

СИНТЕЗ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ: ОБОРУДОВАНИЕ, ПЛЕНКИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Ю.Я. Волков, В.Е. Стрельницкий, В.А. Ушаков

Национальный Научный Центр “Харьковский Физико-технический институт”

Поступила в редакцию 23.01.2013

Выполнен краткий обзор развития работ по синтезу алмазных покрытий из плазмы газового разряда в СВЧ устройствах (метод MW CVD – microwave plasma chemical vapor deposition). Рассмотрены существующие СВЧ устройства для алмазного синтеза, а также методы компьютерного моделирования новых устройств и процессов, протекающих в них. Описаны некоторые методы гомоэпитаксиального наращивания монокристаллического алмаза на алмазных подложках. Приведены примеры получения поликристаллических и наноструктурных алмазных пленок на неалмазных подложках методом гетероэпитаксиального роста и рассмотрена зависимость особенностей структуры пленок от состава исходной газовой смеси и условий осаждения в СВЧ реакторах. Рассмотрены примеры получения высокоориентированных поликристаллических алмазных плёнок (HOD – highly oriented diamond), которые по многим свойствам близки к монокристаллу алмаза и показаны области практического применения синтезированных алмазных пленок.

Ключевые слова: алмаз, пленки, CVD синтез, монокристаллический, поликристаллический.

СИНТЕЗ АЛМАЗУ У НВЧ ПЛАЗМІ: ОБЛАДНАННЯ, ПЛІВКИ, ЗАСТОСУВАННЯ

Ю.Я. Волков, В.Є. Стрельницький, В.А. Ушаков

Виконано короткий огляд розвитку робіт з синтезу алмазних покриттів із плазми газового розряду в НВЧ пристроях (метод MW CVD – microwave plasma chemical vapor deposition). Розглянуті існуючі НВЧ пристрої для алмазного синтезу, а також методи комп'ютерного моделювання нових пристроїв і процесів, які відбуваються в них. Описані деякі методи гомоепітаксiального нарощування монокристалічного алмазу на алмазних підкладках. Також наведені приклади отримання полікристалічних і наноструктурних алмазних плівок на неалмазних підкладках методом гетероепітаксiального зростання і розглянуто залежність особливостей структури плівок від складу вихідної газової суміші та умов осадження в НВЧ реакторах. Розглянуто приклади отримання високоорієнтованих полікристалічних алмазних плівок (HOD – highly oriented diamond), які за багатьма властивостями близькі до монокристалів алмазу і показані деякі приклади практичного застосування синтезованих алмазних плівок.

Ключові слова: алмаз, плівки, CVD синтез, монокристалічний, полікристалічний.

SYNTHESIS OF DIAMOND IN MICROWAVE PLASMA: EQUIPMENT, FILMS, APPLICATION

Yu.Ya. Volkov, V.E. Strel'nitskij, V.A. Ushakov

In this paper we present a brief review of advancement in the diamond synthesis by microwave plasma chemical vapor deposition (MW CVD) methods. The most prevalent MW CVD devices for diamond synthesis are described, as well as some of the computational modeling methods of a new devices and interaction between MW fields and plasmas during deposition processes are discussed. One can find here a description of some methods of a single-crystal homoepitaxial diamond growth on the diamond substrates and several examples of a heteroepitaxial MW CVD deposition of a polycrystalline diamond films on a non-diamond substrates. We also examined a number of works dealing with a deposition of highly oriented polycrystalline diamond films (HOD) which shows characteristics close to single-crystal diamond. And in the end we gave a number of examples of the grown diamond films applications in industry and electronics.

Keywords: diamond, films, CVD synthesis, monocrystalline, polycrystalline.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время является актуальной задача получения алмазных пленок, удовлетворяющих по геометрическим и физическим па-

раметрам требованиям твердотельной микроэлектроники. Ввиду наличия у алмаза уникальных электрофизических свойств (см. табл. 1), получение монокристаллических

Таблица 1
Сравнительные характеристики алмаза и кремния существенные для применения в электронике [24]

Свойства	Алмаз	Кремний
Теплопроводность (W/m/K)	2000	139
Ширина запрещенной зоны (eV)	5,5	1,1
Электросопротивление (Ω cm)	$>10^{11}$	10^5
Поле пробоя (V/cm)	10^7	$3 \cdot 10^5$
Подвижность электронов ($\text{cm}^2/\text{V/s}$)	1800	1500
Подвижность дырок ($\text{cm}^2/\text{V/s}$)	1500	500
Скорость насыщения носителей ($\mu\text{m/ns}$)	220	100

или подобных им по свойствам поликристаллических алмазных пленок и пластин в промышленных масштабах приведет к новому качественному уровню микроэлектроники и вычислительной техники. Однако, накопленный опыт получения поликристаллических алмазных пластин и высокая стоимость синтеза алмазных пленок в ведущих научных лабораториях пока не позволяет быстро решить эту задачу.

Сегодня существуют хорошо отработанные методики гомоэпитаксиального роста алмаза на алмазных подложках, но они обладают рядом существенных недостатков. Применяемые для синтеза монокристаллические подложки из природного или синтетического алмаза и отсутствие методов по многократному их использованию приводят к тому, что полученные монокристаллические алмазные пленки имеют слишком высокую стоимость и недостаточные размеры, а это неприемлемо для массового производства.

Сейчас наиболее прогрессивным считается способ синтеза алмаза из газовой фазы на алмазных и неалмазных подложках с применением СВЧ плазменного разряда низкого давления (MW CVD), где в качестве прекурсора используют углеродосодержащие газы или летучие органические соединения, разбавленные водородом и/или другими газами. В данном обзоре будут рассмотрены некоторые СВЧ устройства, используемые для получения алмаза, а также приведены некоторые примеры применения алмазных пленок, описанные в литературе.

СВЧ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА CVD МЕТОДОМ

Несмотря на относительную сложность СВЧ устройств, преимущества данного способа получения алмазных пленок очевидны – это

отсутствие в разряде электродов, которые могут загрязнять исходные газы и осаждаемый материал, высокая стабильность разряда, отсутствие необходимости дополнительного подогрева подложки, простота регулирования температуры подложки путём простого перемещения её в разряде либо изменением СВЧ мощности, относительно высокие скорости осаждения, достигающие десятков микрон в час, высокое качество получаемого материала и возможность получения плёнок различной структуры – от нано- и микро- до монокристаллической. Поэтому, уже в начале 1980-х в литературе начали появляться сообщения об использовании СВЧ энергии для возбуждения разряда в газовых смесях и получении алмазных покрытий. Например, группа исследователей из НИИ Неорганических материалов, Япония [1, 2] создали установку (рис. 1), на которой показали, что рост алмазов возможен на неалмазных подложках в системе с непрерывным протоком исходной газовой смеси возбуждаемой СВЧ разрядом в районе подложки. В качестве материала для подложек использовались кремний, молибден, кварцевое стекло. Используемая ими исходная газовая смесь, считающаяся на сегодняшний день классической, состояла из водорода с добавками 1 ÷ 3% метана. Давление $8 \div 60$ Торр, СВЧ мощность $300 \div 700$ Вт при частоте магнетрона 2.45 ГГц и температуре подложки $800 - 1000$ °С. Авторам данной работы не удалось получить сплошное покрытие; были получены отдельные, усеченные подложкой кристаллы со скоростью роста около 3 мкм/час. При этом впервые была обнаружена зависимость огранки кристаллов от процентного содержания метана и температуры подложки.

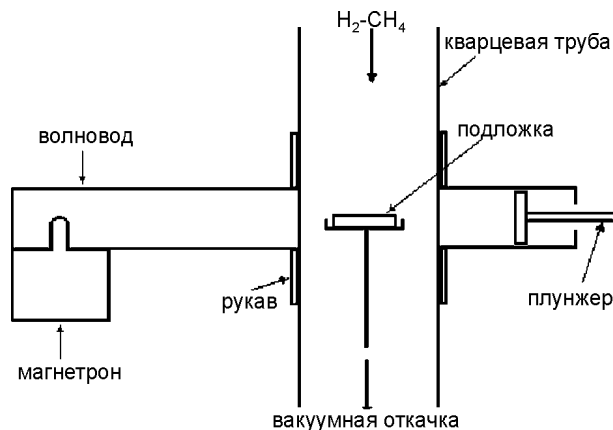


Рис. 1. Схема установки [1, 2].

СВЧ устройства для осаждения алмазных пленок из смеси газов получили дальнейшее развитие и большинство из них имеют стандартную на сегодняшний день компоновку, состоящую обычно из СВЧ генератора (как правило, магнетрон), прямоугольного волновода, резонаторной камеры с устройством связи в виде штыря-антенны либо окна [3, 4], через которые в резонатор поступает СВЧ энергия, системы настройки резонатора на определенную СВЧ моду в виде поршня или плунжера, “реакционной” камеры с подложкодержателем, расположенной внутри резонатора, системы подачи газовой смеси в камеру осаждения, системы откачки, охлаждения и т.д.

На рис. 2 показана установка, использованная учеными из Мичиганского университета, США [5], для проверки программы численного компьютерного моделирования СВЧ резонатора плазменного реактора. Эта установка имеет все элементы, упомянутые выше.

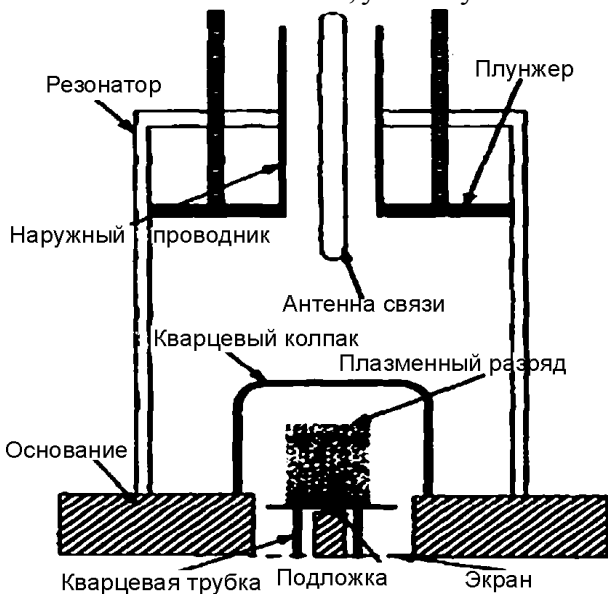


Рис. 2. Схема установки [5].

Резонатор имеет цилиндрическую форму с внутренним диаметром 7 дюймов (17.78 см), в который с помощью коаксиальной антенны вводится СВЧ мощность. Резонансная мода определяется геометрией цилиндрического резонатора, который настраивается скользящим плунжером. Резонатор был настроен на TM_{013} моду с частотой 2.45 ГГц. Коаксиальная вводная антенна и подвижный плунжер настраивались на максимум поглощения мощности плазменной нагрузкой, что определялось минимумом отраженной мощности.

СВЧ разряд возбуждался и поддерживался внутри кварцевого колпака. Объем и температура разряда зависели от вводимой мощности и давления. Подложка и подложкодержатель располагались на вершине кварцевой трубки, которая использовалась для регулировки высоты подложки. На дне резонатора располагался металлический экран для предотвращения распространения СВЧ энергии за пределы резонатора.

