

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
Российской академии наук»
(ИПФ РАН)

На правах рукописи



Богданов Сергей Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК
В ГАЗАХ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОБАВКОЙ ПРИМЕСЕЙ

01.04.08 – физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Вихарев Анатолий Леонтьевич

Нижний Новгород – 2021

Содержание

Введенные обозначения и аббревиатуры.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Плазмохимическое осаждение алмазных плёнок в водород-метановой газовой смеси с малыми добавками примесей. Обзор литературы	20
1.1. Влияние удельного энерговклада в плазму разряда на выращивание алмазных пленок	20
1.2. Плазмохимическое осаждение алмазных пленок в водород - метановой газовой смеси с добавкой азота	24
1.3. Выращивание алмазных пленок в водород-метановой газовой смеси с добавкой бора	31
1.4. Применение монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором, для создания электронных приборов на основе полупроводникового алмаза	35
Глава 2. Описание экспериментальных установок и методов диагностики...	38
2.1. Плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого магнетроном на частоте 2.45 ГГц	38
2.1.1. Методы легирования CVD алмаза	40
2.2. Плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей	41
2.3. Методы диагностики.....	43
2.3.1. Диагностика плазмы СВЧ разряда	43
2.3.2. Исследование характеристик выращенных алмазных плёнок ...	47

Глава 3. Исследование плазмы свч разряда, поддерживаемого в водороде и водород-метановой газовой смеси при условиях высокого удельного энерговклада.....	52
3.2. Исследование пространственного распределения удельного энерговклада, а также интенсивности излучения основных компонент плазмы СВЧ разряда в водороде.....	62
3.2.1. Неоднородность распределения удельного энерговклада	64
3.3. Исследование плазмы СВЧ разряда при высоких удельных энерговкладах с помощью оптической эмиссионной спектроскопии в водород-метановой газовой смеси.....	69
3.4. Контракция разряда при высоких давлениях газа	75
Глава 4. Исследование плазмохимического синтеза легированных бором алмазных плёнок.....	81
4.1. Исследование влияния кислорода на процесс плазмохимического синтеза легированных бором алмазных плёнок	82
4.2. Исследование синтеза толстых сильнолегированных алмазных слоёв..	85
4.3. Исследование СВЧ разряда в процессе легирования бором с помощью оптической эмиссионной спектроскопии	88
4.3.1. Влияние кислорода на эффективность встраивания бора	92
4.3.2. Связь характеристик плазмы СВЧ разряда и концентрации бора в алмазе	95
4.4. Характеристики выращенных монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором	97
Глава 5. Исследование плазмохимического синтеза поли- и монокристаллических алмазных слоёв в газовых смесях с добавкой азота	100
5.1. Исследование зависимости скорости роста и качества	

поликристаллических алмазных плёнок от содержания азота в газовой смеси при различном удельном энергокладе	100
5.1.1. Серия экспериментов при высоком удельном энергокладе	101
5.1.2. Серия экспериментов при низком удельном энергокладе.....	102
5.1.3. Механизмы влияния азота на процессы синтеза CVD алмаза .	105
5.1.4. Влияние азота на свойства толстых дисков поликристаллического CVD алмаза.....	106
5.2. Исследование условий встраиваемости азота в эпитаксиальных слоях монокристаллического CVD алмаза.....	110
5.3. Исследование образования NV центров в алмазе в процессе CVD синтеза	115
5.3.1. Концентрация NV центров в сильнолегированных азотом слоях	117
5.3.2. Влияние угла разориентации на образование NV центров.....	118
5.4. Исследование характеристик дельта-слоев, легированных азотом	121
5.5. Исследование фотолюминесценции и спиновых свойств NV центров в монокристаллических слоях CVD алмаза	125
Заключение.....	130
Литература.....	134
Список публикаций по теме диссертации	147

Введенные обозначения и аббревиатуры

СВЧ – сверхвысокочастотный

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

FWHM (full width on a half maximum) – полная ширина на половине высоты

CVD (chemical vapor deposition) – химическое осаждение из газовой фазы

НРНТ (high pressure and high temperature) – высокого давления высокой температуры

сссм – единица измерения газового потока, означает количество стандартных кубических сантиметров в минуту

ppm – миллионная доля (например, 1 ppm выражает миллионную долю азота по отношению к концентрации водорода в газовой смеси)

ppb - миллиардная доля, в алмазе 1 ppb соответствует концентрации $1.77 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, в газе выражает миллиардную долю примеси по отношению к концентрации молекул в газовой смеси

C-V (capacitance-voltage) – вольт-фарадные измерения

NV (nitrogen vacancy) – центр окраски азот-вакансия

SiV (silicon vacancy)- центр окраски кремний-вакансия

GeV (germanium vacancy) - центр окраски германий-вакансия

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одним из необходимых условий развития современных технологий является непрерывный поиск новых материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, востребованными для электроники, биотехнологий, квантовых технологий и других современных направлений. В некоторых областях (например, в электронике) дальнейший прогресс без использования новых материалов становится уже невозможным в силу практически полного исчерпания потенциала традиционно используемых материалов. В настоящее время одно из наиболее значимых мест в исследованиях, посвященных созданию новых материалов, занимает искусственный алмаз. Алмаз является, с одной стороны, хорошо известным материалом, уникальные свойства которого ранее находили применение лишь в ювелирной промышленности и в очень ограниченном ряде других областей в силу редкости и дороговизны природного алмаза. Но, с другой стороны, алмаз является новым перспективным материалом благодаря бурному развитию методов синтеза искусственного алмаза, произошедшему за последние годы и позволившему получать алмаз с контролируемыми свойствами. Первым методом синтеза искусственного алмаза стал метод высокого давления и высокой температуры (НРНТ - high pressure high temperature), в котором алмаз растет в равновесных условиях, близких к природным, при температуре свыше 1500 °С и давлении более 5 ГПа [1]. Этот метод позволяет получать монокристаллы алмаза с размерами, как правило, в несколько миллиметров, однако в последнее время были выращены монокристаллы больших размеров (~1 см). Несомненным успехом в получении искусственных алмазов является разработка CVD (chemical vapor deposition) метода синтеза алмаза, в котором рост алмаза происходит путём осаждения углерода из газовой фазы на твёрдую подложку [2]. Рост алмаза происходит в активированной в CVD реакторе неравновесной среде водорода и углеродосодержащего газа (как правило, метана) при низком давлении (50-500 Торр). Происходящий в газовой смеси комплекс объёмных химических реакций, в

которых ключевую роль играет атомарный водород, приводит к формированию сложного многокомпонентного состава газовой смеси. Различные компоненты, среди которых атомарный водород и углеродосодержащие радикалы (например, CH_3 радикалы), диффундируют к поверхности подложки и приводят к росту алмаза в результате протекания поверхностных реакций при высокой температуре подложки (700 -1000 °C) [2].

В настоящее время наибольшее распространение получила плазменная технология синтеза CVD алмаза - так называемая микроволновая CVD технология (microwave plasma assisted chemical vapor deposition), в которой активация газовой смеси происходит с помощью СВЧ-разряда [3]. Рост алмаза (метастабильной в этих условиях формы углерода) вместо графита становится возможным благодаря процессам, протекающим в неравновесной плазме СВЧ разряда, среди которых ключевую роль играют процессы с участием атомарного водорода. Атомарный водород инициирует основные превращения углеродосодержащих компонент разряда, в частности, способствует наработке CH_3 радикалов, необходимых для роста алмаза. Атомарный водород участвует также в достаточно сложном комплексе поверхностных реакций (адсорбции, десорбции, поверхностной диффузии) и обеспечивает травление неалмазной фазы, что делает возможным рост высококачественных алмазных плёнок. Как правило, CVD реакторы создаются на основе объёмного резонатора с использованием частоты излучения 2.45 ГГц. Форма разряда близка к сферической или полусферической, а размер плазмы имеет величину порядка половины длины волны СВЧ излучения. Существуют и другие типы CVD реакторов, например, реакторы с горячей нитью, в которых активные компоненты нарабатываются на поверхности металлической нити, разогретой до высоких температур ~ 2000 °C. Однако по сравнению с другими методами активации газовой смеси, микроволновая CVD технология обладает рядом преимуществ и позволяет выращивать высококачественные алмазные пленки с малым содержанием примесей. Плазма в СВЧ реакторе взаимодействует только с поверхностью подложки и не касается стенок реактора. Отсутствие каких-либо электродов или металлических нитей позволяет

максимально устранить возможные загрязнения алмаза посторонними примесями.

