD, б) взаимодействие материала подложки с углеродом, образование карбидов и растворение углерода в подложке, в) кристаллическая структура подложки и согласование параметра решётки с алмазом, г) доступность подложек хорошего качества и больших размеров, д) коэффициент теплового расширения, близкий к алмазному.

Для гетероэпитаксии алмаза очень важна начальная стадия роста плёнки — зародышеобразование. В случае гетероэпитаксии обычно не используют абразивную или ультразвуковую обработку из-за случайной ориентации небольших алмазных фрагментов, внедряющихся в поверхностный слой подложки и служащих центрами зародышеобразования. Для гетероэпитаксии алмаза лучше всего подходит процедура зародышеобразования, стимулированного электрическим смещением (bias enhanced nucleation, BEN), которую приходится оптимизировать под конкретный материал подложки. Подробное экспериментальное и теоретическое изучение механизмов BEN показывает решающую роль ионной бомбардировки и поверхностной диффузии для зародышеобразования алмаза [68], которое проходит в три стадии: а) образование на подложке под воздействием ионной бомбардировки участков с повышенной поверхностной энергией и удалении водорода, б) образование кластеров углерода в процессе стимулированной ионной бомбардировкой диффузии, в) формирование стабильных алмазных зародышей по достижении определённого размера кластеров углерода.

В зависимости от размеров и взаимной ориентации алмазных кристаллитов различают собственно гетероэпитаксию, мозаичную структуру, текстуру и, в самом худшем случае, одноосную текстуру. Ориентированный и гетероэпитаксиальный рост алмаза продемонстрирован на таких разных материалах, как сапфир [69], Co [70], Pt [71], TiC [72], графит [73], BeO [74], Ni₃Ge [75], Re [76], о которых мы далее рассказывать не будем. Подробные обзоры выращивания гетероэпитаксиальных и текстурированных алмазных плёнок можно найти в книгах [2, 6, 49]. В разделах 5.1 – 5.5 приведены наиболее перспективные варианты ориентированного и гетероэпитаксиального роста алмаза на некоторых подложках.

5.1. c-BN

Наиболее близкий к алмазу материал — кубический нитрид бора (c-BN). Он имеет кристаллическую решётку, аналогичную алмазной, с параметром 0,3615 нм, что всего на 1,3 % больше, чем у алмаза (0,3567 нм), и, как у алмаза, низкий коэффициент теплового расширения.

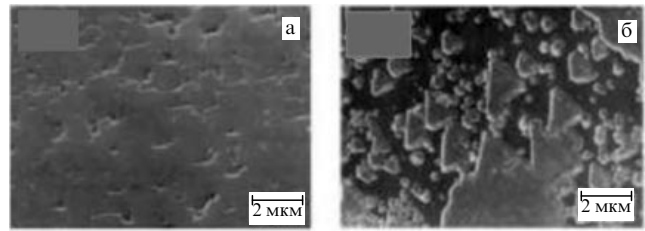


Рис. 14. РЭМ-изображения алмазных плёнок, выращенных на гранях c-BN: (а) {001} и (б) {111} (из работы [78]).

Большая поверхностная энергия c-BN позволяет получить высокую плотность зародышеобразования алмаза (10^{10} см⁻²) без какой-либо предварительной обработки поверхности.

Уже в начале 1990-х годов была проведена эпитаксия алмаза на c-BN [77]. В работе [78] суммированы её основные особенности: а) на гранях {100} кристаллов c-BN растёт алмазная плёнка высокого качества (рис. 14а), б) на гранях {111}_B кристаллов c-BN алмаз растёт эпитаксиально (рис. 14б), но на гранях {111}_N кристаллов c-BN алмаз не растёт из-за разницы энергий связи $E_{C-N} < E_{C-C} < E_{C-H}$ и $E_{B-N} < E_{B-C}$ [79], в) гетероэпитаксия алмаза методом CVD на гранях {100} кристаллов c-BN хорошо получается при высокой концентрации метана и пониженной T_s , а для гетероэпитаксии на гранях {111} кристаллов c-BN, наоборот, нужны пониженная концентрация метана и высокая T_s .

Главная проблема гетероэпитаксии алмаза на c-BN состоит в том, что пока размеры хороших кристаллов c-BN даже меньше, чем у алмазов. В настоящее время скорее алмаз является хорошей подложкой для гетероэпитаксии c-BN, что позволяет создавать интересные гетероструктуры [80].

5.2. β-SiC и α-SiC

Другой подходящий материал подложек для гетероэпитаксии алмаза — кубический карбид кремния (β-SiC). В работе [81] гетероэпитаксиальный слой β-SiC был нанесён на Si. На нём, несмотря на большое рассогласование (22 %) параметров решёток, с использованием метода BEN с отрицательным смещением подложки удалось вырастить высокоориентированные алмазные кристаллиты. Позже процессы зародышеобразования и ориентированного роста были значительно улучшены [82], что позволило получить гладкие высокоориентированные алмазные плёнки очень хорошего качества, пригодные для многих оптических и электронных применений. Рентгеновская дифракция показывает хорошее согласование кристаллических решёток алмаза и β-SiC и малую ширину рентгеновского рефлекса (0,6°) гетероэпитаксиального алмаза (рис. 15).

На подложке α-SiC выращиваются ориентированные алмазные кристаллиты в характерном для согласования кубических и гексагональных решёток соотношении: $(0001)_{\alpha-SiC} // (111)_{diamond}$; $[1120]_{\alpha-SiC} // [110]_{diamond}$ [83]. По-видимому, вследствие плохого согласования решёток растут только изолированные, не очень хорошо ориентированные кристаллиты алмаза.

5.3. Si

Кремний — основной материал современной электроники — самый желательный материал подложки для

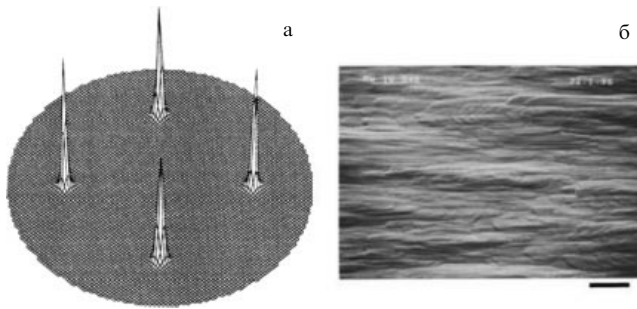


Рис. 15. Высокоориентированная алмазная плёнка толщиной 20 мкм на β -SiC(001)-подложке: (а) картина {111} рентгеновских рефлексов, (б) РЭМ-изображение поверхности плёнки (из работы [82]).

гетероэпитаксии алмаза. Трудностью является большое рассогласование параметров решёток алмаза и Si (52 %) и малая поверхностная энергия Si ($1,5 \text{ Дж м}^{-2}$ для грани {111}).