Н. Yamada с сотрудниками из Центра Исследования Алмаза института AIST [6], для своих исследований использовали серийную установку AX-5250 5 kW-MPCVD, изготовленную фирмой Seki Technotron Corp., схема которой приведена на рис. 3. Прямоугольный волновод соединен с цилиндрической камерой. В сечении волновода возбуждается TE_{01} мода с частотой 2.45 ГГц. Антенна, расположенная в месте соединения волновода и цилиндрической камеры, трансформирует TE_{01} моду в TM моду в резонаторе. Внутренний диаметр цилиндра – 14 см. В середину цилиндра вставлено кварцевое окно, которое отделяет вакуумную зону (нижняя часть) от зоны атмосферы (верхняя часть). Расстояние между кварцевой пластиной и верхней поверхностью реактивного проводника составляет 12 см. Как мы видим, здесь уже использован не кварцевый колпак, как в [5], а герметичное кварцевое окно, что позволяет использовать всю нижнюю часть резонатора как реакторную камеру. Эта компоновка имеет как свои преимущества, так и недостатки. Преимуществом является то, что размеры подложкодержателя здесь ограничены только стенками резонатора, который сам по себе имеет довольно значительные размеры. Плазменный шар, находящийся обычно непосредственно над подложкой, находится достаточно далеко от стенок резонатора и кварцевого окна, что предотвращает их загрязнение продуктами распада углеродосодержащих газов. Основным недостатком данной схемы – это “перепрыгивание” плазменного разряда на кварцевое окно при увеличении СВЧ мощности выше некоторой пороговой или уменьшении давления, что приводит к разогреву и разрушению окна.

Одной из общих характеристик обычного MWPCVD реактора является то, что в них ис-

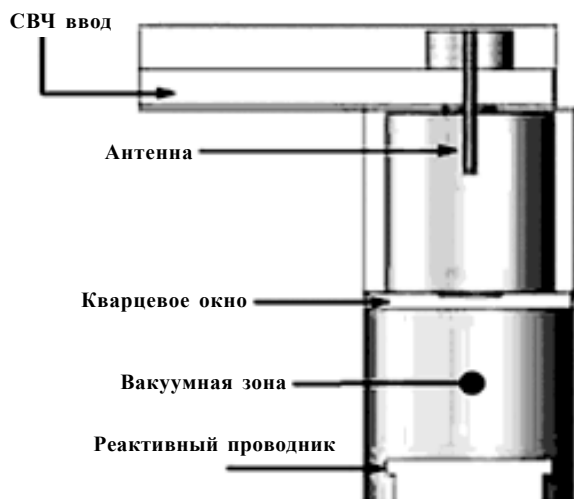
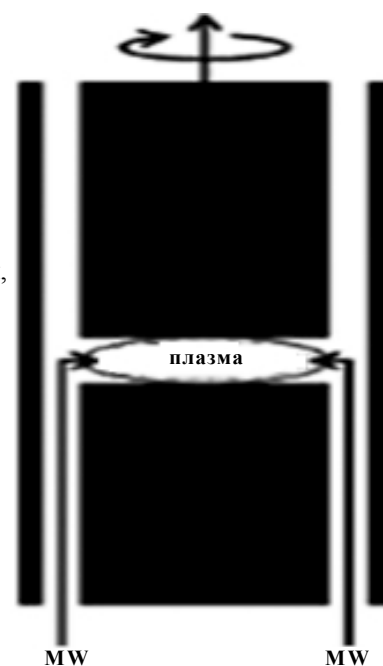


Рис. 3. Сечение MWP CVD устройства, использованного в работе [6], соответствующего установке AX-5250, производимой Seki Technotron Corp.

пользуется объёмно-резонаторный метод передачи СВЧ энергии в область над подложкой. Это ограничивает форму плазменного образования сферой или полусферой. В этом случае наблюдаются большие потери энергии разряда в области далёкой от подложки. Для поддержания высокой плотности энергии на большой площади предпочтительна плоская форма плазменного облака. Поэтому Н. Yamada с сотрудниками [7] предложили концептуальное решение, которое может реализовать плоскую форму плазмы. На рис. 4 представлено такое концептуальное решение, которое характеризуется двумя отличительными чертами: первая – это использование метода коаксиальной передачи и вторая – ограничение вертикального распространения плазмы. Цилиндрический внутренний проводник разъединён в определённом месте, образуя небольшую щель между верхней и нижней секцией внутреннего проводника. ВЧ энергия подаётся по верхнему или нижнему проводнику и, попадая в зазор, возбуждает там плазменный разряд. В этот зазор и помещается подложка.

Преимущества данной конфигурации таковы: в область над подложкой можно передавать волну любой частоты, в то время как в обычном объёмном резонаторе его размеры должны соответствовать длине волны. Вследствие того, что толщина плазмы ограничена стенками, её форма остаётся плоской даже в случае увеличения подаваемой мощ-

Рис. 4. Концепция, предложенная в работе [7].



ности и плазменный разряд загорается даже в случае низкой частоты.

Реализация этой концепции в виде действующей установки показана на рис. 5. Конструкция разработана для 11 (25,4 мм) диаметра подложки. Проводники А и В соответствуют внутренним проводникам на рис. 4. СВЧ волна с частотой 2.45 ГГц подается через нижний зазор по боковой стенке проводника В. Расстояние между нижней поверхностью проводника А и верхней поверхностью подложки составляет около 10 мм. Граница плазмы была эллипсоидальная с соотношением диаметр-высота около 4. Исходная газовая смесь подавалась через центр верхушки антенны и откачивалась сбоку основания (не показано). Температура подложки измерялась через это же отверстие двулучевым пирометром, который располагался над проводником А. Медные проводники А и В внутри охлаждались проточной водой. Температура проводника А измерялась термопарой впрессованной в проводник и составляла 60 °С. Подаваемая СВЧ мощность составляла 4.5 кВт, частота 2.45 ГГц, давление 150 Торр. Газовая смесь имела состав: 89% – водород, 10.7% – метан, 0.3% – азот, температура подложки 1100 °С. Была достигнута средняя скорость осаждения более 55 мкм/час на диаметре подложки один дюйм. Скорость на краю подложки составила около 70 мкм/час и была выше,

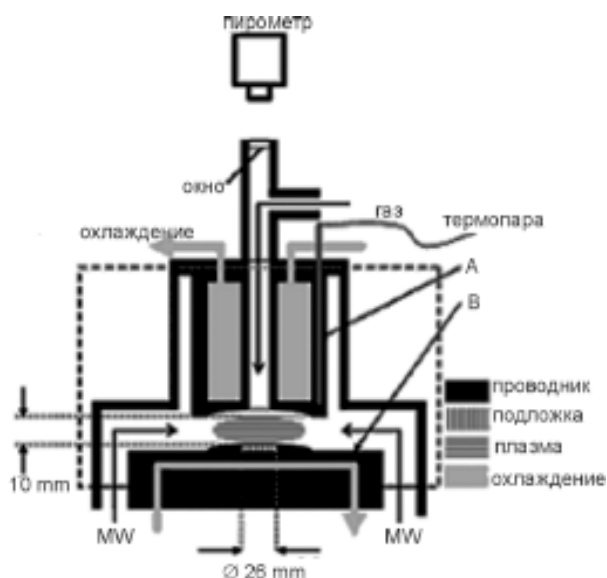


Рис. 5. Устройство, изготовленное на базе концепции работы [7].

чем в центре. Вероятность загрязнения синтезируемого материала очень мала из-за низких (менее 60 °С) температур проводников. После процесса осаждения заметных следов эрозии меди не обнаружено, так же как и осаждения углеродных материалов на нижней поверхности проводника А, обращенной к подложке.

Ещё один способ получения плазмы высокой плотности в форме тонкого однородного диска для синтеза алмазов предложен группой исследователей из Университета Kochi, Япония [8]. Они использовали гибридный разряд (MWP CVD и DC), являющийся сочетанием СВЧ разряда и разряда постоянного тока (рис. 6). Как утверждают авторы, при применении MWP CVD и DC разряда на поверхности подложки вместо обыкновенного плазменного шара (рис. 6а) образовывался тонкий плазменный диск, толщиной 1 мм и диаметром 16 мм (рис. 6б).

Как уже упоминалось выше, цилиндрический резонатор имеет существенный недостаток – это нестабильность положения плазменного шара при увеличении СВЧ мощности или уменьшении давления. При этом разряд может “привязываться” к кварцевому окну или колпаку и выводить их из строя. Для того чтобы исключить это явление, группа исследователей из Института Фраунгофера совместно с сотрудниками из компании AIXTRON

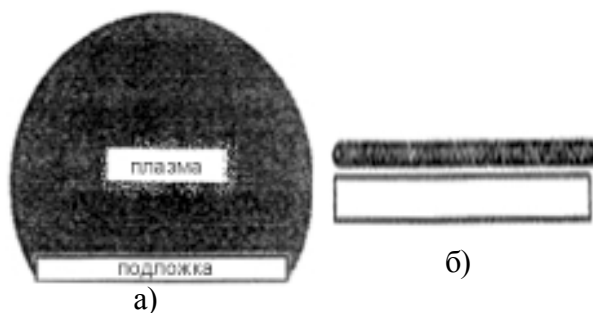


Рис. 6. а) – плазменный шар, б) – плазменный диск [8].

AG, Германия [9, 10] разработали установку по получению алмазных плёнок с резонатором новой не цилиндрической формы (рис. 7). Для разработки геометрии реактора с улучшенной производительностью и стабильностью были просчитаны несколько конфигураций с использованием инструментов моделирования. Одна геометрия оказалась многообещающей – это эллипсоидальный СВЧ плазменный реактор. Концепция взята из эллипсоидальных зеркальных печей, используемых для выращивания кристаллов.

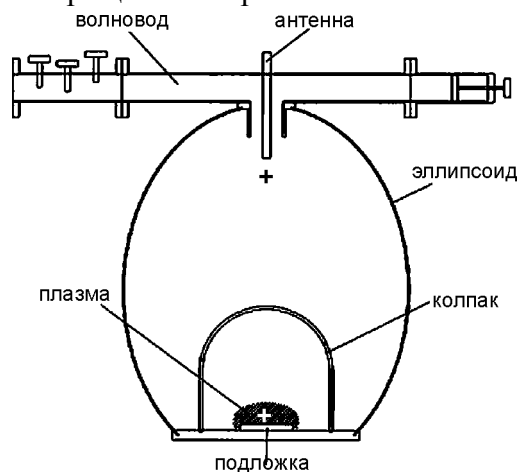


Рис. 7. Эллипсоидальный MWP CVD реактор [9, 10].

Преимущество этого устройства состоит в том, что эллипсоид имеет две точки фокуса. Если установить источник света в одном фокусе, то излучение соберётся в противоположном. Численное компьютерное моделирование показало, что СВЧ поля также имеют два явных максимума в точках фокусов в эллипсоидальном резонаторе. СВЧ подаётся в эллипсоидальный резонатор из прямоугольного волновода посредством антенны. Вакуумная камера, состоящая из колпака и подложкодержателя, включает в себя нижнюю фокальную точку. Размеры и положение подложкодержателя и антенны выбирались очень тща-

тельно, поскольку эти детали реактора возмущают распределение поля идеального эллипсоида.