Одним из главных преимуществ микроволновой CVD технологии является возможность получения эпитаксиальных слоёв (выращенных на алмазных HPHT подложках) очень высокой чистоты с содержанием примесей < 1 ppb (ppb – миллиардная доля, в алмазе 1 ppb соответствует концентрации $1.77 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), что значительно превосходит чистоту природного алмаза и не достижимо другими методами синтеза. Но еще одной привлекательной особенностью метода является простота использования малых добавок примесей различных элементов (таких как азот, бор, фосфор, кислород и др.), призванных изменить какие-либо свойства алмаза (например, оптические, электрические свойства). Для этого в состав водород-метановой газовой смеси вводятся малые добавки газов, содержащих какие-либо примеси. При этом уровень содержания примесей может контролироваться в очень широких пределах с помощью изменения потока добавляемых газов. Величина добавки легирующих примесей (бора, фосфора) определяет проводимость полученного широкозонного полупроводникового алмаза. Параметры плазмы СВЧ разряда оказывают существенное влияние, как на рост эпитаксиальных слоёв высокой чистоты, так и на процесс легирования CVD алмаза. Одним из важнейших параметров в микроволновой CVD технологии является удельный энерговклад в плазму СВЧ разряда, W (Вт/см³). Под удельным энерговкладом понимается значение мощности СВЧ излучения, поглощаемой в единице объёма плазмы. С ростом удельного энерговклада возрастает концентрация электронов в разряде, и, следовательно, концентрация активных радикалов, участвующих в росте алмаза (в частности, атомарного водорода). От удельного энерговклада зависит также и наработка активных радикалов, содержащих примеси. Поэтому при исследовании процессов CVD синтеза с использованием контролируемых добавок примесей важно уметь достаточно точно определять величину удельного энерговклада, что имеет особенное значение при сравнении результатов, полученных с использованием CVD реакторов различной конструкции.

Как отражено в названии диссертационной работы, её содержанием

является исследование роли контролируемых добавок примесей в различных процессах, сопутствующих росту CVD алмаза. Важность исследования влияния примесей на процесс CVD синтеза алмаза обусловлена двумя основными причинами. Во-первых, значительный интерес представляет получение полупроводникового CVD алмаза с помощью добавок легирующих примесей, вызванный многими уникальными свойствами алмаза, а также поиском новых широкозонных полупроводниковых материалов для создания мощных полупроводниковых приборов нового поколения. Во-вторых, некоторые примеси (азот, кремний, германий), будучи встроены в решетку алмаза, могут образовывать оптически-активные центры (NV, SiV, GeV — центры), которые представляют значительный интерес для развития квантовых технологий и очень активно исследуются в настоящее время [4-6].

Алмаз сочетает в себе превосходные механические (наибольшая твердость), тепловые (наивысшая теплопроводность), электронные (высокая подвижность электронов и дырок), а также оптические (прозрачность в широком диапазоне от ближнего УФ до дальнего ИК диапазона) свойства. Однако вплоть до настоящего времени уникальные свойства алмаза были фактически не доступны для применений в электронике из-за дороговизны и редкости природного алмаза, а также из-за наличия в нем различных примесей. Благодаря появлению в конце 1980х годов технологии CVD синтеза впервые удалось получить поликристаллические алмазные пластины большой площади (100 мм в диаметре) [2], а также монокристаллы алмаза с крайне низким содержанием примесей < 1 ppb (в алмазе 1 ppb соответствует концентрации $1.77 \cdot 10^{14}$ см⁻³) [7]. Хотя искусственный алмаз уже успешно применяется для создания выходных окон мощных источников СВЧ излучения [8], детекторов ионизирующих излучений [9], теплоотводов для лазеров и приборов силовой электроники [7, 10-12], эксплуатирующих его неординарные механические, оптические и тепловые свойства, в области полупроводниковой электроники алмаз все ещё не используется в полной мере. Последние достижения в технологии CVD синтеза алмаза позволяют рассчитывать на то, что потенциал CVD алмаза для создания

полупроводниковых приборов будет реализован в ближайшем будущем [7]. Для этого сегодня существуют определённые основания. Растущая потребность в увеличении мощности и повышении рабочих температур полупроводниковых приборов уже не может быть удовлетворена с помощью существующих технологий, основанных на использовании традиционных полупроводников, таких как кремний, германий и арсенид галлия, поскольку они уже вплотную приблизились к достижению своего теоретического предела. Для возможности дальнейшего прогресса твердотельной электроники необходима разработка новых полупроводниковых материалов, чем и обусловлен растущий интерес к широкозонным полупроводникам, таким как SiC, GaN и алмаз.

На пути к реализации потенциала алмаза для полупроводниковой электроники необходимо преодолеть две главные проблемы: проблему легирования и проблему недостаточной площади доступных на сегодня монокристаллов алмаза. По сравнению с традиционными полупроводниками, примеси в алмазе (бор, фосфор, азот) имеют более глубокие энергетические уровни [10], а это означает, что для получения высокой концентрации носителей необходимо достижение более высокого уровня легирования. Должны быть минимизированы все возможные эффекты, приводящие к уменьшению концентрации носителей заряда. Кроме того, при разработке некоторых типов электронных приборов, таких как высоковольтные диоды Шоттки и p-i-n диоды, требуются не только тонкие эпитаксиальные слои, но также и значительно более толстые (> 100 мкм) сильнолегированные слои, которые после отделения от подложки можно использовать в качестве основы для электронных приборов вертикальной структуры [13]. Синтез таких слоёв представляет собой непростую задачу, поскольку высокие уровни легирования могут быть связаны с изменениями в плазме (образование сажи в реакторе и др.), препятствующими долговременному осаждению [13]. Таким образом, исследование процесса CVD синтеза с добавками легирующих примесей представляет собой одну из важнейших задач на пути к реализации полупроводниковых приборов на алмазе.

В динамично развивающихся областях квантовой обработки информации и

квантовых коммуникаций одной из самых перспективных исследуемых твердотельных систем является система спинов NV центров в алмазе [14]. К настоящему времени получено множество конкретных результатов, демонстрирующих возможность создания реальных схем квантовой обработки информации и квантовой коммуникации при помощи NV центров [15]. Так, например, продемонстрированы простые квантовые логические элементы (квантовые вентили) [16]; показано, что когерентное взаимодействие электронного спина NV центра с ядерным спином близлежащего атома углерода ^{13}C можно использовать для адресной манипуляции состоянием изолированного ядерного спина [17]; продемонстрирована возможность создания квантовой памяти с помощью ядерных спиновых кубитов углерода ^{13}C со временем жизни спиновой когерентности превышающим 1 с при комнатной температуре [18]. Среди самых последних результатов особый интерес представляют исследования создания запутанных состояний, которые являются фундаментальной основой для квантовых технологий. В частности, продемонстрирована генерация запутанных состояний между удалёнными спиновыми кубитами [19], а также разрабатываются протоколы квантовой обработки информации в системе взаимодействующих близко расположенных NV центров [20, 21]. Таким образом, достижения последних лет позволяют рассчитывать на то, что на основе NV центров в алмазе может быть создана твердотельная система с возможностью адресной генерации и манипулирования квантовыми состояниями даже при комнатной температуре. Следующим шагом в исследовании NV центров в алмазе должно стать создание масштабируемой архитектуры квантовой обработки информации с помощью твердотельных спиновых кубитов. Сравнительная простота масштабирования отличает твердотельные системы от других перспективных для квантовой обработки информации систем, таких как ионные ловушки, сверхпроводящие кубиты.