В работе [84] для выращивания высокоориентированной алмазной плёнки на Si применён трёхстадийный метод: 1) карбидизация поверхности Si, 2) BEN, 3) ориентированный рост алмаза. На первой стадии приповерхностный слой Si(001), по сути дела, трансформируется в β -SiC(001), а далее реализуется ориентированный рост алмаза на β -SiC (см. раздел 5.2). Этим методом пока удаётся получить текстурированную плёнку, в которой отдельные кристаллиты разориентированы друг относительно друга на несколько градусов.

В работах X. Jiang с коллегами [85–87] реализован двухстадийный процесс (без начальной стадии карбидизации) выращивания ориентированной (001) алмазной плёнки на Si(001). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что алмаз (001) растёт непосредственно на Si(001) (рис. 16) без образования промежуточного слоя [85].

Впоследствии удалось значительно улучшить качество ориентированного роста алмаза на Si и добиться высокой однородности структуры и свойств на поверхности размером до 30 мм. С ростом толщины плёнки уменьшаются углы разориентации кристаллитов в плёнке. Рисунок 17 показывает морфологию такой плёнки. Она почти полностью определяется гранями (001) высокоориентированных алмазных кристаллитов.

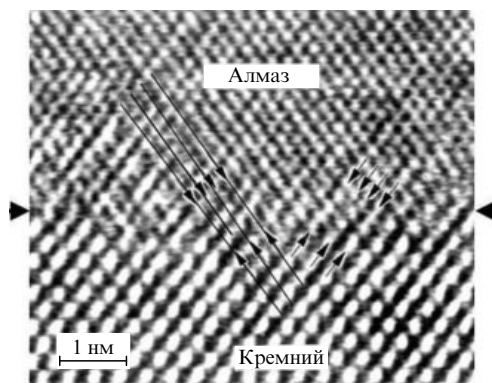


Рис. 16. Картина ПЭМ высокого разрешения границы раздела алмаз/Si, полученная в зоне дифракции [110] алмаза и Si (из работы [86]).

5.4. Ni и Cu

Никель и медь имеют кубические гранецентрированные решётки с параметрами 0,3517 и 0,3608 нм, что соответственно на 1,2 % меньше и на 1,1 % больше, чем у алмаза. Однако по отношению к углероду свойства у них разные. Никель используется в качестве катализатора-растворителя при НРНТ-росте алмаза, поэтому он кажется подходящим материалом для гетероэпитаксии алмаза. Проблема в том, что из-за сильного каталитического действия при разложении углеводородов вместо алмаза образуется графит. Однако в работе [88] удалось вырастить отдельные ориентированные кристаллиты алмаза на монокристаллических гранях Ni (111) и (100). Применение трёхстадийного процесса, ключевой стадией которого является насыщение поверхностного слоя Ni углеродом, позволило выращивать гетероэпитаксиальные (рис. 18) [89], в том числе сплошные, плёнки алмаза [90]. Исследование электронной дифракции показывает неожиданное для условий CVD образование на границе раздела слоя Ni_4C , который, судя по всему, выступает источником зародышеобразования алмаза.

Медь, в отличие от никеля, не образует карбидов и не растворяет углерод. На поверхности Cu в углеводородной среде легко образуется графен и графит, который, по видимому, даёт начало текстурированному росту алмаза (111), причём даже на поликристаллической фольге Cu [91]. При этом адгезия алмазной плёнки на Cu-подложке такая низкая, что она отслаивается при остывании просто вследствие разницы коэффициентов теплового расширения алмаза и Cu.

5.5. Ir

Уже почти 20 лет иридий считается наиболее перспективным материалом для гетероэпитаксиального выращивания пластин алмаза большого размера. В первых работах групп под руководством А. Sawabe [92, 93] и В. Stritzker [94] получен гетероэпитаксиальный рост алмаза на Ir. Из-за отсутствия монокристаллического иридия использовались гетероэпитаксиальные плёнки Ir, нанесённые на грани (001) MgO [92, 93] и SrTiO₃ [94]. Параметр кубической гранецентрированной решётки Ir составляет 0,384 нм. Это на 7,6 % больше, чем у алмаза, зато иридий не образует карбидов в условиях CVD и не оказывает каталитического действия при образовании графита. Применение BEN обеспечивает образование

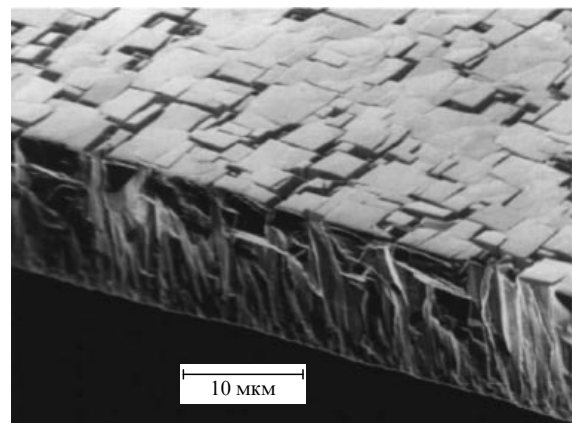


Рис. 17. Изображение с помощью РЭМ высокоориентированной алмазной плёнки, выращенной на Si (из работы [87]).