Первая версия такого реактора работала на частоте 2.45 ГГц с максимальной СВЧ мощностью 6 кВт при давлении 14 кПа (105 Торр). Позиция плазменного облака не зависела от давления и СВЧ мощности. В 2.45 ГГц эллипсоидальном реакторе возможно осаждение алмаза на подложках диаметром 5 и 7.5 см. С целью увеличения площади осаждения была реализована вторая версия реактора, работающего на частоте 915 МГц, путём пропорционального увеличения всех размеров в 2.7 раза, т.е. отношению двух частот. Для сохранения плотности мощности на подложках увеличенной площади, система была оборудована 60 кВт СВЧ генератором. В 915 МГц реакторе возможно одновременное осаждение на несколько подложек, например, на семь подложек диаметром 5 см или одну диаметром до 15 см. Скорость осаждения зависит от условий и составляет $1 \div 15$ мкм/час.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЧ ПЛАЗМЕННЫХ УСТРОЙСТВ И ИМИТАЦИЯ ПРОЦЕССОВ В НИХ

Быстрое развитие вычислительной техники и программного обеспечения за последние два десятилетия подняло работы по проектированию СВЧ устройств на новый качественный уровень. Сейчас большинство исследователей в своей работе по проектированию новых устройств отказались от дорогостоящего экспериментального метода “проб и ошибок” и используют современную вычислительную технику с готовым программным обеспечением или разрабатывают специальные программы под свои конкретные задачи, привлекая к работе математиков и программистов. Мощные компьютеры с помощью современных программ способны быстро обрабатывать гигантские массивы данных, что позволяет вводить в модель проектируемого или исследуемого СВЧ реактора не только его основные размеры и форму, но и учитывать влияние мелких деталей, помещённых в резонатор, например, подложек, зондов, кварцевых окон и колпаков, магнитов и т.д. Современные программы позволяют имитировать

основные процессы, происходящие в реакторной камере во время её работы, например, положение, размер и форму плазменного облака в зависимости от подаваемой мощности, давления в камере, частоты генератора, формы подложкодержателя. Всё это сильно удешевляет и ускоряет процесс создания новой техники для синтеза алмазных плёнок MW CVD методом.

Рассмотрим несколько работ, посвящённых этой теме.

В середине 1990-х группа исследователей из Мичиганского Университета [5] разработала математический аппарат и программу для разработки численной модели резонаторного СВЧ плазменного реактора, показанного на рис. 2, который использовался для получения тонких алмазных плёнок. Для вычисления электромагнитных полей и их взаимодействия с плазмой внутри реактора использовался метод конечной разности временного интервала (FDTD) и модель плазмы как жидкости при решении уравнений Максвелла. Численная модель, представленная в этой работе, позволила вычислить профиль поглощения мощности в СВЧ разрядах и взаимодействие между СВЧ полями и плазменным облаком, что дало возможность проанализировать конструкцию реактора с целью её улучшения.

Очень показательна, в этом отношении, деятельность группы из Института Фраунгофера, Германия. Двигаясь последовательно от разработки простейшей модели MW CVD реактора с цилиндрическим резонатором [11], они за несколько лет разработали математический аппарат и программу, позволяющую рассчитать резонаторы любой формы и сложности, что привело их к успешной идее эллипсоидального реактора (рис. 7), описанного в предыдущем разделе [9, 10]. Некоторые итоги их моделирования показаны на рис. 8 и 9.

Дальнейшее развитие моделирования можно увидеть в работе, выполненной группой учёных из университета г. Ульма, Германия [12], которые использовали программы, отображающие уже 3D графику процессов в резонаторах.

В этой работе аналитический метод моделирования электромагнитных полей (ЕМ) для СВЧ плазменных реакторов, основанный на

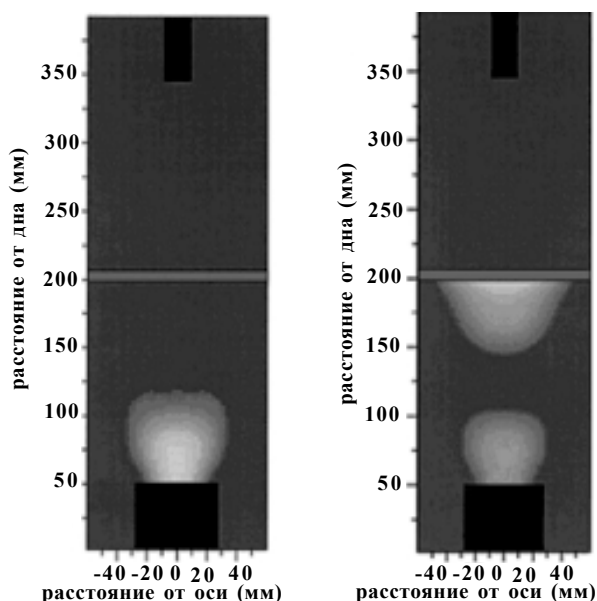


Рис. 8. Модель распределения плотности плазмы в цилиндрическом TM_{01} резонаторе при 2,5 кВт СВЧ (слева) и 5 кВт (справа). На правом рис. виден разряд на кварцевом окне [9, 10].

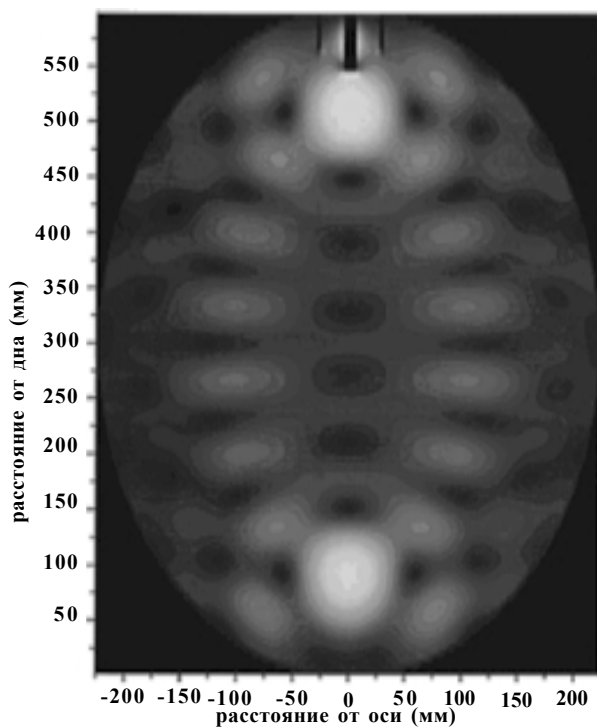


Рис. 9. Распределение электромагнитного поля в эллипсоидальном резонаторе в отсутствие плазменной нагрузки [9, 10].

реверсивной инженерии, был применен к СВЧ плазменному реактору фирмы Roth&Rau, который представлял собой цилиндрическую камеру 250 мм диаметром, расположенную в большей камере (рис. 10). Этот реактор имел СВЧ генератор частотой 2.45 ГГц и мощностью 6 кВт. Связь осуществлялась через кварцевое окно с помощью конуса, располо-



Рис. 10. Эквивалентная модель реактора Roth&Rau [12].

женного над камерой. Нижняя часть камеры заканчивалась подвижной пластиной – подложкодержателем. ЭМ моделирование устройства, в целом, позволило определить внутреннее распределение электрического поля и, в большей степени, воспроизвести поведение устройства как функцию геометрии резонаторной камеры (место поджига разряда и появление плазменных неустойчивостей). Также удалось выделить присутствие паразитных резонансных мод на частотах, близких к частоте генератора (рис. 11). Изменение конструкции СВЧ устройства связи – связывающий конус был заменен круглым волно-

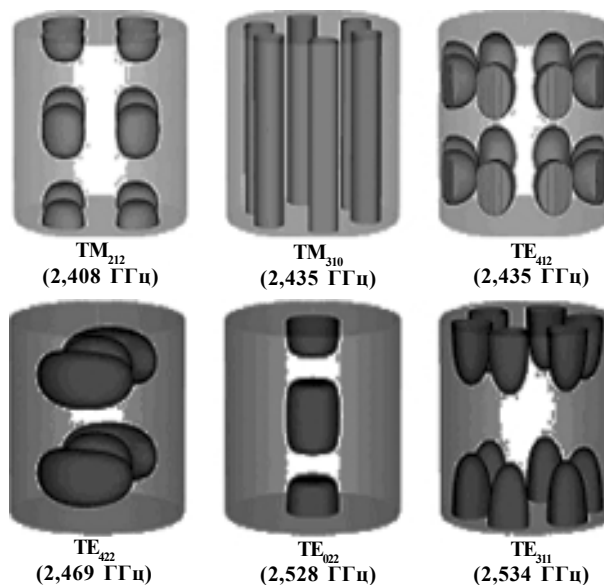


Рис. 11. Изображение структуры электрического поля (3D изо-объемы) различных резонансных мод для цилиндрического резонатора вблизи 2.45 ГГц [12].

водом, возбуждаемым через коаксиальный ввод – это привело объемную топологию СВЧ поля в соответствие с геометрией резонатора (т.е. максимум электрического поля удалось разместить вблизи подложкодержателя (зона осаждения), а минимум вблизи кварцевого окна во избежание появления там плазменного разряда), что способствовало правильному возбуждению резонансной моды (рис. 12). Проведенная оптимизация конструкции устройства связи, основанная на моделировании, позволила увеличить скорость осаждения на порядок по сравнению с предыдущим значением в старом реакторе.

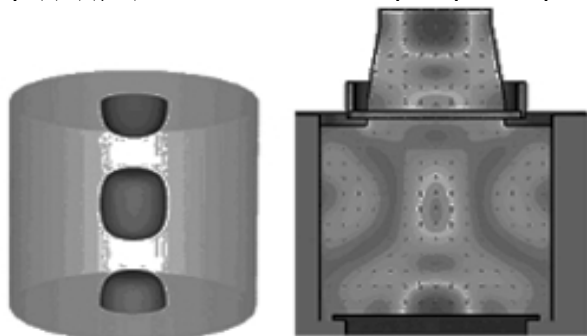


Рис. 12. Структура электрического поля в резонаторе при 2.46 ГГц для TM_{022} моды [12].

Группа японских исследователей из Центра Исследования Алмаза института AIST, упоминавшаяся в предыдущем разделе [6, 7], выполнила численную имитацию СВЧ плазмы для алмазного синтеза, в которой учтена форма и размеры алмазной затравки (подложки). Было показано, что локальное распределение плазмы зависит от формы подложки, в то время как вдали от подложки распределение остаётся неизменным [13]. В дальнейшем на этой модели ими были изучены не только общие распределения физических величин, но также и локальные распределения в непосредственной близости от подложки [14]. На основе данных исследований сделаны выводы, что локальные распределения плотности мощности, температуры поверхности подложки и газового потока вблизи подложки (рис. 13) сильно влияют на форму поверхности осаждаемой алмазной пленки, которую можно контролировать путём использования специальных подложкодержателей [15].