Целью диссертационной работы является исследование процессов CVD синтеза алмаза в водород-метановой газовой смеси, содержащей добавки различных примесей (азота, бора, кислорода), изучение влияния примесей на

качество, скорость роста и свойства выращенных поли- и монокристаллических алмазных слоёв в CVD реакторе с частотой СВЧ излучения 2.45 ГГц (СВЧ реакторе). Особое внимание уделено выявлению связи параметров плазмохимического осаждения с характеристиками выращенного алмаза, в частности, с достигаемой концентрацией примесей в алмазе, а также с эффективностью встраивания примесей в алмаз в многокомпонентной газовой смеси.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование плазмы СВЧ разряда с помощью оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) при высоких значениях удельного энерговклада (мощности СВЧ излучения, поглощаемой в единице объёма плазмы, более 200 Вт/см^3).
2. Экспериментальное исследование синтеза монокристаллических слоёв полупроводникового алмаза, легированного бором в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси при различном уровне кислорода, в том числе исследование синтеза толстых сильнолегированных слоёв с гладкой поверхностью роста.
3. Экспериментальное исследование влияния малых добавок азота в газовую смесь на скорость роста и качество поликристаллических алмазных плёнок, выращенных при различных удельных энерговкладах в плазму.
4. Исследование эффективности встраивания азота и образования NV центров в монокристаллических слоях CVD алмаза, в том числе в дельта-слоях, выращенных в газовой смеси с добавлением азота, при различных условиях роста.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации составляет 150 страниц, включая 77 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

Краткое содержание диссертации

В главе 1 проведен обзор литературы по плазмохимическому осаждению алмазных плёнок в многокомпонентных газовых смесях. В начале главы (раздел 1.1) обсуждается современное понимание процессов плазмохимического синтеза алмаза в отсутствие примесей с акцентом на влияние удельного энерговклада на скорость роста и качество алмаза, обосновывается важность исследования синтеза алмаза в условиях высокого удельного энерговклада (т.е. актуальность первой поставленной задачи). В разделе 1.2 приведены наиболее значимые сведения о влиянии малых добавок азота на процессы плазмохимического синтеза алмаза и характеристики выращенных алмазных плёнок. В частности, обсуждается часто наблюдаемое многократное увеличение скорости роста и образование дефектов при наличии добавок азота в составе газовой смеси, обосновывается значимость влияния удельного энерговклада на процессы плазмохимического синтеза алмаза в газовых смесях с добавкой примесей азота, что соответствует третьей поставленной задаче. Также в разделе 1.2 обсуждается применение легирования азотом для создания ансамблей NV центров в CVD алмазе и обосновывается актуальность четвёртой поставленной задачи. В разделе 1.3 приведено сравнение результатов исследования синтеза легированных бором монокристаллических алмазных слоёв, проведенных ведущими научными группами за последние годы. Обсуждаются вопросы влияния кислорода на процессы легирования бором, а также проблемы синтеза толстых сильнолегированных слоёв и обосновывается значимость исследования процессов легирования бором в многокомпонентной Н/В/С/О смеси (т.е. актуальность второй поставленной задачи). В разделе 1.4 обсуждается применение монокристаллических алмазных слоёв легированных бором в полупроводниковой электронике, приводятся характеристики полупроводникового алмаза и различные варианты разрабатываемых электронных приборов.

В главе 2 дано подробное описание экспериментальных установок, использованных в работе, методов диагностики плазмы СВЧ разряда, а также методов диагностики выращенных алмазных плёнок. В разделе 2.1 описан

плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого на частоте 2.45 ГГц, который был использован в большей части экспериментов, представленных в работе. В параграфе 2.1.1 описан специально разработанный модуль для легирования бором в процессе выращивания CVD алмаза. В разделе 2.2 описан плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей, который был использован для экспериментов по синтезу дельта-слоёв, легированных азотом. В разделе 2.3 описаны методы диагностики плазмы и выращенных алмазных плёнок. В параграфе 2.3.1 описана схема измерений оптической эмиссионной спектроскопии. В параграфе 2.3.2 описаны методы исследования выращенных алмазных плёнок: микро-рамановская спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), спектроскопия адмиттанса, а также конфокальная микроскопия.

Глава 3 посвящена подробному исследованию плазмы СВЧ разряда при условиях высокого удельного энерговклада в плазму. В начале главы (раздел 3.1) обсуждаются вопросы корректного сравнения условий роста алмаза в различных реакторах, отмечается наличие неопределенности, возникающей при визуальном определении объёма плазмы, и, как следствие, величины удельного энерговклада. Центральным вопросом при этом является вопрос о связи области наблюдаемого оптического свечения разряда с областью пространства внутри резонатора, где происходит поглощение СВЧ энергии. Описывается разработанный в работе метод экспериментального определения величины удельного энерговклада, свободный от субъективности определения плазменного объёма и позволяющий проводить корректное сравнение условий роста в разных CVD реакторах. В разделе 3.2 обсуждается наличие существенной неоднородности пространственного распределения удельного энерговклада в плазму, а также особенности пространственного распределения основных компонент плазмы СВЧ разряда в водороде с малыми добавками аргона. В параграфе 3.2.1 представлены результаты экспериментальных исследований пространственных распределений интенсивностей линий излучения аргона и атомарного водорода в плазме с

помощью оптической эмиссионной спектроскопии в широком диапазоне давлений от 40 до 500 Торр. Результаты экспериментов свидетельствуют о существовании эффекта локализации удельного энерговклада вблизи подложки, которое имеет место, несмотря на кажущуюся однородность интегрального оптического свечения плазмы. В разделе 3.3 представлены результаты продолжения экспериментальных исследований пространственных распределений интенсивностей линий излучения аргона и атомарного водорода с помощью оптической эмиссионной спектроскопии в диапазоне давлений от 40 до 500 Торр в случае водород-метановой газовой смеси при различном содержании метана (0.1 и 1%). В разделе 3.4 представлены результаты экспериментов по исследованию плазмы СВЧ разряда в области высоких давлений 300-500 Торр, в ходе которых впервые обнаружено, что в водород-метановой газовой смеси существует пороговое давление (375 Торр), начиная с которого происходит контракция микроволнового разряда - форма разряда скачкообразно меняется, разряд переходит в контрагированную форму с ярким тонким цилиндрическим филаментом, вытянутым вдоль направления электрического поля.

Результаты, представленные в третьей главе диссертации, опубликованы в работах [1А-3А, 13А].