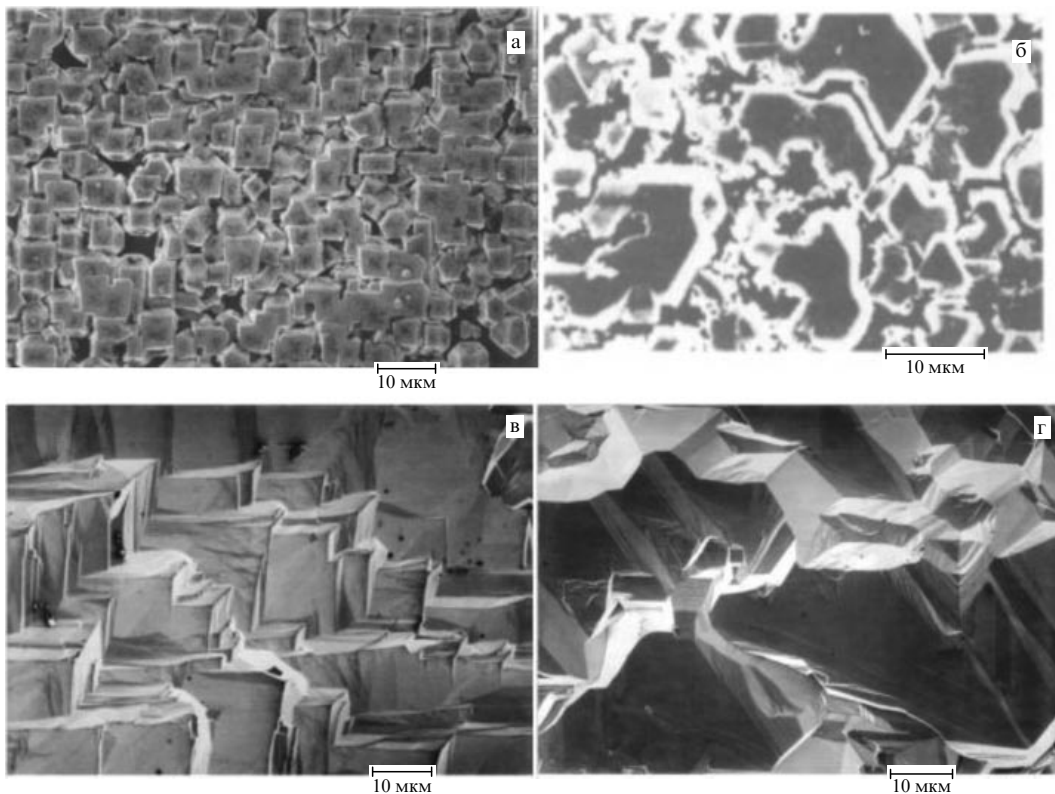


Рис. 18. РЭМ-изображения алмазных плёнок разной толщины на поверхностях Ni: (а) (100), (б) (111), (в) (100), (г) (111) (рис. а, в, г из работы [90], рис. б из работы [89]).

высокоориентированных кристаллических зародышей алмаза (рис. 19а–г).

Реализация достоинств гетероэпитаксиальных алмазных плёнок на Iг предполагает понимание и управление процессом зародышеобразования, роста текстуры и разработки технологии выращивания пластин большого размера. Этим темам посвящены десятки работ, хорошие обзоры которых можно найти в книгах [2, 6, 50]. Ключевая задача состоит в том, чтобы разобраться в

уникальном механизме зародышеобразования алмаза на Iг. После процедуры BEN на поверхности Iг обнаруживаются три основных изменения: увеличивается неровность поверхности [95], обнаруживается слой углерода толщиной около 1 нм [96], появляются пятна, имеющие яркий контраст в РЭМ, которые могут расти или уменьшаться в зависимости от условий BEN [95, 97]. Удивительно, что эти пятна имеют высоту всего 1 нм и больше ничем не отличаются от окружающего мате-

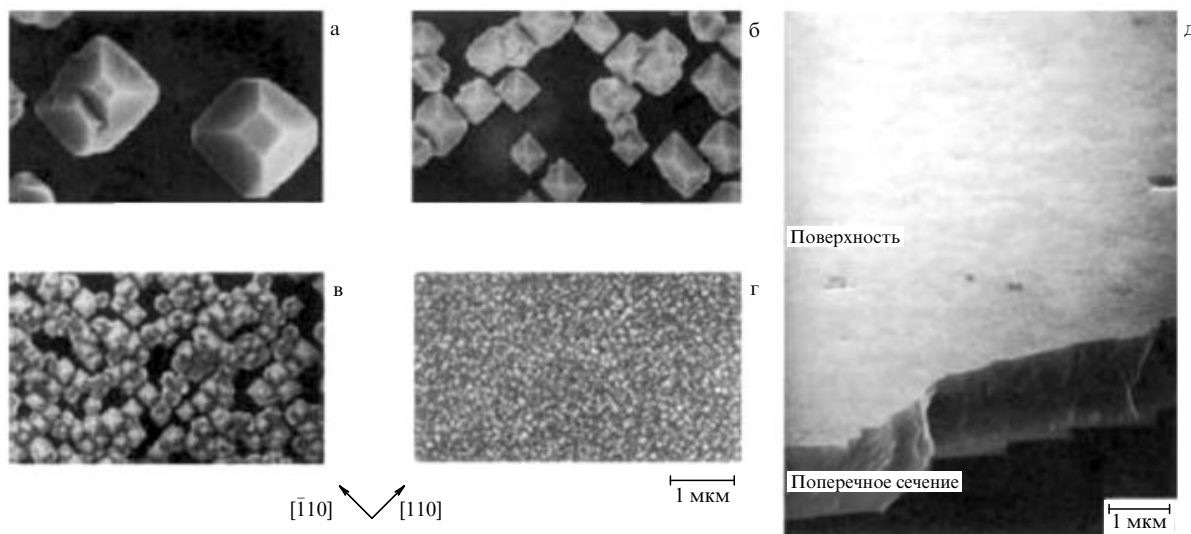


Рис. 19. Изменения размеров и плотности алмазных кристаллитов на Iг/MgO(001) в зависимости от плотности тока при BEN: (а) 70 мА см⁻², (б) 105 мА см⁻², (в) 140 мА см⁻², (г) 175 мА см⁻²; (д) гладкая гетероэпитаксиальная алмазная плёнка толщиной около 1 мкм на Iг/MgO(001) (из книги [6], с. 141).

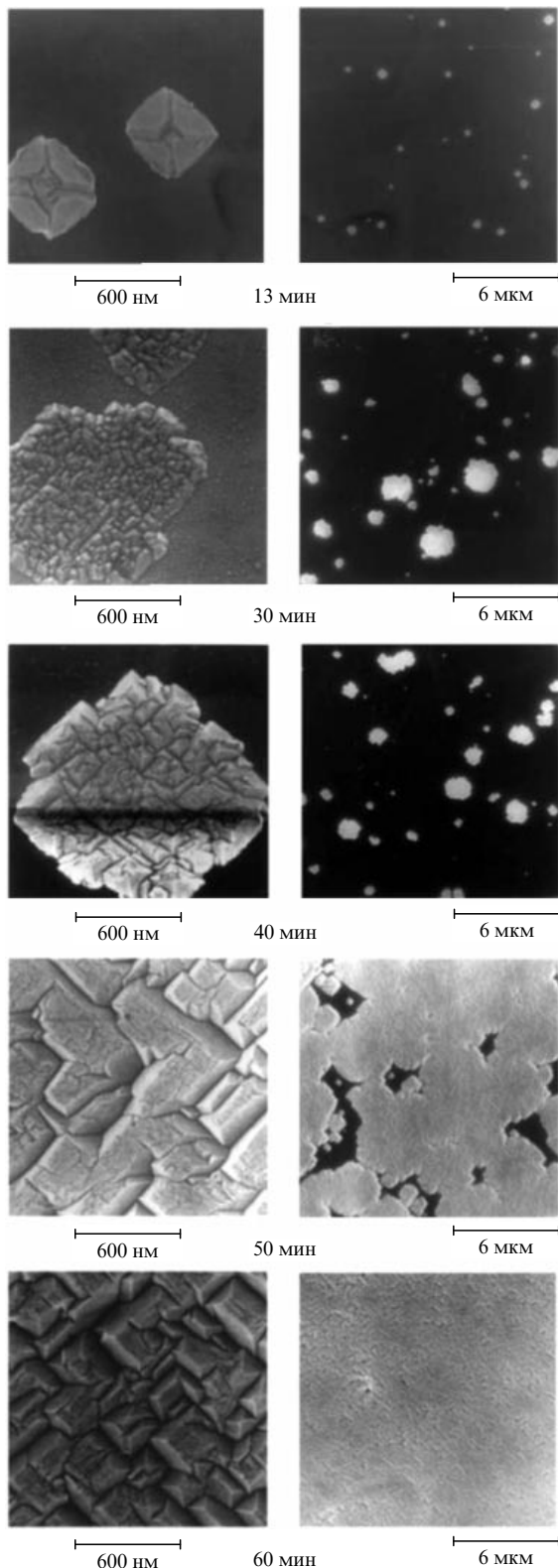


Рис. 20. Изображения с помощью РЭМ морфологии Ir-подложки после процедуры BEN в течение времени, указанного под изображениями, и наращивания алмаза (из работы [95]).