Для моделирования формирования поликристаллической алмазной пленки с преиму-

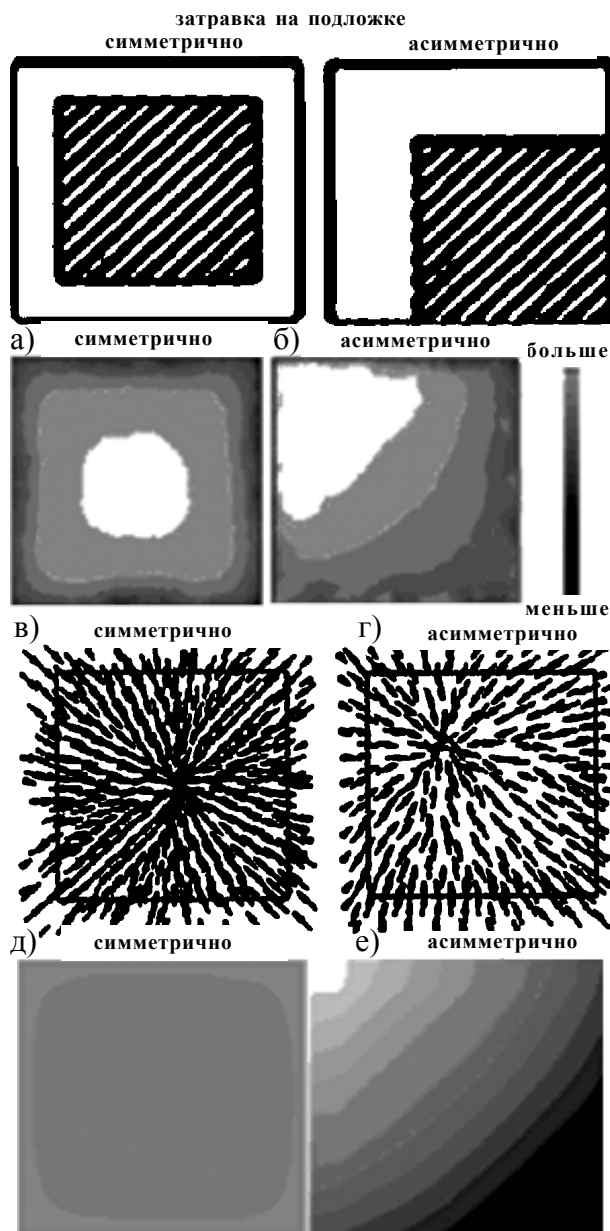


Рис. 13. (а) и (б) – контуры плотности СВЧ мощности над подложкой; (в) и (г) – схема газовых потоков на подложке; (д) и (е) – контуры температуры [14, 15].

ущественной ориентацией поверхности (100) Манкелевич с сотрудниками [16] разработали программу, использующую упрощённый метод Монте-Карло. Модель учитывает адсорбцию, травление/осаждение, построение решётки и поверхностную миграцию атомов углерода и С-Н групп вдоль и поперёк димерных рядов [17]. Величины вероятности реакций взяты из экспериментальных и теоретических литературных данных для стандартных CVD условий алмазного осаждения. Было проведено моделирование эволюции роста различных граней кристаллов алмаза на основе предположения, что мигрирующие

атомы углерода и C-H группы, которые сталкиваются с поверхностными дефектами, встраиваются в растущую поверхность, повторяя структуру нижележащего слоя, либо поверхностного дефекта. При увеличении вероятности образования поверхностных дефектов, количество зёрен увеличивается, в то время как их средний размер уменьшается. Это моделирует морфологию плёнки, которая меняется от алмазной монокристаллической до микро-, нано-, и наконец, ультрананокристаллической (рис. 14).

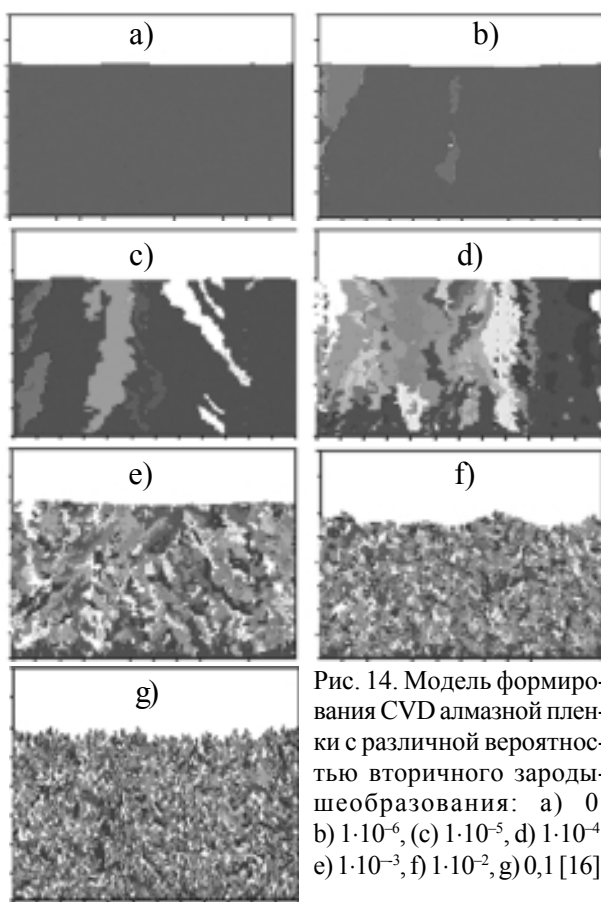


Рис. 14. Модель формирования CVD алмазной плёнки с различной вероятностью вторичного зародышеобразования: а) 0, б) $1 \cdot 10^{-6}$, (с) $1 \cdot 10^{-5}$, д) $1 \cdot 10^{-4}$, е) $1 \cdot 10^{-3}$, ф) $1 \cdot 10^{-2}$, г) 0,1 [16].

Если отключить такие дефекты, которые могут действовать как точки вторичного зарождения, и использовать только случайно засеянные кристаллы, то плёнка растёт в виде столбчатой структуры, подобно той, что наблюдается в гетероэпитаксиальном микрокристаллическом алмазе (рис. 15).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК

Первый удачный эксперимент по синтезу алмаза из газовой фазы был проведен Эверсом в 1958 г. В этом методе углеродосодержащий газ пропускался через затравочные

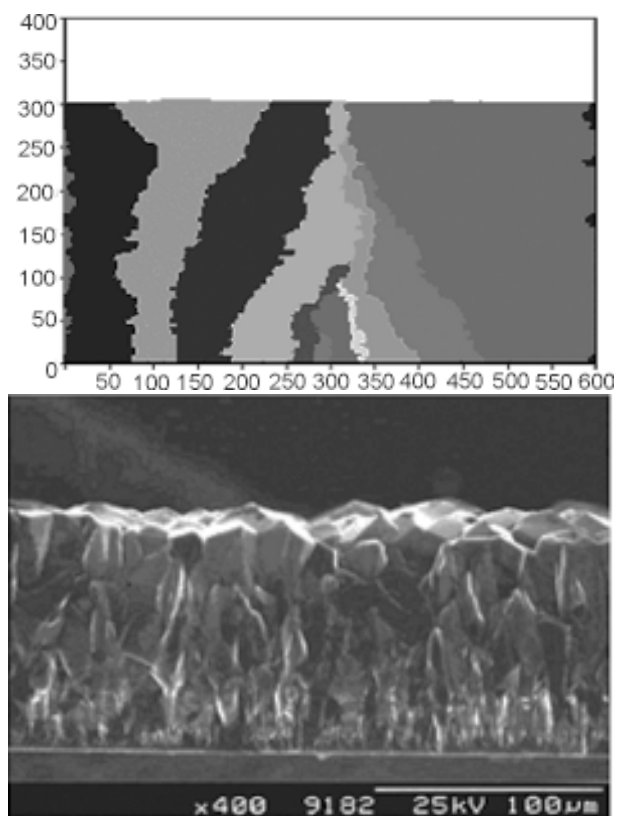
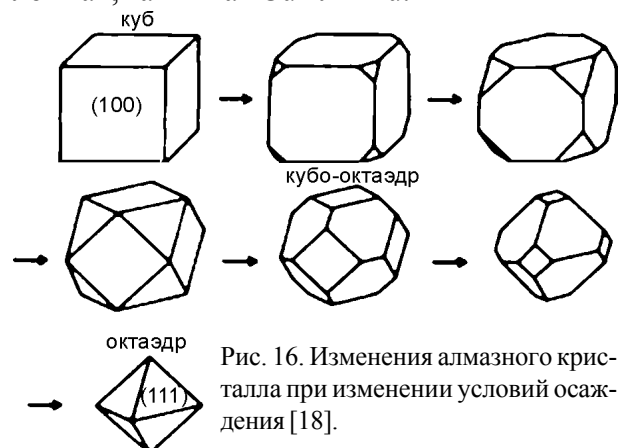


Рис. 15. Модель столбчатого поликристаллического роста на 10 случайных кристаллах засева на неалмазной (100) подложке (слева); SEM фотография сечения микрокристаллической CVD алмазной плёнки выращенной на (100) Si, показывающая столбчатую структуру (справа) [16].

кристаллы (алмазный порошок) при температуре около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении в несколько Торр. На затравочных кристаллах образовывался алмаз до тех пор, пока рост не останавливался осаждением слоя чёрного углерода (графита и *a*-C) который затем стравливался путём нагрева затравочных кристаллов в водороде при температуре около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 50 атм. Для продолжения осаждения алмаза этот процесс повторялся.

Первые сообщения по непрерывному (нециклическому) осаждению поликристаллических покрытий MW CVD методом появились ещё в начале 1980-х от группы Setaka с сотрудниками. Они получили рост отдельных алмазных кристаллов на не алмазных подложках из метан-водородных газовых смесей [1, 2]. Различные методы анализа показали, что свойства CVD алмаза очень близки к беспримесному, типа II-a монокристаллическому алмазу. Это открытие стимулировало широкие исследования в области CVD синтеза алмазов по всему миру, целью которых было

получение алмаза для абразивных покрытий, теплоотводов и высокопроизводительных электронных устройств. Многочисленные последующие исследования в этой области обнаружили ведущую роль метилового радикала CH_3 - и атомарного водорода для алмазного синтеза MW CVD методом, а также влияние температуры подложки и концентрации углеродосодержащего газа на морфологию растущего покрытия. Например, по мере увеличения температуры подложки, характер кристаллизации менялся от правильного октаэдра до куба через переходные кубо-октаэдры, как показано на рис. 16 [18]. Также выяснилось, что плотность зародышеобразования алмаза на карбидообразующих материалах, таких как Si, Mo, W была на ~ 2 порядка выше, чем на не карбидообразующих подложках, таких как Cu или Au.



Механизм формирования алмазов не выяснен до конца, но Setaka предложил концептуальную диаграмму образования алмазов (рис. 17) [18, 19] для СВЧ метода. Здесь метан и водород диссоциируют в плазме образуя химически активные фрагменты, ионы и радикалы, так же как и атомарный водород. Углеродородные частицы случайным образом диффундируют и оседают на подложке. В начальной стадии синтеза, когда подложка не покрыта алмазами, на её поверхности, вследствие многочисленных химических реакций, вызванных водородом, образуются углеродные кластеры. Большинство кластеров имеют термодинамически стабильную графитную и аморфную структуру, но одновременно, благодаря термодинамическим флуктуациям, также образуются метастабильные алмазные структуры. Поскольку скорость травления гра-

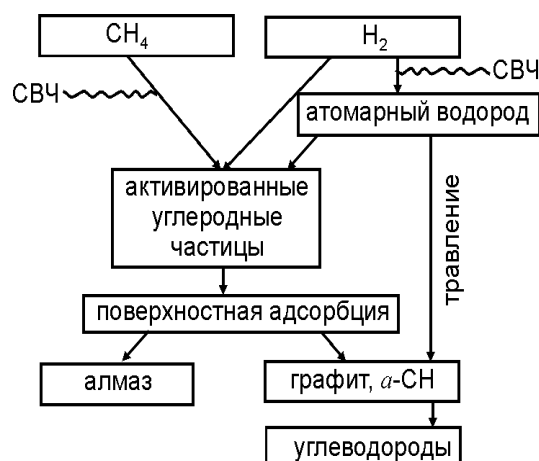


Рис. 17. Механизм формирования MWP CVD алмаза, предложенный N. Setaka [19].