Глава 4 посвящена исследованию плазмохимического синтеза алмазных плёнок, легированных бором. При этом особое внимание уделено выявлению связи процессов, происходящих в плазме (таких, как наработка бор-содержащих радикалов), и эффективности встраивания бора в решётку алмаза, за которое ответственны поверхностные процессы. В разделе 4.1 представлены результаты экспериментального исследования синтеза эпитаксиальных слоёв монокристаллического CVD алмаза, легированного бором, в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси. Получена серия образцов с легированными монокристаллическими алмазными слоями с концентрацией бора в пределах $2.9 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, выращенных при различном содержании бора и различном уровне кислорода ($\text{В/С} = 2400 - 18000 \text{ ppm}$, $\text{О/С} = 0.04 - 0.16$). В разделе 4.2 обсуждаются преимущества многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси, которая

была впервые использована для роста толстых (> 100 мкм) сильнолегированных слоёв с концентрацией бора $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Экспериментально установлено, что в кислородсодержащих смесях возможен синтез толстых сильнолегированных слоёв (толщиной > 100 мкм) при высокой скорости роста 4 мкм/ч и без образования сажи в реакторе. В разделе 4.3 представлены результаты детального исследования процессов синтеза монокристаллических алмазных слоёв легированных бором в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси с помощью оптической эмиссионной спектроскопии, а также исследования выращенных легированных слоёв с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии. Получена серия образцов с легированными монокристаллическими алмазными слоями с концентрацией бора в пределах $2.35 \cdot 10^{18} - 1.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, выращенных при различном содержании бора и различном уровне кислорода ($\text{В/С} = 500 - 40000 \text{ ppm}$, $\text{О/С} = 0.1, 0.5$). Изучено поведение линии излучения молекулы ВН для различных значений О/С с увеличением отношения В/С в газовой фазе. В параграфе 4.3.1 рассматривается вопрос влияния кислорода на синтез легированных бором слоёв. Приведены результаты исследования легированных бором слоёв, выращенных при разном уровне кислорода ($\text{О/С} = 0.1$ и $\text{О/С} = 0.5$). В параграфе 4.3.2 рассматривается вопрос о связи процессов, происходящих в плазме с поверхностными процессами, ответственными за встраивание бора. В разделе 4.4 приведены результаты исследования электрических характеристик монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором, с помощью температурной спектроскопии адмиттанса.

Результаты, представленные в четвертой главе диссертации, опубликованы в работах [4А-6А, 14А-16А].

Глава 5 посвящена исследованию влияния малых добавок азота на процесс плазмохимического синтеза поли- и монокристаллических алмазных плёнок. В разделе 5.1 приведены результаты исследования зависимости скорости роста и качества поликристаллических алмазных плёнок от содержания азота в газовой смеси в условиях разного удельного энергозатрата в плазму. Представлены результаты двух серий экспериментов, в которых алмазные плёнки выращивались

в водород-метановой газовой смеси с добавками азота (N_2) на кремниевых подложках диаметром 22 мм. При этом доля азота в газовой смеси изменялась в пределах от 0 до 500 ppm (1 ppm выражает миллионную долю азота по отношению к концентрации водорода в газовой смеси). Обнаружено, что позитивное влияние малых добавок азота на рост поликристаллических алмазных плёнок сильнее проявляется при более высоком удельном энергокладе в плазму. В параграфе 5.1.1 приведены результаты серии экспериментов, проведенной при удельном энергокладе 110 Вт/см^3 . В параграфе 5.1.2 приведены результаты серии экспериментов, проведенной при удельном энергокладе 40 Вт/см^3 . В параграфе 5.1.3 обсуждаются механизмы влияния азота на процессы плазмохимического синтеза алмаза, при этом основное внимание уделяется роли активных CN радикалов. В параграфе 5.1.4 приведены результаты длительного процесса синтеза поликристаллического алмазного диска толщиной 0.4 мм, выращенного с добавлением 50 ppm азота. Изучены свойства выращенного диска, такие как теплопроводность и диэлектрические потери в микроволновом диапазоне. Показано, что выращенный в водород-метановой газовой смеси с добавлением 50 ppm азота алмазный диск имеет тангенс угла потерь равный $3.7 \cdot 10^{-5}$. Такие малые диэлектрические потери позволяют использовать алмазный диск в качестве выходного окна мощных источников излучения (гиротронов), при этом скорость роста алмаза была в 2.5 раза выше, чем скорость роста в аналогичном режиме без использования малых добавок азота. В разделе 5.2 приведены результаты исследования синтеза эпитаксиальных слоёв монокристаллического CVD алмаза, легированного азотом. В параграфе 5.2.1 представлены результаты исследования влияния условий роста на концентрацию азота. Определено значение эффективности встраивания азота, равное $8 \cdot 10^{-6}$. Получены зависимости концентрации азота в алмазе от потока азота, содержания метана в газовой смеси и температуры подложки. Установлено, что более низкие температуры подложки способствуют увеличению встраивания азота. В разделе 5.3 приведены результаты исследования образования NV центров в однородно легированных азотом монокристаллических слоях CVD алмаза. В параграфе 5.3.1 приведены

результаты измерения концентрации NV центров в однородно легированных азотом слоях и определения значения эффективности конверсии азота в NV центры. Обсуждаются вопросы формирования NV центров в процессе роста. В параграфе 5.3.2 изучено влияние угла разориентации (угла между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$) на образование NV центров. В разделе 5.4 представлены результаты исследования синтеза дельта-слоёв легированных азотом толщиной 3 нм. В разделе 5.5 приведены результаты исследования фотолюминесценции и спиновых свойств NV центров, образованных в дельта-слоях. Проведено наблюдение одиночных NV центров в дельта-слоях с помощью конфокальной микроскопии.

Результаты, представленные в пятой главе диссертации, опубликованы в работах [7A-12A, 17A-20A].

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Положения, выносимые на защиту

1. В СВЧ реакторе в водород-метановой газовой смеси при удельном энергокладе в плазму 550 Вт/см^3 разряд переходит в контрагированную форму с ярким тонким цилиндрическим филаментом, вытянутым вдоль направления электрического поля, при пороговом давлении газа 375 Торр.
2. Совместное использование кислородсодержащих газовых смесей (с малыми добавками кислорода, $O/C = 0.1$) и высоких удельных энергокладов в плазму ($\sim 130 \text{ Вт/см}^3$) в СВЧ реакторе позволяет синтезировать толстые сильно легированные бором алмазные слои (толщиной более 100 мкм и концентрацией бора более 10^{20} см^{-3}) с высокой скоростью роста 4 мкм/ч в течение одного длительного процесса осаждения.
3. В СВЧ реакторе в водород-метановой газовой смеси увеличение скорости роста поликристаллических алмазных пленок без существенного ухудшения их качества достигается добавкой азота в газовую смесь, величина которой зависит от удельного энергоклада в плазму и составляет не более 50 ppm и

100 ppm при удельных энергозатратах 40 Вт/см³ и 100 Вт/см³, соответственно. В СВЧ реакторе при удельном энергозатрате в плазму 30 Вт/см³ увеличение скорости роста толстых поликристаллических алмазных пленок в 2.5 раза, при сохранении таких характеристик пленок, как тангенс угла потерь на частоте 170 ГГц и теплопроводность, реализуется при величине добавки азота в газовую смесь равной 50 ppm по отношению к концентрации водорода.

4. Дельта-легирование алмаза азотом позволяет получать сверхтонкие слои толщиной 3 нм с высокой концентрацией азота ($1.4 \cdot 10^{19}$ см⁻³) с одиночными NV центрами, образованными в процессе роста монокристаллического алмаза. Поверхностная плотность NV центров в дельта-слое составляет 3.9 ± 0.6 мкм⁻². Облучение электронным пучком с энергией электронов 200 кэВ с последующим высокотемпературным отжигом позволяет повысить концентрацию NV центров на три порядка и получить локализованные ансамбли NV центров в дельта-слое с рекордной поверхностной плотностью ~ 2500 мкм⁻².

Настоящая диссертация является итогом исследований, выполненных в ИПФ РАН в 2013-2020 гг. Описанные в диссертации научные результаты докладывались на семинарах ИПФ РАН и на конкурсе работ молодых учёных (2016 год); на международной конференции по алмазным и углеродным материалам «International Conference on Diamond and Carbon materials» в 2013 и 2014 годах; на XII российской конференции по физике полупроводников в 2015 году; на всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» в 2016 году; на международной конференции «Наука будущего» в 2016 году; на международной конференции «Frontiers of Nonlinear Physics» в 2016 и 2019 годах; на международной конференции «SBDD XXII Hasselt Diamond Workshop» в 2017 году; на международной конференции «Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications» в 2017 году; на международной конференции «10-th International Workshop on Microwave

discharges» в 2018 году, на международном симпозиуме «Нанозифика и Нанозлектроника» в 2018 и 2019 годах, на международной конференции «Modern Development of Magnetic Resonance» в 2020 году и опубликованы в работах [1А-20А].