риала [98]. Тем не менее они в дальнейшем дают начало росту алмаза (рис. 20). Одна из экспериментально обоснованных моделей зародышеобразования алмаза на Ir предложена в работе [97]. Она оперирует с образованием сильно неравновесной углеродной фазы на

поверхности Ir в процессе ионной бомбардировки. Окончание электрического смещения в конце процедуры BEN приводит к сверхбыстрой конденсации углеродной фазы в упорядоченные структуры, выступающие источником зародышеобразования алмаза. Впрочем, имеются и другие модели BEN [99].

У сплошных алмазных плёнок на Ir(001) толщиной 8 мкм ширина рентгеновского рефлекса составляет $0,34^\circ$, азимутальное угловое распределение $0,65^\circ$; у плёнки толщиной 34 мкм эти параметры составляют соответственно $0,17$ и $0,38^\circ$ [100]. Это характерное проявление эффекта улучшения текстуры высокоориентированных плёнок с ростом толщины. Он наблюдается при гетероэпитаксии на Si (хорошо видно на рис. 17), β -SiC и других материалах. На Ir-подложках с высокой плотностью зародышей смыкание алмазных кристаллитов и образование сплошной плёнки происходит при толщинах плёнки менее 100 нм. В дальнейшем рост плёнки происходит в соответствии с моделью Ван-дер-Дрифта конкурентного роста зёрен [101]. При этом развиваются грани с наименьшей скоростью роста, определяемые ростовыми параметрами α , β , γ . Это приводит к зарастиванию неудачно ориентированных кристаллитов соседними кристаллитами, ориентированными и огранёнными оптимально для данных условий роста, что способствует улучшению качества текстуры. Кроме того, происходит слияние соседних кристаллитов по механизму образования дисклинаций [102].

До сих пор для нанесения буферного слоя Ir использовались только оксиды, такие как MgO [92, 93], SrTiO₃ [94], Al₂O₃ [103]. Для будущей технологии изготовления алмазных пластин имеет значение доступный размер подложек. Сейчас доступны подложки MgO и SrTiO₃ диаметром ~ 50 мм, подложки Al₂O₃ диаметром ~ 100 мм. Большое значение имеет также коэффициент теплового расширения материала подложки. Так, после окончания процесса выращивания алмаза методом CVD и остывания в алмазной плёнке будут развиваться напряжения сжатия величиной 4 ГПа для плёнки на подложке Al₂O₃, 6 ГПа для плёнки на подложке SrTiO₃, 8 ГПа для плёнки на подложке MgO [104]. Из-за этого плёнки толщиной более нескольких микрометров станут отслаиваться от подложек. На Si-подложке напряжение сжатия не превышало бы 0,7 ГПа, но Si непосредственно использовать нельзя вследствие образования силицидов иридия. Преодолеть эту проблему можно нанесением на Si буферного гетероэпитаксиального слоя оксида, такого как SrTiO₃ или YSZ (иттрий-стабилизированный циркон). На рисунке 21 показаны многослойные структуры, описанные в работе [104]. Для структуры Dia/Ir/YSZ/Si(001) полярное и азимутальное угловое распределение кристаллитов в алмазной плёнке площадью 10 см^2 составляют всего $0,16^\circ$ и $0,34^\circ$ соответственно. Этот подход позволил вырастить высококачественную гетероэпитаксиальную алмазную плёнку диаметром ~ 100 мм [105].

5.6. Свойства и применения гетероэпитаксиальных алмазных плёнок

Достоинства гетероэпитаксиальных алмазных плёнок находят многочисленные применения. Гетероэпитаксиальный алмаз на Si используется для изготовления разнообразных электромеханических и электрохимических устройств [106, 107], в которых гетероэпитаксиаль-

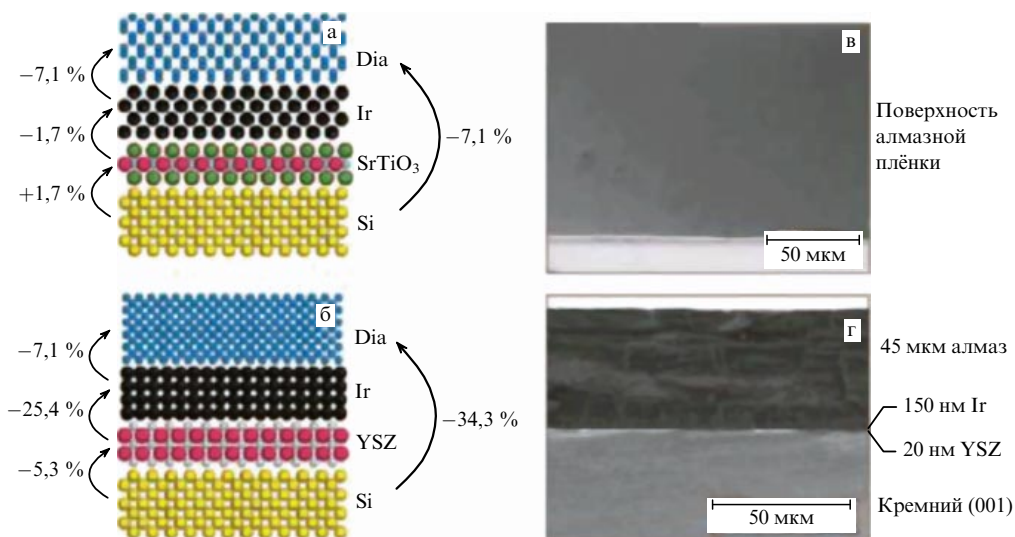


Рис. 21. (В цвете онлайн.) Схематические изображения многослойных структур (а) Dia/Ir/SrTiO₃/Si(001), (б) Dia/Ir/YSZ/Si(001); РЭМ-изображение (в) поверхности и (г) поперечного сечения образца Dia/Ir/YSZ/Si(001) (из работы [104]).

ные алмазные плёнки имеют преимущество небольшой шероховатости по сравнению с поликристаллическими плёнками. По сравнению с гладкими нанокристаллическими плёнками они имеют лучшую теплопроводность и меньшую дефектность. Меньшая плотность и дефектность межкристаллитных границ определяют высокую чувствительность детекторов ультрафиолетового излучения на основе гетероэпитаксиального алмаза на Si [108]. Низкая мозаичность алмазной плёнки на β -SiC позволила изготовить полевые транзисторы с характеристиками, вполне сравнимыми с гомоэпитаксиальным материалом [109].