фита атомарным водородом в десятки раз больше, чем алмаза, то графитные кластеры быстро стравливаются с поверхности подложки и, в результате, остаются только алмазные кластеры, которые продолжают рост. Более того, атомарный водород взаимодействует с ненасыщенными sp^1 и sp^2 связями между углеродными атомами в кластерах, преобразует их в тетраэдрические sp^3 связи. Поэтому атомарный водород способствует формированию алмазных кластеров только с sp^3 связями, подавляя все другие формы кластеров, имеющих ненасыщенные связи [18, 19].

На сегодняшний день благодаря теоретическим исследованиям [16, 17, 20] и большому количеству экспериментальных работ в области CVD алмазного синтеза ученые научились управлять кристаллической структурой получаемых плёнок от поликристаллической (PCD), микрокристаллической (MCD) и нанокристаллической (NCD) вплоть до ультрананокристаллической (UNCD), путём изменения условий осаждения и состава газов. Типичные условия осаждения включают в себя использование газовой смеси, содержащей небольшое количество углеводородов (т.е. несколько процентов углеводородов в водороде), вводимые мощности $P \sim 1 \div 2$ кВт, давления порядка $p \sim 100 \div 200$ Торр. Добавка в исходную газовую смесь небольшого количества азота, как уже говорилось, в несколько раз увеличивает скорость осаждения без ущерба кристаллической структуре. В смесях, богатых аргоном, например – $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar} - 1\%/2\%/97\%$, размер зерна уменьшается и до-

стигает размеров порядка нанометров [21, 22]. Такие нанокристаллические (NCD) и ультрананокристаллические (UNCD) алмазные плёнки гораздо более гладкие, чем микрокристаллические. Типичное поликристаллическое покрытие показано на рис. 15, нанокристаллическое – на рис. 18 [16].

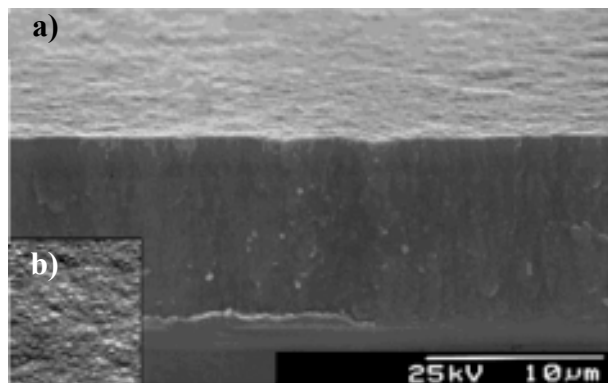


Рис. 18. SEM изображение нанокристаллической алмазной пленки на Si(100) подложке. а) – сечение, б) – поверхность [16].

Для увеличения площади получаемых алмазных плёнок используют частоту не 2.45 ГГц, а 915 МГц, что позволяет увеличить диаметр подложки до 15 см [10, 22] и получать свободные толстые поликристаллические алмазные пластины (рис. 19).

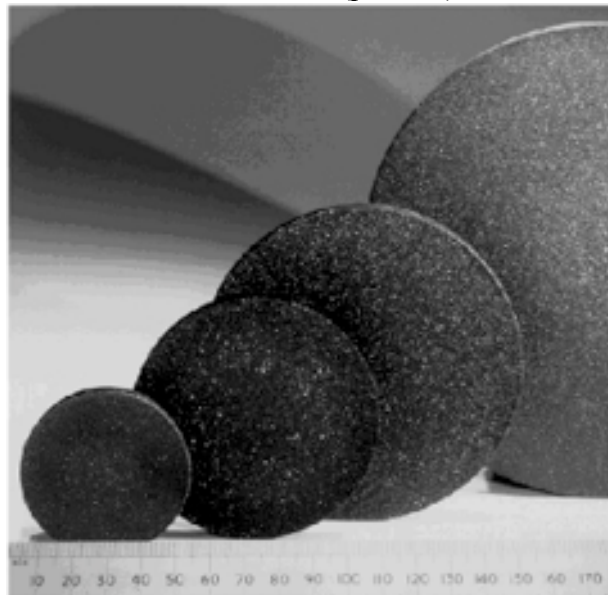


Рис. 19. Необработанные алмазные диски 5; 7.5; 10 и 15 см.

Как уже упоминалось выше, для наилучшей работы электронных устройств требуется монокристалл алмаза, однако стоимость крупных кристаллов алмаза непомерно высока. Экономической альтернативой монокристаллам может быть поликристаллическая

CVD алмазная плёнка. К сожалению, границы случайно ориентированных зёрен в поликристаллических алмазных плёнках действуют как транспортные барьеры и пути утечек, что значительно снижает теплопроводность. Всё это делает электронные приборы на поликристаллических плёнках хуже качеством, чем изготовленные на монокристаллическом материале. Однако разработаны методы получения высокоориентированных алмазных плёнок (high oriented diamond – HOD), которые демонстрируют свойства, близкие к монокристаллическим в боковом направлении роста. Такие плёнки можно вырастить на монокристаллической Si подложке, применив BEN (bias enhanced nucleation – зарождение с подачей постоянного электрического смещения) процесс в фазе зародышеобразования. При этом на подложке получают до 50% одинаково ориентированных зародышей с ориентацией плоскости (100) параллельно подложке и плотностью до 10^{10} см^{-2} , которые в процессе синтеза, срастаясь подавляют кристаллы, растущие под иными углами. В результате, получается плёнка большой площади с гладкой ростовой поверхностью из сросшихся одинаково ориентированных кристаллов со свойствами, близкими к свойствам монокристалла (рис. 20) [3, 23, 24]. Еще одной альтернативой монокристаллическому алмазу могут служить так называемые спонтанно сросшиеся алмазные пленки (spontaneously coalesced diamond films), которые можно вырастить методом CVD на доменах Pt фольги, монокристаллах Pt (111) и монокристаллических Pt (111) плёнках, выращенных на ти-

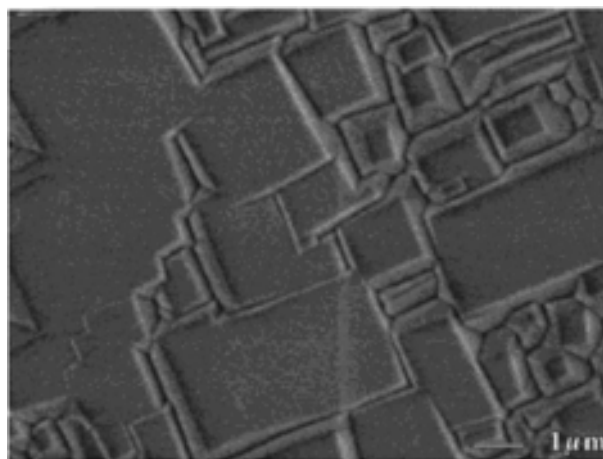


Рис. 20. Поверхностная морфология HOD пленки полученной с применением BEN технологии [24].

танате стронция (111) [23]. Эти пленки благодаря их структуре легко легируются бором, а их поверхность содержит только $10^8/\text{см}^2$ винтовых дислокаций, что, по мнению авторов, уже пригодно для применения в электронике.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Как уже упоминалось выше, электронные устройства, изготовленные на алмазных подложках, обладают уникальными свойствами. Поэтому производство свободных монокристаллических алмазных пленок и пластин приемлемых размеров наиболее прогрессивным MWP CVD методом является сейчас наиболее актуальной задачей для исследователей. На сегодняшний день монокристаллические пленки, пластины и монокристаллы алмаза этим методом удалось получить **исключительно** на монокристаллических алмазных подложках из природного или синтетического алмаза, на которых возможен гомоэпитаксиальный рост. Сообщения о синтезе монокристаллической пленки или пластины на не алмазной подложке авторам данного обзора неизвестны. Поскольку алмазы как природные, так и синтетические имеют высокую стоимость и, как правило, небольшие размеры, то размер подложек для алмазного синтеза ограничивается характерными размерами 3×3, 5×5, максимум 10×10 мм.

Из множества работ разных авторов, посвященных этой теме, можно выделить общие цели и общие проблемы. Одной из основных целей большинства таких работ является получение монокристаллической алмазной пленки или пластины максимально возможных размеров с наименьшим количеством дефектов и с наибольшей возможной скоростью осаждения без снижения качества.

Как отмечено, многими исследователями, гомоэпитаксиальный рост алмаза на алмазных подложках идет, в основном, ступенчато и в направлении перпендикулярном поверхности подложки. При этом по периметру на кромке синтезируемой пленки наблюдается хаотический поликристаллический рост кристаллов во всех направлениях. Для получения из такой пленки или пластины изделия, пригодного для дальнейшего применения в ка-

честве подложки для электроники, образец отделяют от подложки различными способами. Поликристаллическую периферийную часть полученного образца обрезают и, таким образом, получают пластину площадью, не превышающей площади исходной алмазной затравки. В работе [23] для увеличения площади синтезируемой монокристалльной пластины предлагается сложить несколько подогнанных к друг другу монокристаллических подложек, например 4×4 шт, и осаждать на них алмазное покрытие до зарастания зазоров. Авторами [25] для увеличения площади образца предлагается после обрезки его по периметру и шлифовки повернуть образец на 90° и доращивать в реакторе каждую из сторон. Такая идея заслуживает внимания, но насколько такой способ приемлем для массового производства – неизвестно.

Одна из проблем, которая до сих пор не решена радикально – это отделение алмазного покрытия от алмазной подложки с наименьшими потерями для обоих. Обычно это делают с помощью механической прецизионной резки алмазным диском или более прогрессивным методом – лазерной резкой [26]. Интересный способ был предложен в работе [27]. Алмазная подложка перед установкой в MW CVD реактор подвергалась ионной имплантации ионным пучком O^+ с энергией 3.7 МэВ, который проходил без взаимодействия с верхними слоями подложки и разрушал более нижние слои на расстоянии более 1 мкм от поверхности алмаза, оставляя исходную поверхность образца практически нетронутой. После этого проводилось гомоэпитаксиальное алмазное осаждение с последующим отжигом при 600°C в кислороде при 1 атм в течение 5 ÷ 6 часов для отделения пленки от подложки. После полировки эту подложку можно использовать многократно.

При гомоэпитаксиальном алмазном осаждении многие исследователи [26, 28, 29, 30, 31] столкнулись с проблемой роста “бугорков” на поверхности осаждаемой пленки (рис. 21).