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность А.Л. Вихареву за руководство диссертационной работой. Я благодарен всем соавторам и коллегам по работе, в особенности А.М. Горбачёву, М.А. Лобаеву и Д.Б. Радищеву за плодотворные дискуссии и ценные замечания. Также я благодарен М.Н. Дроздову, В.И. Зубкову и С.В. Большедворскому за помощь в диагностике выращенных алмазных слоёв.

ГЛАВА 1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК В ВОДОРОД-МЕТАНОВОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ПРИМЕСЕЙ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе приведен обзор наиболее значимых работ, в которых приведены основные экспериментальные и теоретические результаты исследования плазмохимического осаждения алмаза в газовых смесях с добавками примесей. В начале главы даётся обзор работ по исследованию влияния удельного энергозатрата в плазму на процесс синтеза алмазных плёнок (в соответствии с задачей 1, сформулированной во введении). Далее рассматриваются вопросы влияния добавок азота в газовую смесь на рост поли- и монокристаллических алмазных слоёв (в соответствии с задачами 3, 4). В конце главы проводится сравнение результатов исследований, посвященных легированию бором (в соответствии с задачей 2).

1.1. Влияние удельного энергозатрата в плазму разряда на выращивание алмазных пленок

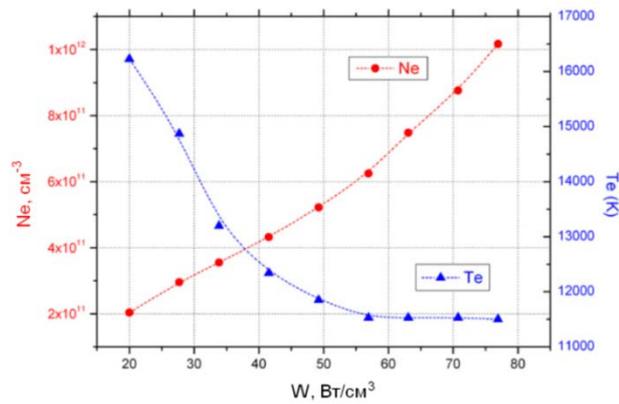
Прежде чем приступить к обзору работ, посвященных исследованию синтеза алмаза в газовых смесях с добавками примесей, опишем современное понимание процессов синтеза алмаза в водород-метановой газовой смеси в отсутствие примесей. При этом подробно будет рассмотрено влияние удельного энергозатрата в плазму на скорость роста и качество алмаза. В настоящее время CVD синтез алмаза в реакторах на основе СВЧ разряда является хорошо освоенной технологией, позволяющей получать поли- и монокристаллический алмаз высокого качества [11]. Наиболее распространенными для получения CVD алмаза являются реакторы, в которых синтез алмаза осуществляется в плазме, создаваемой СВЧ излучением на частоте 2.45 ГГц или 915 МГц [22]. В таких СВЧ реакторах распределение электромагнитного поля определяется конфигурацией реактора, поэтому при выборе одинаковых условий синтеза (СВЧ мощности,

давления газовой смеси, температуры подложки) в разных реакторах могут реализовываться различные скорости роста и качество CVD алмаза. Это объясняется различной концентрацией атомарного водорода в объеме реактора и главным образом вблизи подложки. В популярной теоретической модели [23], учитывающей только атомарный водород и метил радикалы, и пять реакций с их участием для описания роста алмаза на кристаллографической поверхности (100), получена связь между скоростью роста алмаза и концентрациями атомарного водорода и метил радикалов CH_3 :

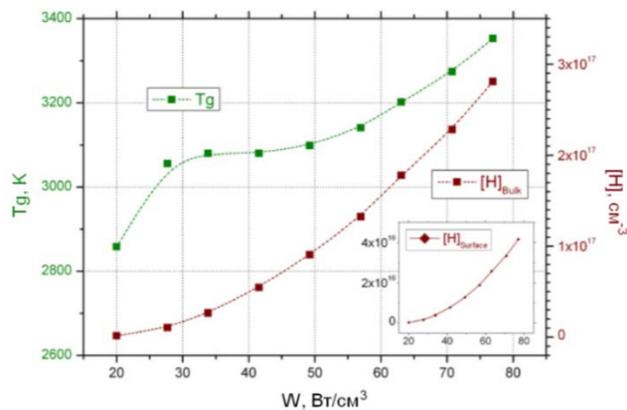
$$G \propto \frac{[\text{CH}_3][\text{H}]}{3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} + [\text{H}]} \quad (1)$$

В типичных условиях СВЧ реакторов константа $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ много больше, чем концентрация атомарного водорода около подложки [26, 60]. Поэтому в соответствие с соотношением (1) скорость роста алмаза линейно увеличивается с ростом концентраций атомарного водорода у поверхности подложки. В свою очередь концентрация атомарного водорода зависит от удельного энерговклада в плазму. Под удельным энерговкладом (W) понимается значение мощности СВЧ излучения, поглощаемой в единице объема плазмы. Полная поглощаемая мощность в плазме P , исходя из данного определения, связана с удельным энерговкладом следующим образом: $P = \int W(\vec{r}) dV$. С ростом удельного энерговклада возрастает концентрация электронов в разряде, и как следствие, возрастает скорость диссоциации H_2 и увеличивается концентрация атомарного водорода. Увеличение удельного энерговклада сопровождается также ростом температуры газа и концентрации активных радикалов, участвующих в процессах роста алмаза (таких как CH_3 радикалы). Поэтому удельный энерговклад в плазму является важнейшим параметром, который может быть использован для сравнения условий роста в различных СВЧ реакторах. Типичные значения удельного энерговклада в плазму в CVD реакторах с частотой СВЧ излучения 2.45 ГГц, используемых для осаждения алмаза, составляют 50-200 Вт/см³, а в некоторых реакторах [24] достигаются даже более высокие значения 300-1000 Вт/см³.

Во многих работах исследовалась зависимость скорости роста и качества алмаза от удельного энерговклада в плазму. Например, в работе [25] наблюдалось увеличение скорости роста монокристаллических алмазных плёнок с ориентацией (100) при увеличении удельного энерговклада с 65 до 125 Вт/см³ в 2.5 раза при содержании метана 4% (и в 1.7 раз при содержании метана 7%). Увеличение удельного энерговклада приводит к росту концентрации электронов в разряде. Следовательно, увеличивается степень диссоциации молекулярного водорода - повышается концентрация атомарного водорода, играющего ключевую роль в процессе CVD синтеза. В работе [26] показано, что в условиях более высокого удельного энерговклада ($W \sim 80$ Вт/см³) концентрация электронов превосходит более чем в 5 раз концентрацию электронов в условиях более низкого удельного энерговклада ($W \sim 20$ Вт/см³), Рисунок 1.1.