В работах по электронной эмиссии гетероэпитаксиальная алмазная плёнка на Ir обеспечила более высокую однородность тока и меньшее напряжение включения по сравнению с поликристаллической плёнкой [110]. Гетероэпитаксиальные алмазные плёнки r-типа на Ir и на Si продемонстрировали холловскую подвижность при комнатной температуре: 340 и $165 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно [111, 112]. Структура "алмаз на Ir" использована в качестве трекового детектора тяжёлых ионов [113]. Хотя она не обеспечивала рекордного энергетического разрешения, зато работала с временным разрешением 10 пс .

6. Составная алмазная подложка

Отсутствие монокристаллических алмазных подложек большой площади стимулировало в качестве паллиатива разработку способов изготовления составных подложек, набранных из отдельных монокристаллических пластин доступного небольшого размера.

6.1. Мозаичная алмазная подложка

В первых удачных работах [114, 115] были предприняты попытки изготовления мозаичной структуры из нескольких пластинок. В качестве подложки для эпитаксии в реакторе CVD располагались впритык друг к другу две или три монокристаллические (001) алмазные пластинки. После эпитаксиального наращивания они срастались, образуя единую алмазную пластинку. В области стыка подложек вырастал алмазный материал в виде валика,

т.е. скорость роста здесь оказалась выше. Правда, этот материал оказался насыщен винтовыми дислокациями и дефектами упаковки. В похожих работах [116, 117] в качестве подложки использовалось до семи монокристаллических алмазных (001) пластинок. Все пластинки для мозаичной подложки были специально изготовлены с отклонением $2,5^\circ$ от плоскости (001), чтобы обеспечить механизм ступенчатого роста [118]. Для подавления образования двойников и холмиков в процессе получения алмаза методом CVD использовалась добавка азота в газовую смесь [119].

Анализ результата сращивания в единую подложку показал, что рост алмаза в местах стыка сильно зависит от кристаллографических ориентаций исходных алмазных пластинок, от разницы толщин соседних пластинок, от рассогласования кристаллографических направлений в плоскости пластинок и условий процесса CVD. Для алмазных пластинок (001) структура материала на стыке пластинок может быть трёх типов. Первый тип характеризуется полным сращиванием соседних пластинок, при этом в месте контакта скорость роста алмаза выше (примерно в два раза), что приводит к образованию валика. Материал в валике эпитаксиальный, но со структурными дефектами. Во втором типе структура материала неэпитаксиальная. В третьем типе эпитаксиальный слой с одной пластинки нарастает на соседнюю пластинку, что формирует макроступень. Стало ясно: для того чтобы вырастить хороший алмазный материал по всей мозаичной подложке, кристаллографическое и пространственное рассогласование пластинок не должно превышать 2° и они должны иметь одинаковую высоту.

В работах [120, 121] сделаны интересные попытки вырастить монокристаллический алмаз из маленьких кристалликов. Например, в работе [120] кристаллики алмаза кубооктаэдрического габитуса размерами примерно 100 мкм размещены регулярно в углублениях пирамидальной формы в Si-подложке (рис. 22а) так, что верхние их грани (001) расположены горизонтально. Зарращивание такой подложки методом CVD позволило сформировать сплошную плёнку мозаичной структуры (рис. 22б).

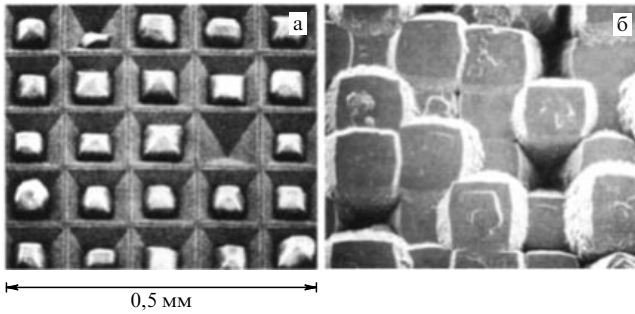


Рис. 22. (а) Микрокристаллы алмаза регулярно расположены в специально профилированной Si-подложке, (б) результат зарастивания такой конструкции слоем алмаза толщиной около 240 мкм (из работы [120]).

Мозаичная технология получила развитие в работах [122, 123]. В них 16 одинаковых пластинок монокристаллического алмаза (001) размером 4×4 мм каждая состыкованы в мозаичную подложку, на которой методом CVD выращена эпитаксиальная алмазная плёнка толщиной 1 мм. Тщательное выполнение условий согласования исходных пластинок и оптимизация процесса выращивания позволили получить единую алмазную пластину размером 16×16 мм, причём в местах стыков качество материала было хорошим и валики не возникали. Затем для получения пластинки полностью из CVD-материала исходные подложки удалялись. Результат представлен на рис. 23. Похоже, что пластина не строго монокристаллическая из-за небольших разориентаций исходных пластинок, но качество материала (в частности, содержание азота) получилось очень высоким. Важно, что изготовление электронных приборов с использованием технологии фотолитографии на такой пластине значительно удобнее, чем на пластинках с линейными размерами 3–4 мм. Можно так спроектировать фотошаблоны, чтобы активные области приборов не приходились на участки пластины, наследующие материал в местах стыков исходных пластинок.

Стремление улучшить качество материала в местах стыка исходных пластинок привело к идее применения



Рис. 23. Выращенная методом CVD на мозаичной подложке из 16 монокристаллических пластинок (размером 4×4 мм каждая) алмазная плёнка толщиной 1 мм. Исходные подложки удалены (из работы [122]).

подложек пирамидальной формы для изготовления составной подложки (см. раздел 4 и рис. 12, 13). Аргументы здесь те же — затруднить формирование нежелательных граней $\{111\}$ и $\{110\}$ на краях подложек, уменьшить дефектность растущего материала.

6.2. Изготовление составной подложки методом клонирования

Большинство проблем с качеством материала в местах стыка исходных подложек можно решить за счёт использования одинаковых ("клонированных") пластинок, "нарезанных" из одного кристалла. Конечно, можно сначала изготовить из кристалла алмаза кубик или параллелепипед, ограниченный, например, гранями $\{100\}$, а потом нарезать его на одинаковые пластинки. Но таким способом можно изготовить всего 3–4 пластинки, и они будут немного отличаться из-за неточности огранки кубика и последующей нарезки.

Другой способ изготовления "клонов" предложен в работе [124]. В его основе — использование имплантации лёгких ионов (например, He^+) с высокой энергией (несколько мегаэлектронвольт) и большой дозой (больше критической дозы графитизации). Последующий высокотемпературный отжиг приводит к трансформации сильно повреждённого имплантацией слоя алмаза (он находится на глубине несколько микрометров) в графитизированный материал и восстановлению прикрывающего его сверху алмаза. Графитизированный материал можно вытравить электрохимическим способом [125]. Правда, этим методом получают очень тонкие (порядка 1 мкм) пластинки алмаза, с которыми практически невозможно работать. Выход состоит в наращивании эпитаксиального слоя поверх ионно-имплантированного кристалла. Таким способом можно изготовить большое количество одинаковых подложек и набрать из них, как из одинаковых кафельных плиток, составную подложку большой площади [126].