Бугорки представляют собой пирамидальные выступы, имеющие угол наклона граней в несколько градусов, которые образуются на шлифованных параллельно кристаллическим плоскостям подложках. На их вершинах на-

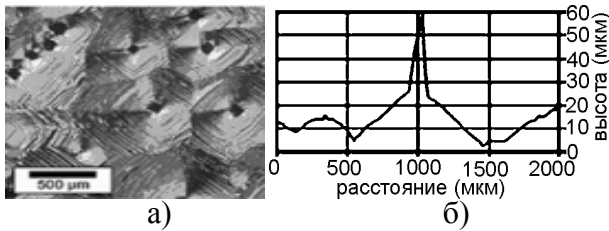


Рис. 21. а) – Поверхность 100 мкм покрытия на (001) ориентированной Ib подложке. б) – профиль поверхности [28].

ходятся не эпитаксиальные кристаллиты. Авторы [28] предположили, что не эпитаксиальные частицы могут образовываться в местах подложки с пониженным энергетическим барьером, например, дефекты поверхности и выходы дислокаций. Скорости роста этих не эпитаксиальных частиц выше, чем скорость вертикального роста основного гомоэпитаксиального материала. Поэтому они работают как непрерывный источник новых плоскостей, которые, расширяясь, образуют наблюдаемый угол наклона пирамидок. Для борьбы с этим явлением используют различные методы.

С целью подавления роста бугорков в работе [28] предварительно шлифовали верхнюю поверхность алмазной подложки с углом $3 \div 8^\circ$ относительно [100]. В результате после осаждения получалась атомарно-гладкая ростовая поверхность. Такую же гладкую поверхность роста получали в работе [32] в экспериментах по осаждению покрытий на кристаллы алмаза, шлифованные под различными ($2^\circ \div 5^\circ$) углами к $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ кристаллографическим направлениям.

Другой способ подавления бугоркового роста был предложен Т. Тегэји с сотрудниками [29, 30]. Харрис и Гудвин [33], а позднее Тамура и др. [34] предложили теорию желобкового механизма, который объясняет формирование атомарно гладкой алмазной поверхности через предпочтительный рост на ступенчатых участках. Механизм роста по этой теории объясняется ими, во-первых, большим числом свободных связей на кромках ступеней по сравнению с плоскостью террас из-за быстрой водородной десорбции и, во-вторых, лёгким объединением абсорбированных углеродных частиц в алмазный кристалл на кромках ступеней, а не на террасах из-за большой силы отталкивания между частица-

ми и ближайшим водородом. Учитывая этот механизм роста, увеличение температуры подложки увеличивает скорость реакции на ступенях, что увеличивает скорость осаждения. Одновременно концентрация углеродных частиц уменьшается над поверхностью образца потому, что углеродные радикалы быстро расходуются для реакций на кромках ступеней, что, в результате, подавляет рост островков. Поэтому для подавления островкового роста и улучшения качества кристаллизации при высоких скоростях осаждения и, соответственно, концентрациях метана авторами [29, 30] применялась температура подложки больше 1000°C . Дополнительно к этому, перед осаждением подложка полировалась и подвергалась травлению в кислородной плазме, что ещё более способствовало получению гладкой ростовой поверхности.

Эффективность предварительной подготовки подложки (очистка в кипящей сульфохромной кислоте с последующим травлением в смеси HCl/HNO_3 для удаления всех включений с последующим травлением подложки в O_2/H_2 плазме в MW CVD реакторе) и достаточно высокой температуры подложки при осаждении с высокой скоростью $\sim 5 - 6$ мкм/час показана в работе [31]. Совместно с предварительной подготовкой, применение большой СВЧ мощности (3.2 кВт) при осаждении позволило увеличить концентрацию метана и вырастить монокристаллическое покрытие толщиной 520 мкм при скорости ~ 6 мкм/час с гладкой поверхностью и очень низкой концентрацией дефектов. Добавление малого количества азота в общую газовую смесь позволило увеличить скорость осаждения до 33 мкм/час, но это, как опасаются авторы, могло привести к деградации электронных свойств получаемых образцов.

Типичный способ получения высококачественных свободных алмазных плёнок пошагово описан в работе [26], который здесь приводится более подробно. Для плазменного осаждения использовалась установка ASTeX с 5 кВт MWP CVD (PDS 17). Подложками служили синтетические алмазные пластинки размером $2.5 \times 2.5 \times 0.5$ мм³, полученные с использованием статических высоких давлений и температур в области фазовой ста-

бильности алмаза (НРПТ) типа Ib с углами отклонения поверхности от (100) плоскости менее 1° . Для того чтобы подавить вторичное зарождение и сделать поверхность подложки с малой плотностью дефектов, применялась разработанная авторами процедура предварительной подготовки. Вначале подложки подвергались химическому травлению в кислотном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ (250°C , 30 мин) для устранения поверхностных загрязнений, после чего промывались ультра чистой водой. Перед осаждением выполнялось плазменное травление подложек в MWP CVD реакторе течение 90 мин в 4% смеси O_2/H_2 . После травления подложка не извлекалась из камеры. Перед осаждением камера откачивалась турбомолекулярным насосом до $2 \cdot 10^{-7}$ Торр. Типичные условия осаждения были: давление 180 Торр, мощность 600 Вт, температура $700 - 800^\circ\text{C}$. Газовая смесь $\text{CH}_4/\text{H}_2 - 6 \div 15\%$ поступала со скоростью 500 стандартных кубических сантиметра в минуту (sccm). За 160 час получали 400 мкм плёнку, которую затем отделяли от подложки лазерным резанием. Специально разработанный молибденовый подложкодержатель позволял избегать краевых эффектов (т.е. алмаз выступал над краем подложкодержателя). Авторы считают, что присутствие нежелательных кристаллитов можно избежать, если скорость их роста ниже, чем всего слоя в целом. Поэтому они выбрали низкую температуру подложки – менее 800°C , и высокую концентрацию метана – 7% для получения наиболее высокой скорости роста в направлении (100). При температуре подложки 800°C и 7% метана не наблюдалось никакой катодо-люминисценции, свидетельствующей о наличии дефектов структуры или признаков не эпитаксиального роста и пирамидальных бугорков; наблюдались только хорошо выраженные круглые бугорки, размеры и количество которых уменьшалось с понижением температуры подложки. Снижение температуры подложки до 700°C подавляло рост круглых бугорков. Это несколько расходится с приёмами, предложенными другими исследователями [29, 30, 31], где для подавления бугоркового роста, наоборот, использовалось повышение температуры подложки. Тем не

менее, авторы этой работы [26] получили 450 мкм плёнки с величиной средней шероховатости Rms, измеренной с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) для поверхности 5×5 мкм², от 0,5 до 1 нм по всей поверхности образцов. Из своих экспериментов они сделали вывод, что комбинация высокой концентрации метана, высокого давления и относительно низкой температуры подложки совместно с её предварительной подготовкой приводят к получению плёнок практически свободных от бугорков или не эпитаксиальных частиц на поверхности.

Интересный результат был получен группой исследователей из Японии [25]. Ими выращен монокристаллический алмаз высотой 10 мм на синтетической НРПТ $5 \times 5 \times 0.7$ мм затравке путем 24 кратного повторения процесса со средней скоростью 68 мкм/час. Высокая скорость осаждения достигнута за счёт малой добавки азота в традиционную водородно-метановую газовую смесь. Для выращивания “суперкристалла” был разработан специальный подложкодержатель (рис. 22). Покрытия, выращенные на этом держателе, показали ровную поверхность и отсутствие роста на кромках. По мере уменьшения d в ходе процесса, кривизна растущей поверхности становится меньше и в конечном итоге при $d = 0$ можно получить практически плоскую поверхность. Вследствие того, что температура пальца из молибдена ниже температуры подложки, края подложки охлаждаются за счёт теплопроводности и, в результате, синтез

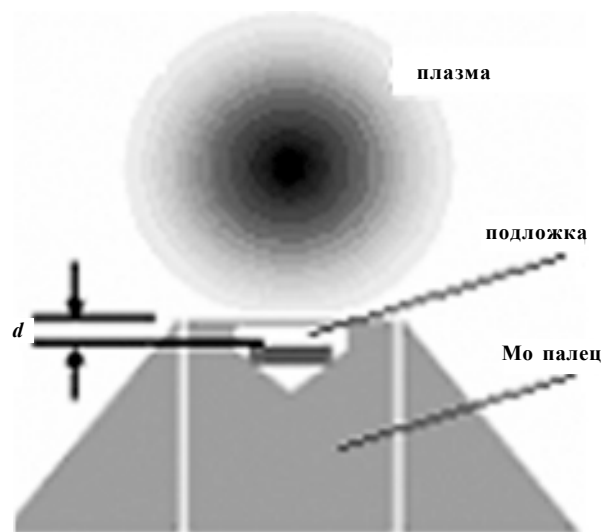


Рис. 22. Схематическое изображение подложкодержателя [25].

в этом месте подавляется. Процесс повторения при выращивании крупного алмаза неизбежен, поскольку увеличение толщины поликристаллов на самом подложкодержателе приводит к перегреву и отслаиванию алмаза. Для устранения этого явления необходимо прерывать процесс осаждения через определённый промежуток времени и чистить подложкодержатель. По мере роста алмаза глубину отверстия в держателе увеличивали. С целью поддержания ровной поверхности процесс осаждения прерывался до того, как d достигало 0. Температура была 1130 °С, давление 24 кПа, напуск азота 0.6 сссм в дополнение к 500 сссм для H_2 и 60 сссм для CH_4 . В результате, как показано на рис. 23, после 24 циклов был успешно выращен большой CVD алмаз, толщиной 1 см и весом 4.65 карат на затравке $5 \times 5 \times 0.7$ мм³.

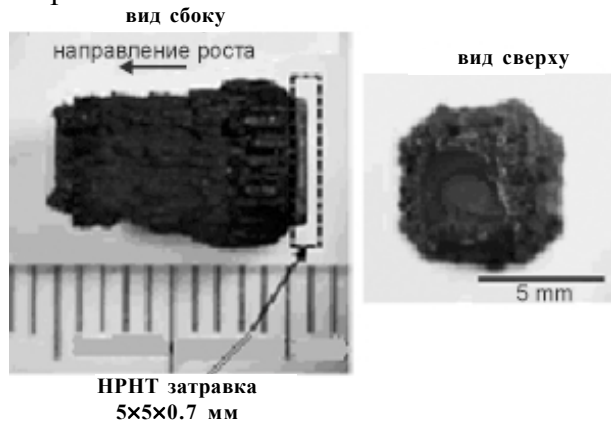


Рис. 23. Синтезированный 4.65 каратный монокристалл алмаза высотой 10мм [25].

В этой же работе предложен метод 3-х мерного увеличения уже выращенного кристалла. Для этого применен тот же циклический метод доращивания на боковой $\{100\}$ поверхности. Сначала готовился кристалл, выращенный на $3 \times 3 \times 0,5$ мм затравке (рис. 24а). Он обрезался и шлифовался до кубической формы с 6 $\{100\}$ поверхностями (рис. 24б). После подготовки, алмаз был успешно дорощен на одной боковой $\{100\}$ поверхности с помощью 3-х циклов в тех же условиях (рис. 24в). Если применить этот способ многократно для нескольких $\{100\}$ боковых поверхностей то, как утверждают авторы, дальнейшее 3-х мерное увеличение кристаллов вполне возможно.