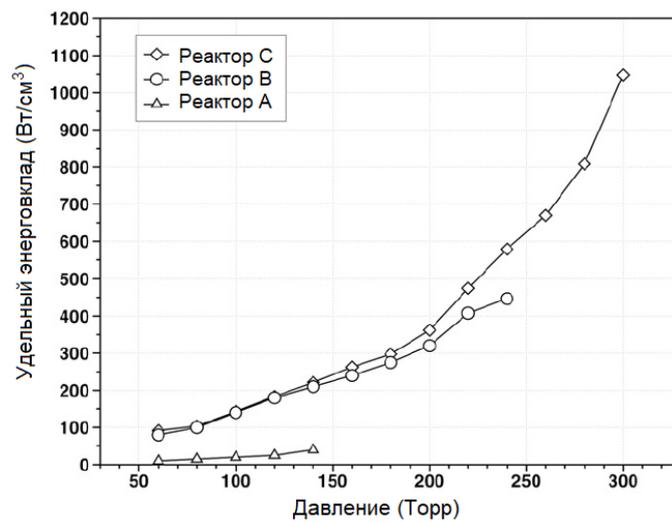
(a)



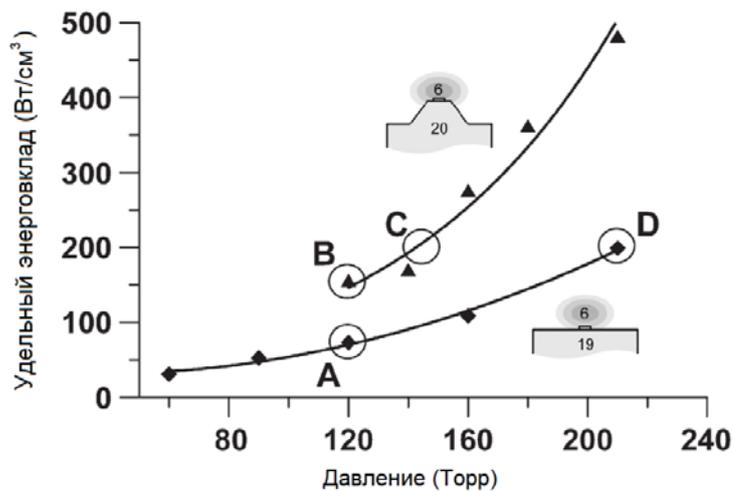
(б)

Рисунок 1.1. (а) Зависимость концентрации и температуры электронов от удельного энерговклада; (б) Зависимость температуры газа и концентрации атомарного водорода от удельного энерговклада (из работы [26]).

Зависимость удельного энерговклада в плазму от давления газовой смеси исследовалась во многих работах [24, 27, 28]. Из рисунка 1.2 видно, что при одном и том же давлении в разных реакторах (Рисунок 1.2(а)) или в одном реакторе при разных конфигурациях держателя подложки (Рисунок 1.2(б)) реализуются существенно различные значения удельного энерговклада. Следовательно, скорость роста и качество алмаза могут сильно различаться даже при одинаковом давлении и СВЧ мощности. Поэтому попытка повторения условий роста одного реактора с помощью выбора одинаковых значений давления и СВЧ мощности на другом реакторе в общем случае не является корректной.



(а)



(б)

Рисунок 1.2. Зависимость удельного энерговклада от давления газовой смеси: (а) из работы [24]; (б) из работы [28].

Следует отметить, что в подавляющем большинстве работ по плазмохимическому осаждению алмаза используются условия умеренного или низкого энергозатрата ($50 — 150 \text{ Вт/см}^3$), в то время как рост алмаза при высоком энергозатрате ($> 200 \text{ Вт/см}^3$) изучен достаточно слабо. С одной стороны, условия с высоким энергозатратом могут иметь преимущества, благодаря более высокой степени диссоциации водорода, и, как следствие, потенциально более высокой скорости роста. С другой стороны, недостаточная изученность этого вопроса оставляет под сомнением возможные преимущества и стимулирует изучение плазмохимического синтеза в условиях высокого удельного энергозатрата. В частности, важное значение имеет вопрос, до какого предела можно повышать давление газовой смеси в CVD реакторе с целью увеличения концентрации атомов водорода (этот вопрос обсуждается в разделе 3.4).

1.2. Плазмохимическое осаждение алмазных пленок в водород - метановой газовой смеси с добавкой азота

К настоящему времени технология газозатратного синтеза алмаза с использованием плазмы СВЧ разряда достигла значительного развития, позволяющего выращивать как поликристаллические алмазные пленки высокого качества, так и высококачественные эпитаксиальные слои монокристаллического алмаза. Качество и свойства выращенного алмазного материала могут меняться при добавлении различных примесей в состав газовой фазы. Наиболее распространенной примесью в алмазе является азот, наличие которого обнаруживают как в натуральном, так и в синтетическом алмазе. Азот легко встраивается в решетку алмаза в процессе CVD синтеза и наблюдается в основном в виде атомов азота, замещающих атом углерода в решетке. Также в алмазе, выращенном с добавками азота, можно обнаружить и другие точечные дефекты, связанные с азотом (например, NV, NVH, N3-центры [29]). Наиболее изученными среди них, а также наиболее перспективными для применения в бурно развивающейся области квантовых технологий, являются NV центры

(nitrogen-vacancy centers, или центры азот-вакансия), представляющие собой точечный дефект, состоящий из атома азота, замещающего атом углерода, по соседству с вакансией, т.е. отсутствием атома углерода (см. Рисунок 5.12 в разделе 5.3).

Влияние малых добавок азота на процесс газофазного синтеза алмаза изучалось различными группами исследователей как для поликристаллических алмазных плёнок [30-33], так и для монокристаллов алмаза [34-36]. Впервые значение малых добавок азота было обнаружено в 1994 г. в работах [30, 31], в которых отмечалось влияние азота на скорость роста и морфологию поликристаллических алмазных плёнок. В частности, в работе [30] исследовалось формирование плёнок ориентированных вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$, выращенных с добавками азота. В работе [30] были использованы следующие условия роста: давление газовой смеси 37.5 Торр, температура подложки 800 °С, доля метана в смеси 0.5-2%, доля азота в смеси 1-1000 ppm (1 ppm выражает миллионную долю азота по отношению к концентрации водорода в газовой смеси). В этой работе показано, что при некоторой пороговой величине добавки азота, которая зависит от содержания метана (200 ppm при 1% CH_4 , 40 ppm при 1.5% CH_4 и 20 ppm при 2% CH_4) происходил переход к росту $\langle 100 \rangle$ -ориентированных плёнок.

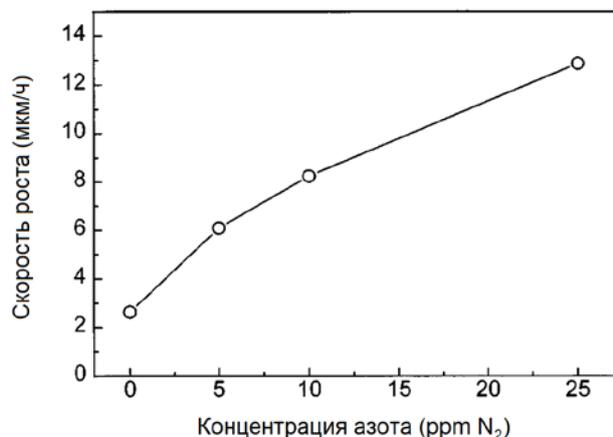


Рисунок 1.3. Зависимость скорости роста от содержания азота в газовой смеси (из работы [32]).

К настоящему времени хорошо известно, что малые добавки азота могут приводить к многократному увеличению скорости роста (см. Рисунок 1.3), влияют

на морфологию алмазной плёнки и, как правило, приводят к увеличению содержания дефектов [32, 37, 38]. Однако, полного понимания связанных с участием азота газофазных и поверхностных процессов на сегодняшний день не достигнуто. Достоверно неизвестно, какие именно азот-содержащие радикалы ответственны за встраивание азота в алмаз и увеличение скорости роста. Этим вопросам посвящены некоторые работы по моделированию плазмохимических процессов в многокомпонентной газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ [39, 40], а также по моделированию поверхностных реакций из первых принципов [41, 42]. В работе [40] получены данные о концентрации различных азотсодержащих компонент разряда (N_2 , N , NH , CN) в плазме СВЧ разряда, поддерживаемой при давлении газовой смеси 150 Торр и СВЧ мощности 1.5 кВт. В работе показано, что в этих условиях диссоциация молекулярного азота невелика, и 99.75 % азота находится в форме N_2 . При этом основными азотсодержащими компонентами плазмы являются атомарный азот N , а также молекулы NH , NH_2 и CN . Концентрация атомарного азота N превосходит концентрации других азотсодержащих компонент, в частности, приблизительно на порядок превосходит концентрацию молекул CN . На Рисунке 1.4 изображены основные компоненты плазмы, участвующие в поверхностных процессах при росте алмаза в газовой смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$. На Рисунке 1.5 изображена последовательность поверхностных реакций, приводящих к встраиванию азота в алмаз.