На рисунке 24 показана последовательность технологических операций изготовления составной подложки методом клонирования. На этапе 5 производится зарастивание подложки методом CVD и образование единой подложки. К ней снова можно применить процедуру клонирования (операция б).

С применением этой технологии уже удалось изготовить монокристаллические пластины размером более 25 мм (рис. 25) [126]. Качество материала в них очень хорошее [127]. Однако эта технология имеет два недостатка. Первый — многоступенчатость и сложность процедуры "клонирования" подложек. Но достаточно изготовить одну монокристаллическую пластину большой площади, а далее её можно клонировать много раз. Вторым недостатком — наследование эпитаксиальным материалом дефектов радиационного происхождения от ионной имплантации. Для борьбы с последним недостатком предложено усовершенствование технологии [128], которое одновременно уменьшает влияние дефектов полировки поверхности алмаза [129].

6.3. Комбинированная моно- и поликристаллическая алмазная подложка

Самый простой и, что важно, экономичный подход к задаче создания алмазных пластин большого размера с монокристаллическим материалом предложен в работе [130]. Идея состоит в том, чтобы на пластине поликри-

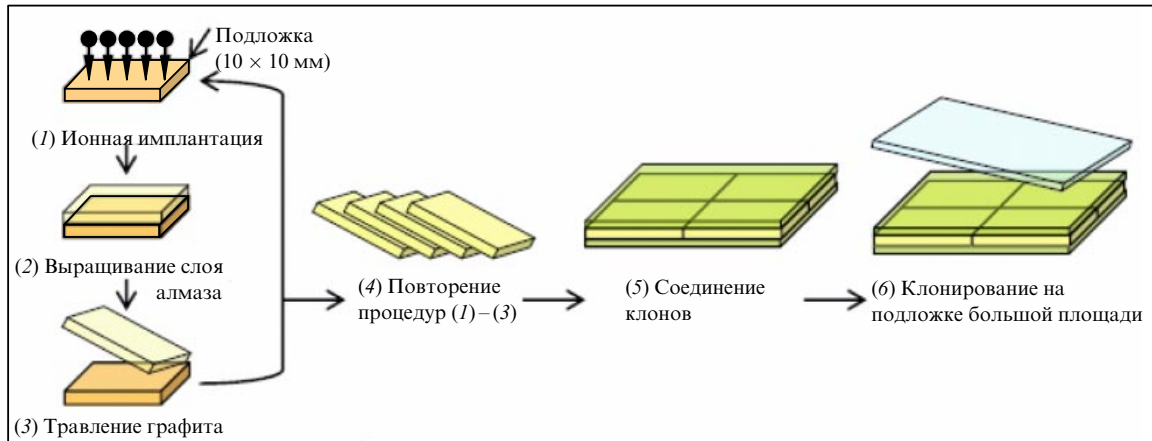


Рис. 24. (В цвете онлайн.) Процедура изготовления клонированных пластинок и "кафельной" составной подложки (из работы [126]). Здесь 1 — ионная имплантация, 2 — эпитаксиальное наращивание алмаза, 3 — отделение алмазной пластинки путём вытравливания графита, 4 — повторение процедур 1–3 на идентичных подложках, 5 — соединение одинаковых пластинок для получения составной подложки и их эпитаксиальное сращивание, 6 — повторение процедуры клонирования на подложке большой площади.

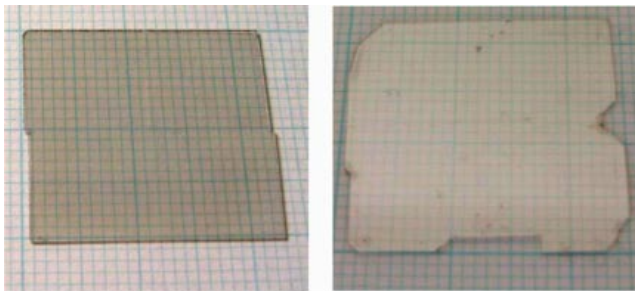


Рис. 25. Составные монокристаллические алмазные пластинки, полученные мозаичным методом (из работы [126]).

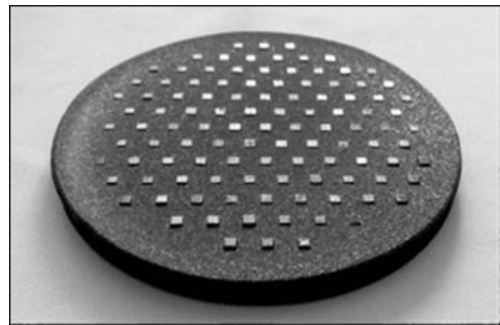


Рис. 27. Комбинированная подложка диаметром 76 мм после процесса сращивания поли- и монокристаллического алмаза, изготовленная в Институте прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород (с любезного разрешения А.Л. Вихарева).

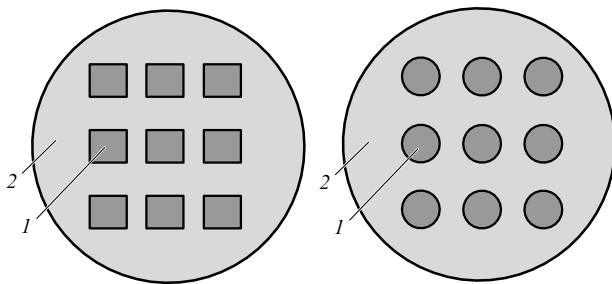


Рис. 26. Схематическое изображение комбинированной подложки с квадратными или круглыми участками монокристаллического (1) и поликристаллического (2) алмаза (из работы [130]).

сталлического алмаза расположить набор монокристаллических подложек обычного размера (3–4 мм) и зарастить такую комбинированную подложку методом CVD в режиме, когда возможно одновременно эпитаксиальное наращивание монокристаллического алмаза и рост поликристаллического алмаза (рис. 26). По краям монокристаллических пластинок происходит сращивание с поликристаллическим материалом, что формирует цельную комбинированную подложку.

Таким методом можно наращивать тонкие совершенные эпитаксиальные плёнки на монокристаллические участки для изготовления электронных приборов на алмазе. Как отмечалось в разделе 6.1, можно так

спроектировать фотошаблоны, чтобы активные области электронных приборов приходились на участки качественного монокристаллического материала. Ведь всё равно на завершающей стадии технологического процесса изготовления приборов пластина должна быть разрезана на отдельные чипы. Единственное требование — для фотолитографической технологии необходима планаризация поверхности комбинированной пластины. Для этого предложено заполнять углубления на поверхности пластины различными материалами, такими как полиимид [131], аморфный диоксид кремния [132], стекло, металлическая паста и др., пригодными для технологии микроэлектроники. Комбинированная подложка диаметром 76 мм показана на рис. 27.