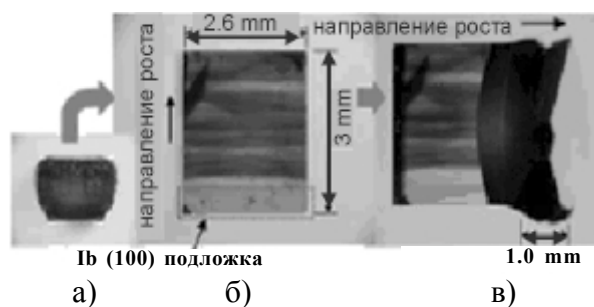


Рис. 24. Увеличение бокового размера синтетического алмаза на $\{100\}$ боковой грани. а) – кристалл, полученный на $3 \times 3 \times 0,5$ мм затравке. б) – обрезанный и отполированный алмаз с шестью $\{100\}$ плоскостями. в) – алмаз, выращенный на боковой $\{100\}$ грани.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ПОЛУЧЕННОГО CVD МЕТОДОМ

В этом разделе приводятся несколько примеров электронных устройств, изготовленных на базе моно- и поликристаллических синтетических алмазных пленок.

Полевые эмиттеры. На рис. 25 приведена фотография, выполненная на сканирующем электронном микроскопе, игольчатого алмазного эмиттера, полученного методом шаблонного травления плазмой. Как известно, алмаз имеет отрицательное электронное сродство (NEA). В NEA материалах возбуждённый электрон, перешедший в зону проводимости, спонтанно эмитируется в вакуум, поскольку его состояние в вакууме более стабильно. Поэтому алмазные полевые игольчатые эмиттеры можно использовать, например, в качестве панелей для плоских дисп-

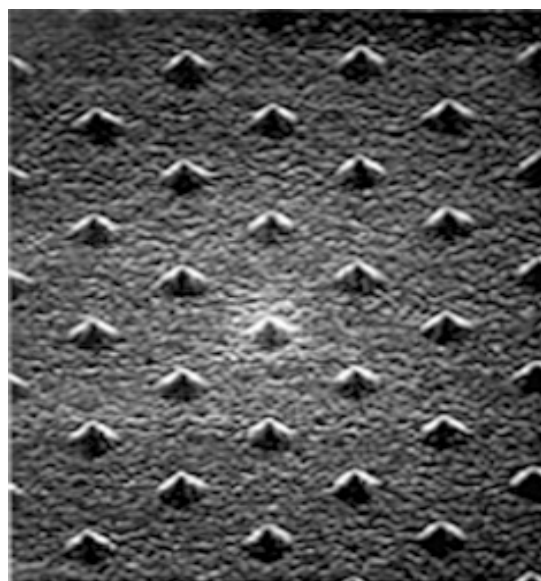


Рис. 25. Фрагмент алмазного полевого эмиттера [23].

леев. Наиболее важным на данном этапе – это найти способ “впрыскивания” электронов в зону проводимости. Также важно разработать получение игл эмиттеров с наименьшим радиусом закругления острия, поскольку, чем острее пик, тем лучше эмиссия электронов.

Газовые сенсоры. Для регистрации легируемых газов для полупроводников, таких как PH_3 и AsH_3 в промышленности используют системы электролитического типа. Ожидается, что размеры и стоимость монтажа сенсоров будут сильно уменьшены, если они будут заменены твердотельными устройствами. Сейчас удалось создать поликристаллическую алмазную плёнку для газовых сенсоров, которая имеет очень высокую чувствительность [23]. Избирательность по алкоголям и водороду была достаточно высокой благодаря предварительной специальной (не уточняется) обработке (активации) поверхности плёнки. По утверждению авторов механизм чувствительности до сих пор неизвестен и для увеличения чувствительности и избирательности им необходимы дальнейшие исследования.

Химический электрод. Как недавно обнаружено, легированная бором полупроводниковая алмазная пленка, а также сильно легированная бором вырожденная “металлическая” алмазная плёнка имеют ряд уникальных характеристик, позволяющих использовать их в качестве электродов в электрохимии. Так электроды из проводящей алмазной плёнки отличаются широким окном потенциала в водных и неводных растворах, малым фоновым током и стойкостью в кислотных и спиртовых растворах. В этой области проведены многочисленные исследования с которыми читатель может ознакомиться в [35].

Алмазные детекторы и сенсоры. Алмаз является идеальным кандидатом для детекторов частиц и ультрафиолетовых, рентгеновских гамма-сенсоров, поскольку объединяет ряд уникальных свойств. Он обладает теплопроводностью в 4 раза выше, чем медь, пробивное напряжение 10^{11} В/см, высокую радиационную стойкость и стабилен при температурах свыше 1000°C . По существу, алмазный детектор может быть подвержен вы-

сокоинтенсивному пучку без большого перегрева и радиационного разрушения. Благодаря его высокому электрическому сопротивлению, поперек детектора можно приложить большие электрические поля без сильного увеличения тока утечки. К тому же, простая металл-алмаз-металл (*m-d-m*) структура может использоваться как детекторный элемент вместо обратного *p-n* плоскостного диода, используемого в обычных детекторах на базе Si. Для наилучшей работы такого *m-d-m* устройства требуется монокристалл алмаза, но из-за высокой стоимости для изготовления детекторов его с успехом заменяют на HOD плёнку, имеющую свойства близкие к монокристаллу. Пошаговое изготовление стрипового алмазного детектора частиц подробно описано в работе [24] (рис. 26).

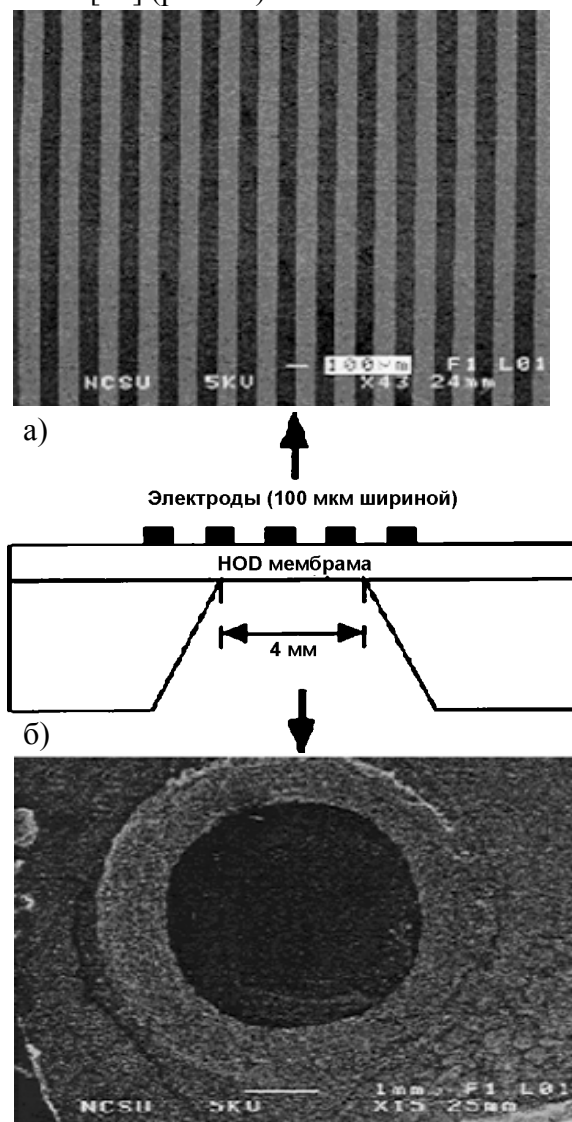


Рис. 26. Стрип-детектор частиц. а) – ленточные контакты сверху HOD мембраны. б) – вид снизу перед осаждением проводящего слоя [24].

Диоды и транзисторы. Диод, состоящий из металлического электрода, нелегированного (внутреннего) алмаза, полупроводникового алмаза и кремниевого или заднего контакта называется MiS диодом. Подобная структура недавно использована для изготовления ультрафиолетового светоиспускающего диода (UV LED).

На рис. 27 представлен новый полевой транзистор (FET – field effect transistor), называемый $p^+ - i - p^+$ [23]. Он изготовлен с применением электронно-лучевой литографии комбинированной с В-ион имплантацией для получения затвора и стока, как показано на рис. 27а, б. Длина затвора всего 0.4 мкм. Уникальность представленного FET состоит в том, что дырки проходят через нелегированный (*i*) алмазный слой под затвором с помощью механизма ограниченного тока объёмного заряда (SCLS – space charge limited current). С помощью рассмотренных выше структуры и использования SCLS механизма решена основная проблема, связанная со стандартными MES-типом (metallized semiconductor) FET. Поэтому авторы надеются, что представленные FETs с SCLS механизмом станут одной из стандартных структур алмазных FETs.

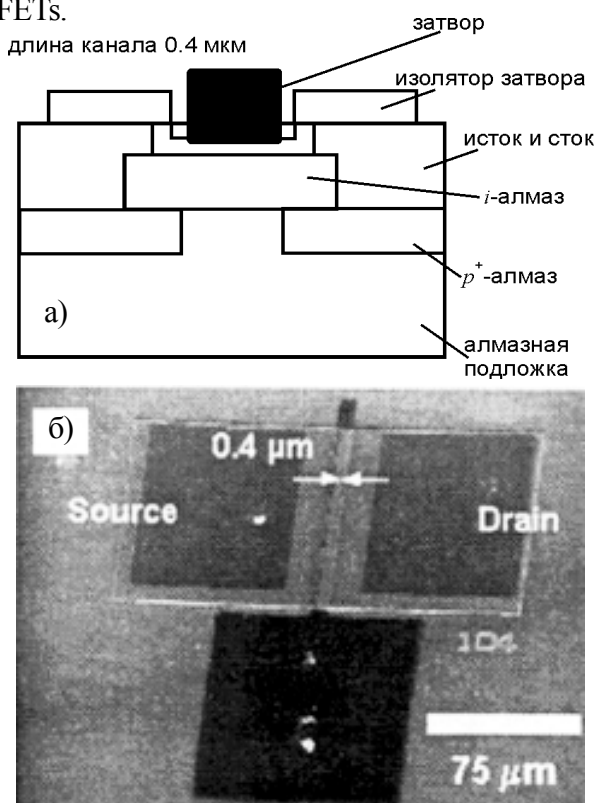


Рис. 27. а) – структура устройства; б) – SEM изображение FET транзистора [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с быстрым развитием различных CVD методов получения синтетического алмаза возникла необходимость выделить один из наиболее эффективных на сегодняшний день методов – СВЧ плазменное осаждение из смеси газов (MW CVD). Из огромного количества работ, посвященных данной теме, авторы выделили такие, которые, по их мнению, наиболее полно отражают состояние дел в данной области науки на сегодняшний день. Для систематизации информации обзор разделен на тематические разделы, относящиеся к основным направлениям развития в данной области: это общее описание конструкций различных СВЧ устройств и особенности их функционирования; современные методы проектирования установок и моделирование процессов в них; методы получения, как монокристаллов алмаза, так и поликристаллических плёнок – этому вопросу отведены два раздела, поскольку эти методы уже выделились в два самостоятельных направления. Отдельной главой даны сведения о некоторых наиболее характерных промышленных применениях синтетического CVD алмаза, поскольку это направление приобретает все большую самостоятельность. Разноплановые исследования во множестве лабораторий по всему миру по проектированию СВЧ устройств, получению моно- и поликристаллических алмазов, применению синтетического CVD алмаза для различных целей лишь в малой степени удалось отразить в данном обзоре. Авторы надеются, что данный обзор даст, по крайней мере, информационную базу и приблизительную картину состояния дел на сегодняшний день для исследователей, работающих в данной области, и будет полезным для дальнейшего развития работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma// Journal of Crystal Growth. – 1983. – Vol. 62. – P. 642-644.
2. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane//J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21. – P. L183.
3. Wolter S.D., Okuzumi F., Prater J.T., Sitar Z.