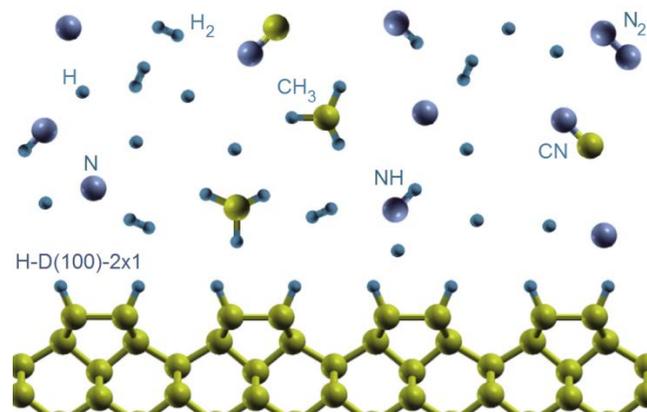


Рисунок 1.4. Схематическое изображение реконструированной поверхности алмаза (100)-2x1 в окружении основных компонент разряда, участвующих в процессах роста алмаза и встраивания азота.

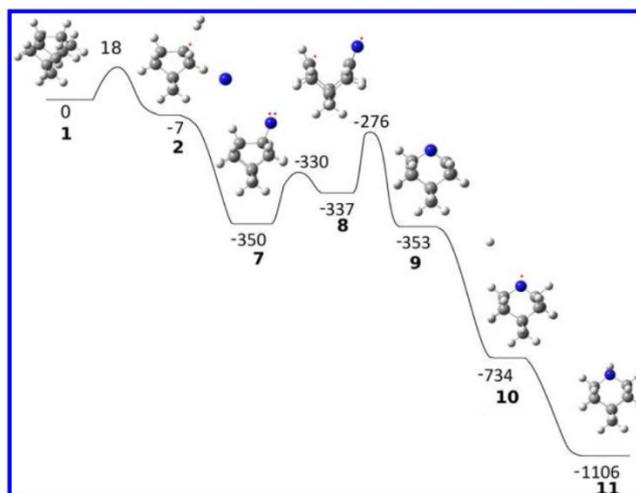


Рисунок 1.5. Поверхностные реакции, приводящие к встраиванию азота (через присоединение атома N, обозначенного синим цветом), из работы [41].

Стоит отметить, что, несмотря на то, что общий характер эффектов, связанных с влиянием азота хорошо известен, недостаток понимания ответственных за это процессов связан отчасти с нехваткой систематических исследований влияния азота при различном удельном энергокладе в плазму. Сравнение результатов разных групп, полученных на разных CVD реакторах, затруднено, поскольку приведенные в литературе данные, как правило, ограничиваются перечислением параметров синтеза, которые, как было показано в разделе 1.1, не могут быть в общем случае перенесены на другой реактор для создания идентичных условий роста.

В то время как малые добавки азота могут давать положительный эффект на процесс синтеза алмазных плёнок, в больших количествах азот приводит к формированию плёнок низкого качества с высоким содержанием неалмазной фазы. В этой связи представляет интерес изучение свойств поликристаллических алмазных плёнок, выращенных в присутствии азота. Оптические свойства, а также теплопроводность алмазных плёнок, выращенных с добавлением азота, обсуждались, например, в работе [32]. В этой работе отмечается, что теплопроводность плёнок, выращенных с добавкой 50 ppm азота лишь незначительно отличается от плёнок, выращенных без добавок (18 и 20.5 Вт/см К, соответственно), см. Рисунок 1.6.

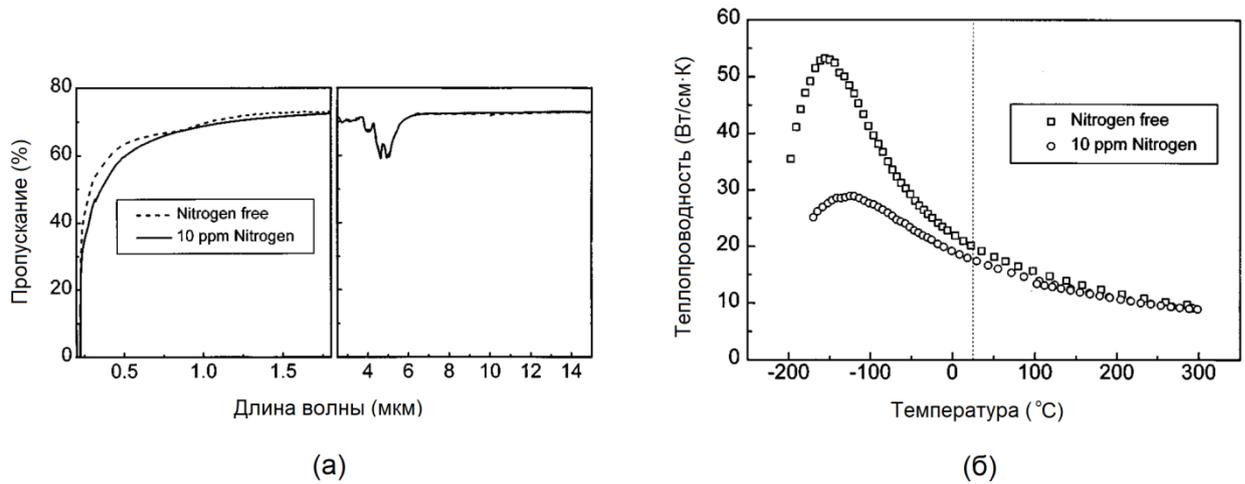


Рисунок 1.6. (а) Спектр оптического пропускания; (б) теплопроводность — для алмаза, выращенного с добавлением 10 ppm азота и без добавок азота (из работы [32]).

Одним из наиболее значимых вопросов для практических применений CVD алмаза в качестве выходных окон мощных источников СВЧ излучения (таких, как гиротроны, способные работать при мегаваттном уровне мощности) является влияние азота на диэлектрические потери в алмазе. CVD алмаз является практически единственным материалом, пригодным для подобных применений. Единственным недостатком толстых дисков CVD алмаза, используемых в качестве выходных окон, является их высокая стоимость, обусловленная невысокой скоростью роста (~ 1 мкм/ч). Поэтому разработка методов повышения скорости роста CVD алмаза без существенного ухудшения его характеристик (таких как теплопроводность и диэлектрические потери) является приоритетной задачей CVD технологии. Влияние азота на теплопроводность CVD алмаза было изучено в некоторых работах [32]. В то же время, до сих пор не было известно, как влияет азот на диэлектрические потери в алмазе.