7. Заключение

Прогресс в технологии получения алмаза методом CVD позволил выращивать поликристаллический алмаз высокого качества на больших площадях ($> 50 \text{ см}^2$). Настоящий обзор посвящён перспективам изготовления пластин и плёнок монокристаллического алмаза большого размера (25 мм и более), пригодных для фотолитографической технологии. В алмазной технике эта проблема приобрела исключительную актуальность и в

скором времени, без сомнения, найдёт достойное разрешение. Метод CVD подходит для изготовления пластин и плёнок монокристаллического алмаза большого размера. Перспективными являются три направления: выращивание больших объёмных монокристаллов алмаза, гетероэпитаксиальное наращивание алмаза на монокристаллических подложках, изготовление составной алмазной подложки.

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации, госконтракт № 13411.1006899.11.023. Выражаю признательность Ю.А. Манкевичу, А.А. Гиппиусу и рецензенту за внимательный анализ текста и ценные замечания.

Список литературы

- Field J E (Ed.) *The Properties of Diamond* (London: Academic Press, 1979)
- Koizumi S, Nebel C, Nesladek M (Eds) *Physics and Applications of CVD Diamond* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008)
- Balmer R S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 364221 (2009)
- Вавилов В С, Гиппиус А А, Конорова Е А *Электрические и оптические процессы в алмазе* (М.: Наука, 1985)
- Railkar T A et al. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **25** 163 (2000)
- Susmann R S (Ed.) *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors* (Chichester: J. Wiley, 2009)
- Kohn E, Denisenko A *Thin Solid Films* **515** 4333 (2007)
- Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
- Kim E et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 082410 (2012)
- Mildren R P, Rabeau J R (Eds) *Optical Engineering of Diamond* (Weinheim: Wiley-VCH, 2013)
- Hausmann B J M et al. *Phys. Status Solidi A* **209** 1619 (2012)
- Bayn I et al. *Diamond Relat. Mater.* **20** 937 (2011)
- Olivero P et al. *Adv. Mater.* **17** 20 2427 (2005)
- Liao M et al. *Diamond Relat. Mater.* **24** 69 (2012)
- Stacey A et al. *Adv. Mater.* **24** 3333 (2012)
- Hird J R, Field J E *Proc. R. Soc. Lond. A* **460** 3547 (2004)
- Schuelke T, Grotjohn T A *Diamond Relat. Mater.* **32** 17 (2013)
- Friel I *Diamond Relat. Mater.* **18** 808 (2009)
- Лейпунский О И *Успехи химии* **8** 1519 (1939)
- Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
- Bundy F P et al. *Nature* **176** 51 (1955)
- Wentorf R H (Jr.) *J. Phys. Chem.* **75** 1833 (1971)
- Sumiya H, Toda N, Satoh S *J. Cryst. Growth* **237–239** 1281 (2002)
- Sumiya H, Toda N, Satoh S *SEI Tech. Rev.* **60** 10 (2005)
- Pal'yanov Yu N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **448** 179 (2000)
- Silva F et al. *Diamond Relat. Mater.* **18** 683 (2009)
- Burns R C et al. *Diamond Relat. Mater.* **8** 1433 (1999)
- Sumiya H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 090102 (2012)
- Pehrsson P E, Celii F G, Butler J E, in *Diamond Films and Coatings* (Ed. R F Davis) (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1993) p. 68
- Derjaguin B V et al. *J. Cryst. Growth* **2** 3804 (1968)
- Spitsyn B V, Bouilov L L, Derjaguin B V *J. Cryst. Growth* **52** 219 (1981)
- Matsumoto S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** 183 (1982)
- Goodwin D G, Butler J E, in *Theory of Diamond Chemical Vapor Deposition* (Eds M A Prelas, G Popovici, L K Bigelow) (New York: M. Dekker, 1998) p. 527
- Cheesman A, Harvey J N, Ashfold M N R *J. Phys. Chem. A* **112** 11436 (2008)
- Butler J E et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 364201 (2009)
- May P W et al. *J. Appl. Phys.* **108** 014905 (2010)
- Skokov S, Weiner B, Frenklach M *J. Phys. Chem.* **98** 7073 (1994)
- Butler J E, Woodin R L *Philos. Trans. R. Soc. A* **342** 209 (1993)
- D'Evelyn M P, Graham J D, Martin L R *Diamond Relat. Mater.* **10** 1627 (2001)
- Eaton-Magana S, D'Haenens-Johansson U F S *Gems Gemology* (Summer) 124 (2012)
- Hiramatsu M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 303 (2007)
- Mankelevich Yu A, Ma P W *Diamond Relat. Mater.* **17** 1021 (2008)
- Silva F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 364202 (2009)
- Zuo S S et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 300 (2008)
- Muchnikov A B et al. *Diamond Relat. Mater.* **19** 432 (2010)
- Hemawan K W et al. *Diamond Relat. Mater.* **19** 1446 (2010)
- Weng J et al. *Diamond Relat. Mater.* **30** 15 (2012)
- Yamada H et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 1062 (2008)
- Nebel C E, Ristein J (Eds) *Thin-Film Diamond I. Semiconductors and Semimetals* (Semiconductors and Semimetals Ser., Vol. 76) (Amsterdam: Elsevier, 2004)
- Kobashi K *Diamond Films. Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth* (Amsterdam: Elsevier, 2005)
- Nazare M H, Neves A J (Eds) *Properties, Growth and Application of Diamond* (London: Inst. of Engineering and Technology, 2001)
- Brillas E, Martinez-Huitle C A (Eds) *Synthetic Diamond Films. Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2011)
- Teraji T *Phys. Status Solidi A* **203** 13 3324 (2006)
- Tallaire A et al. *C. R. Physique* **14** 169 (2013)
- Takeuchi D et al. *Phys. Rev. B* **63** 245328 (2001)
- Tallaire A et al. *Diamond Relat. Mater.* **33** 71 (2013)
- Bauer T et al. *Diamond Relat. Mater.* **14** 266 (2005)
- Butler J E, Oleynik I *Phil. Trans. R. Soc. A* **366** 295 (2008)
- Meng Y et al. *Phys. Status Solidi A* **209** 101 (2012)
- Silva F et al. *J. Cryst. Growth* **310** 187 (2008)
- Silva F et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 1067 (2008)
- Hartman P, Perdok W G *Acta Cryst.* **8** 521 (1955)
- Giling L J, Van Enckevort W J P *Surf. Sci.* **161** 567 (1985)
- Stekolnikov A A, Bechstedt F *Phys. Rev. B* **72** 125326 (2005)
- Burns R C et al. *J. Cryst. Growth* **104** 257 (1990)
- Liu L, Edgar J H *Mater. Sci. Eng. R* **37** 61 (2002)
- Pashley D W "A historical review of epitaxy", in *Epitaxial Growth Pt. A* (Ed. J W Matthews) (New York: Academic Press, 1975) p. 1
- Jiang X et al., in *Studies of Heteroepitaxial Nucleation and Growth of Diamond on Silicon* (Electrochemical Soc. Proc., Vol. 95-4, Eds K K Ravi, J P Dismukes) (Pennigton, NJ: The Electrochemical Soc., 1995) p. 50
- Yoshimoto M et al. *Nature* **398** 340 (1999)
- Liu W et al. *J. Appl. Phys.* **78** 1291 (1995)
- Tachibana T et al. *Diamond Relat. Mater.* **6** 266 (1997)
- Wolter S D et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 2810 (1995)
- Suzuki T, Yagi M, Shibuki K, in *Advances in New Diamond Science and Technology* (Eds S Saito et al.) (Tokyo: MYU, 1994) p. 271
- Argoitia A et al. *J. Appl. Phys.* **73** 4305 (1993)
- Tucker D A et al. *Surf. Sci.* **334** 179 (1995)
- Bauer Tet al. *Phys. Status Solidi A* **199** 19 (2003)
- Koizumi S et al. *Appl. Phys. Lett.* **57** 563 (1990)
- Inuzuka T, Koizumi S, Suzuki K *Diamond Relat. Mater.* **1** 175 (1992)
- Koizumi S, Inuzuka T *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3920 (1993)
- Zhang X W et al. *Nature Mater.* **2** 312 (2003)
- Stoner B R, Glass J T *Appl. Phys. Lett.* **60** 698 (1992)
- Kawarada H et al. *J. Appl. Phys.* **81** 3490 (1997)
- Suzuki T, Argoitia A *Phys. Status Solidi A* **154** 239 (1996)
- Wolter S D et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 1251 (1993)
- Jia C L, Urban K, Jiang X *Phys. Rev. B* **52** 5164 (1995)
- Jiang X, Jia C L *Appl. Phys. Lett.* **67** 1197 (1995)
- Jiang X, Klages C P *Phys. Status Solidi A* **154** 175 (1996)
- Sato Y et al. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **342** 225 (1993)
- Zhu W, Yang P C, Glass J T *Appl. Phys. Lett.* **63** 1640 (1993)
- Yang P C et al. *J. Mater. Res.* **13** 1120 (1998)
- Hartsell M L, Plano L S *J. Mater. Res.* **9** 921 (1994)
- Ohtsuka K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1702 (1996)
- Ohtsuka K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 1214 (1997)
- Schreck M, Roll H, Stritzker B *Appl. Phys. Lett.* **74** 650 (1999)
- Tsubota T et al. *Diamond Relat. Mater.* **9** 1380 (2000)
- Kono S et al. *New Diamond Front. Carbon Technol.* **15** 363 (2005)
- Golding B, Bednarski-Meinke C, Dai Z *Diamond Relat. Mater.* **13** 545 (2004)
- Gsell S et al. *Diamond Relat. Mater.* **16** 665 (2007)
- Brescia R et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 1045 (2008)
- Schreck M et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 192 (2001)
- van der Drift A *Philips Res. Rep.* **22** 267 (1967)
- Jiang X, Jia C L *Appl. Phys. Lett.* **69** 3902 (1996)
- Dai Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3847 (2003)