- AC vs. DC Bias-Enhanced Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon (100)//*J. of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149 (2). – P. G114-G117.
4. Волков Ю.Я., Ушаков В.А., Залесский Д.Ю., Кушнир В.А., Стрельницкий В.Е. Моделирование резонаторной камеры и топологии электрического поля СВЧ реактора для получения алмазных покрытий//*Мат. 5 Міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”* (Харків, Україна). – 2011. – Т. 1. – С. 98-103.
 5. Tan W., Grotjohn T.A. Modeling the Electromagnetic Field and Plasma Discharge in a Microwave Plasma Diamond Deposition Reactor//*Diamond & Related Materials*. – 1995. – Vol. 4. – P. 1145-1154.
 6. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Numerical Analysis of Power Absorption and Gas Pressure Dependence of Microwave Plasma Using a Tractable Plasma Description//*Diamond&Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1395-1399.
 7. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Shikata S. Simulation with an Improved Plasma Model Utilized to Design a New Structure of Microwave Plasma Discharge for Chemical Vapor Deposition of Diamond Crystals//*Diamond&Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 494-497.
 8. Fuji K., Sumimoto T., Hatta A. Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD//*NASA/CP – 2001-210948, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001)*. – 2001. – P. 348.
 9. Fhner M., Wild C., Koidl P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis//*Appl. Phys. Letters*. – 1998. – Vol. 72, No. 10. – P. 1149-1151.
 10. Fhner M., Wild C., Koidl P. Simulation and Development of Optimized Microwave Plasma Reactors for Diamond Deposition//*Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 853-862.
 11. Fhner M., Wild C., Koidl P. Numerical Simulations of Microwave Plasma Reactors for Diamond CVD//*Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 221-226.
 12. Silva F., Bonnin X., Scharpf J. A. Pasquarelli, Microwave Analysis of PACVD Diamond Deposition Reactor Based on Electromagnetic Modeling//*Diamond & Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – P. 397-403.
 13. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Shikata S. Simulation of Microwave Plasmas Concentrated on the Top Surface of a Diamond Substrate with Finite Thickness//*Diamond&Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1383-1388.
 14. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Horino Y., Shikata S. Numerical Analyses of a Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Reactor for Thick Diamond Syntheses//*Diamond&Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1389-1394.
 15. Yamada H., Mokuno Y., Chayahara A., Horino Y., Shikata S. Predominant Physical Quantity Dominating Macroscopic Surface Shape of Diamond Synthesized by Microwave Plasma CVD//*Diamond&Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 576-580.
 16. Mankelevich Yu.A., May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., Richley J.C. Simulations of Polycrystalline CVD Diamond Film Growth Using a Simplified Monte Carlo Model//*Diamond & Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – P. 389-396.
 17. Mankelevich Yu.A., May P.W. New Insights into the Mechanism of CVD Diamond Growth: Single Crystal Diamond in MW PECVD Reactors//*Diamond & Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 1021-1028.
 18. Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T. Synthesis of Diamonds by use of Microwave Plasma Chemical-vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films//*Physical Review B*. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 11.
 19. Setaka N. Hyomen//*Surface (in Japanese)*. – 1984. – Vol. 22. – P. 110.
 20. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma Jie. Plasma-chemical Processes in Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Reactors Operating with C/H/Ar Gas Mixtures//*J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104. – P. 113304.
 21. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G., and Krauss A.R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas//*J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 1981.
 22. King D., Yaran M.K., Schuelke T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Scaling the Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Diamond Deposition Process to 150 – 200 mm Substrates//*Diamond&Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 520-524.
 23. Kobashi K., Yokota Y. R&D of Diamond Films in Kobe Steel//*Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*. – 2001. – P. 24-30.
 24. Han S.K., McClure M.T., Wolden C.A., Vlahovic B., Soldi A., Sitar S. Fabrication and Testing of a Microstrip Particle Detector Based on Highly Oriented Diamond Films//*Diamond&Related Materials*. – 2000. – Vol. 9. – P. 1008-1012.

25. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing Single-crystal Diamond by Repetition of High Rate Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
26. Bogdan G., Neslaýdek M., D’Haen J., Haenen K., D’Olieslaeger M. Freestanding (100) Homoepitaxial CVD Diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 508-512.
27. Tzeng Y., Wei J., Woo J.T., Lanford W. Free-standing Single-crystalline Chemically vapor Deposited Diamond Films//2216 Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 6.
28. Bauer T., Schreck M., Sternschulte H., Stritzker B. High Growth Rate Homoepitaxial Diamond Deposition on Off-axis Substrates//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 266-271.
29. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Ito T. High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown under High-rate Growth Condition //Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1747- 1752.
30. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. High Rate Growth and Electrical/optical Properties of High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
31. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial Deposition of High-quality Thick Diamond Films: Effect of Growth Parameters//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
32. Maida O., Miyatake H., Teraji T., Ito T. Characterization of Substrate Off-angle Effects for High-quality Homoepitaxial CVD Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 435-439.
33. Harris S.J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface//J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 23.
34. Tamura H., Zhou H., Hirano Y., Takami S., Kubo M., Beloskov R., Miyamoto A., Imamura A., Gamo M., Ando T. First-Principle Study on Reactions of Diamond (100) Surfaces with Hydrogen and Methyl Radicals//Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16995.
35. New Diamond&Frontier Carbon Technology. – 1999. – Vol. 9, No. 3, 4.
- Methane//J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21. – P. L183.
3. Wolter S.D., Okuzumi F., Prater J.T., Sitar Z. AC vs. DC Bias-Enhanced Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon (100)//J. of the Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149 (2). – P. G114-G117.
4. Volkov Yu.Ya., Ushakov V.A., Zalesskij D.Yu., Kushnir V.A., Strel’nickij V.E. Modelirovanie rezonatornoj kamery i topologii ‘elektricheskogo polya SVCh reaktora dlya polucheniya almaznyh pokrytij//Mat. 5 Mizhnar. nauk. konf. “Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikrota nanostruktur” (Harkiv, Ukraina). – 2011. – T. 1. – S. 98-103.
5. Tan W., Grotjohn T.A. Modeling the Electromagnetic Field and Plasma Discharge in a Microwave Plasma Diamond Deposition Reactor//Diamond & Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 1145-1154.
6. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Numerical Analysis of Power Absorption and Gas Pressure Dependence of Microwave Plasma Using a Tractable Plasma Description//Diamond&Related Materials. – 2006. - Vol. 15. - P. 1395-1399.
7. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Sikata Si. Simulation with an Improved Plasma Model Utilized to Design a New Structure of Microwave Plasma Discharge for Chemical Vapor Deposition of Diamond Crystals//Diamond&Related Materials.–2008.–Vol. 17. – P. 494-497.
8. Fuji K., Sumimoto T., Hatta A. Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD//NASA/CP – 2001-210948, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001). – 2001. – P. 348.
9. Fhner M., Wild C., Koidl P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis//Appl. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 72, No. 10. – P. 1149-1151.
10. Fhner M., Wild C., Koidl P. Simulation and Development of Optimized Microwave Plasma Reactors for Diamond Deposition//Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 853-862.
11. Fhner M., Wild C., Koidl P. Numerical Simulations of Microwave Plasma Reactors for Diamond CVD// Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 221-226.
12. Silva F., Bonnin X., Scharpf J. A. Pasquarelli, Microwave Analysis of PACVD Diamond Deposition Reactor Based on Electromagnetic Modeling//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 397-403.

LITERATURA

1. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma// Journal of Crystal Growth. – 1983. – Vol. 62. – P. 642-644.
2. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor Deposition of Diamond Particles from

13. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Shikata S. Simulation of Microwave Plasmas Concentrated on the Top Surface of a Diamond Substrate with Finite Thickness//Diamond&Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 1383-1388.
14. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Horino Y., Shikata S. Numerical Analyses of a Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Reactor for Thick Diamond Syntheses//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 1389-1394.
15. Yamada H., Mokuno Y., Chayahara A., Horino Y., Shikata S. Predominant Physical Quantity Dominating Macroscopic Surface Shape of Diamond Synthesized by Microwave Plasma CVD //Diamond&Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 576-580.
16. Mankelevich Yu.A., May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., Richley J.C. Simulations of Polycrystalline CVD Diamond Film Growth Using a Simplified Monte Carlo Model//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 389-396.
17. Mankelevich Yu.A., May P.W. New Insights into the Mechanism of CVD Diamond Growth: Single Crystal Diamond in MW PECVD Reactors//Diamond & Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1021-1028.
18. Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T. Synthesis of Diamonds by use of Microwave Plasma Chemical-vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films//Physical Review B. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 11.
19. Setaka N. Hyomen//Surface (in Japanese). – 1984. – Vol. 22. – P. 110.
20. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma Jie. Plasma-chemical Processes in Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Reactors Operating with C/H/Ar Gas Mixtures//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 113304.
21. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G., and Krauss A.R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas//J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 1981.
22. King D., Yaran M.K., Schuelke T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Scaling the Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Diamond Deposition Process to 150 – 200 mm Substrates //Diamond&Related Materials.–2008.– Vol. 17. – P. 520-524.
23. Kobashi K., Yokota Y. R&D of Diamond Films in Kobe Steel//Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – 2001. – P. 24-30.
24. Han S.K., McClure M.T., Wolden C.A., Vlahovic B., Soldi A., Sitar S. Fabrication and Testing of a Microstrip Particle Detector Based on Highly Oriented Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – P. 1008-1012.
25. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing Single-crystal Diamond by Repetition of High Rate Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
26. Bogdan G., Neslaýdek M., D’Haen J., Haenen K., D’Olieslaeger M. Freestanding (100) Homoepitaxial CVD Diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 508-512.
27. Tzeng Y., Wei J., Woo J.T., Lanford W. Free-standing Single-crystalline Chemically vapor Deposited Diamond Films//2216 Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 6.
28. Bauer T., Schreck M., Sternschulte H., Stritzker B. High Growth Rate Homoepitaxial Diamond Deposition on Off-axis Substrates//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 266-271.
29. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Ito T. High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown under High-rate Growth Condition //Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1747- 1752.
30. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. High Rate Growth and Electrical/optical Properties of High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
31. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial Deposition of High-quality Thick Diamond Films: Effect of Growth Parameters//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
32. Maida O., Miyatake H., Teraji T., Ito T. Characterization of Substrate Off-angle Effects for High-quality Homoepitaxial CVD Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 435-439.
33. Harris S.J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface//J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 23.
34. Tamura H., Zhou H., Hirano Y., Takami S., Kubo M., Beloskov R., Miyamoto A., Imamura A., Gamo M., Ando T. First-Principle Study on Reactions of Diamond (100) Surfaces with Hydrogen and Methyl Radicals//Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16995.
35. New Diamond&Frontier Carbon Technology. – 1999. – Vol. 9, No. 3, 4.