104. Gsell S et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 4541 (2004)
105. Fischer M et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 1035 (2008)
106. Kohn E et al. *New Diamond Front. Carbon Technol.* **11** 81 (2001)
107. Ertl S et al. *Diamond Relat. Mater.* **9** 970 (2000)
108. Achard J et al. *Diamond Relat. Mater.* **11** 423 (2002)
109. Kawarada H et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 1878 (1998)
110. Yamada T, Maede J, Sawabe A *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 902 (1999)
111. Kusakabe K et al. *Diamond Relat. Mater.* **12** 1396 (2003)
112. Stoner B R et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 2347 (1993)
113. Stolz A et al. *Diamond Relat. Mater.* **15** 807 (2006)
114. Geis M W *Diamond Relat. Mater.* **1** 684 (1992)
115. Janssen G, Giling L J *Diamond Relat. Mater.* **4** 1025 (1995)
116. Findeling-Dufour C, Gicquel A *Thin Solid Films* **308–309** 178 (1997)
117. Findeling-Dufour C, Gicquel A, Chiron R *Diamond Relat. Mater.* **7** 986 (1998)
118. Bauer T et al. *Diamond Relat. Mater.* **14** 266 (2005)
119. Frauenheim T et al. *Diamond Relat. Mater.* **7** 348 (1998)
120. Geis M W et al. *Appl. Phys. Lett.* **58** 2485 (1991)
121. Geis M W et al. *Diamond Relat. Mater.* **4** 76 (1994)
122. Meguro K et al. *New Diamond Front. Carbon Technol.* **12** 125 (2002)
123. Kobashi K et al. *Diamond Relat. Mater.* **12** 233 (2003)
124. Parikh N R et al. *Appl. Phys. Lett.* **61** 3124 (1992)
125. Wang C F et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 730 (2007)
126. Yamada H et al. *Diamond Relat. Mater.* **24** 29 (2012)
127. Yamada H et al. *Diamond Relat. Mater.* **33** 27 (2013)
128. Mokuno Y et al. *Diamond Relat. Mater.* **19** 128 (2010)
129. Lu W Z et al. *Key Eng. Mater.* **315–316** 464 (2006)
130. Вихарев А Л и др. *ФТП* **46** 274 (2012); Vikharev A L et al. *Semiconductors* **46** 263 (2012)
131. Pawar M R et al. *Int. J. Microcircuits Electron. Pack* **19** (3) 316 (1996)
132. Vivensang C et al. *Diamond Relat. Mater.* **5** 840 (1996)

Prospects for the synthesis of large single-crystal diamonds

R.A. Khmel'nitskii

*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. +7 (499) 132 69 53
E-mail: roma@lebedev.ru*

The unique properties of diamond have stimulated the study of and search for its applications in many fields, including optics, optoelectronics, electronics, biology and electrochemistry. Whereas chemical vapor deposition allows the growth of polycrystalline diamond plates more than 200 mm in diameter, most current diamond application technologies require large size (25 mm and more) single crystal diamond substrates or films suitable for the photolithography process. This is quite a challenge because the largest diamond crystals currently available are 10 mm or less in size. This review examines three promising approaches to fabricating large-size diamond single crystals: growing large size single crystals, the deposition of heteroepitaxial diamond films on single crystal substrates, and the preparation of composite diamond substrates.

Keywords: single-crystal diamond, chemical vapor deposition, epitaxy

PACS numbers: 68.55.A–, 81.05.ug, **81.10.–h**, 82.33.Ya

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201502b.0143

Bibliography — 132 references

Received 16 April 2014, revised 18 June 2014

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **185** (2) 143–159 (2015)

Physics–Uspekhi **58** (2) (2015)