Отдельного внимания заслуживает вопрос влияния добавок азота на рост монокристаллических алмазных слоёв. Подобные исследования проводились многими научными группами, которые в основном имели своей целью поиск высокоскоростного режима осаждения алмаза. При этом возникают следующие вопросы: какова концентрация встроенного азота в этих слоях? Как добавки азота влияют на морфологию (и качество) поверхности выращенных эпитаксиальных

слоёв? На Рисунке 1.7 приведены результаты измерения концентрации азота в монокристаллических эпитаксиальных слоях, а также их скорости роста, полученные в работе [34]. Из рисунка видно, что концентрация азота в таких слоях ограничена величиной $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Скорость роста при этом достигала насыщения (0.6 мкм/ч) при отношении азота к углероду $N/C = 10\%$ в газовой фазе. Рост эпитаксиальных слоёв проводился в условиях с низким удельным энергозатратом: давление газовой смеси 25 Торр, мощность 750 Вт, температура подложки $800 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание метана 0.5%. Для сравнения, на Рисунке 1.8 приведена зависимость скорости роста от содержания азота в смеси, полученная в работе [43] при росте монокристаллических слоёв в условиях более высокого удельного энергозатрата ($W \sim 95 \text{ Вт/см}^3$). Отметим, что в работе [43] структура поверхности монокристаллических алмазных слоёв, выращенных даже с очень небольшой добавкой азота (2 ppm), существенно изменялась по сравнению со слоями, выращенными без добавок: появлялись макроскопические ступеньки (“step bunching”), Рисунок 1.9.

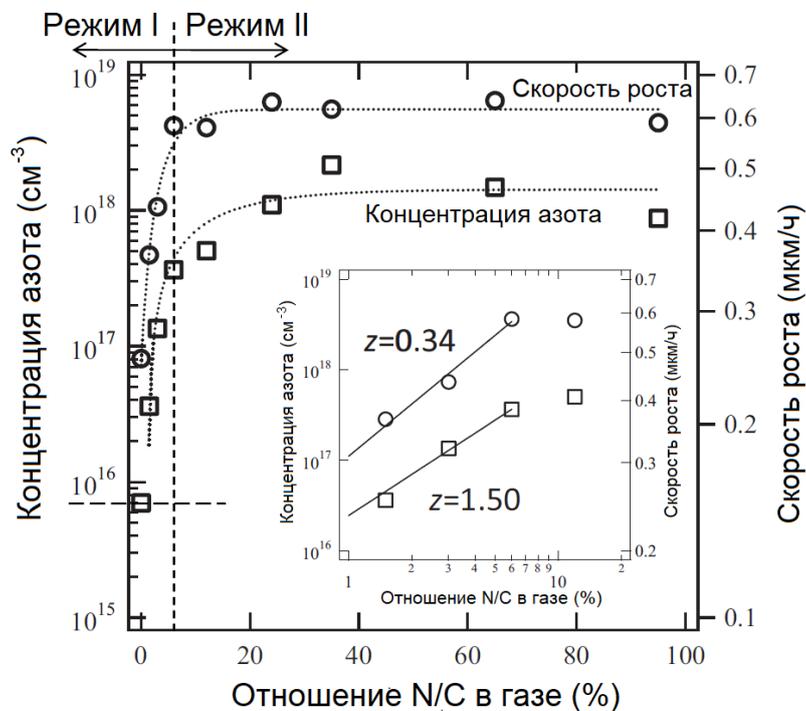


Рисунок 1.7. Концентрация встроенного азота и скорость роста в зависимости от отношения азота к углероду в газовой смеси (из работы [34]).

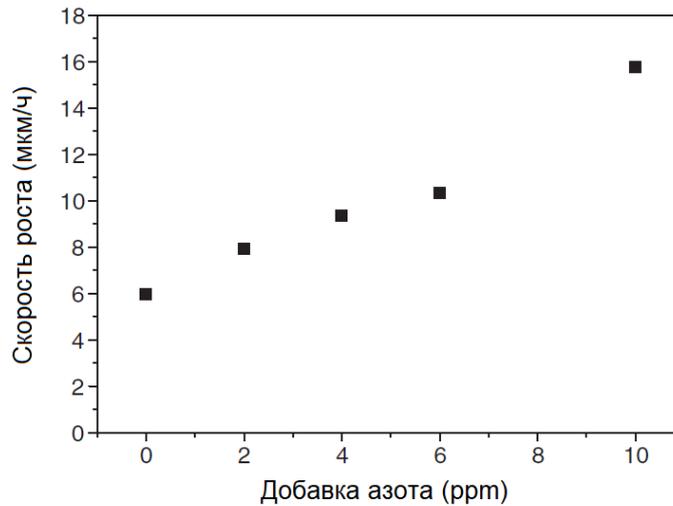


Рисунок 1.8. Скорость роста монокристаллических слоёв алмаза в зависимости от содержания азота в газовой смеси (из работы [43]).

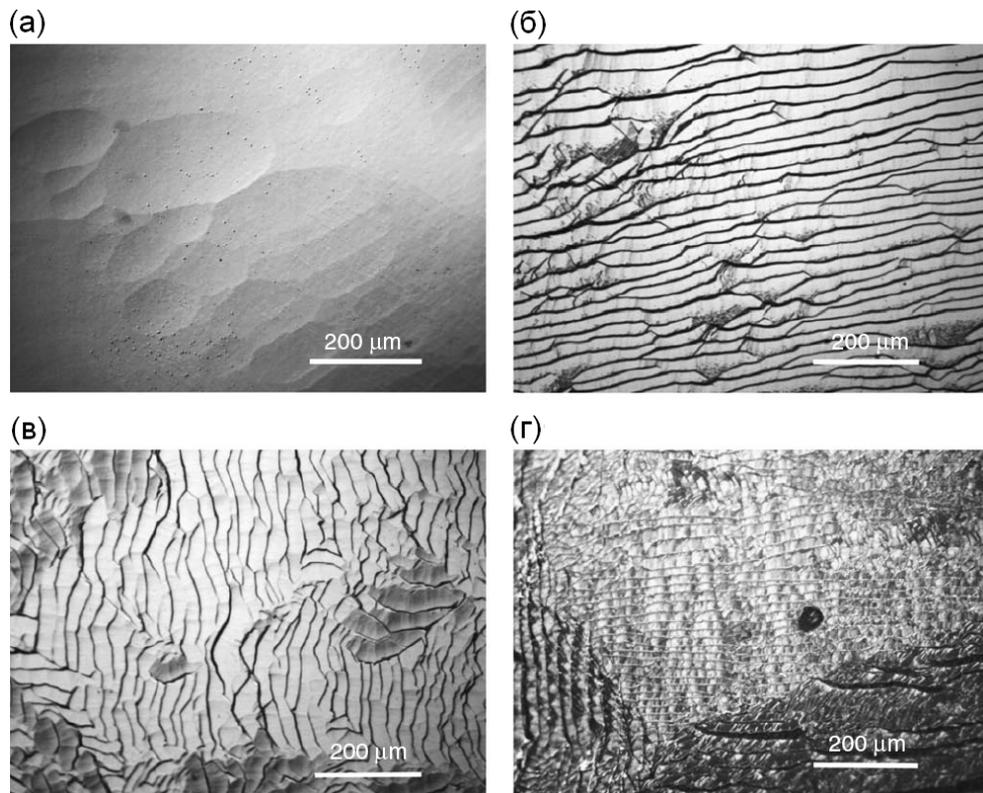


Рисунок 1.9. Поверхность монокристаллического CVD алмаза, выращенного с добавлением азота: (а) 0 ppm; (б) 2 ppm; (в) 6 ppm; (г) 10 ppm (фото с оптического микроскопа). Хорошо заметно образование ступенек (“step bunching”) при росте (из работы [43]).

Несмотря на то, что общий характер эффектов, вызванных добавками азота хорошо известен, в литературе отсутствуют систематические исследования зависимости влияния азота от удельного энерговклада в плазму. Подобные

исследования (соответствующие задаче 3, сформулированной во введении) важны для того, чтобы прояснить суть происходящих при добавлении азота процессов, а также определить условия роста, наиболее подходящие для использования добавок азота и определить оптимальную величину этих добавок.

Хорошо известно, что встраивание азота в алмаз сопровождается образованием NV центров в процессе роста. Однако, недостаток систематических исследований зависимости встраивания азота и образования NV центров от условий роста сдерживает применение CVD технологии для создания ансамблей NV центров, пригодных для создания высокочувствительных сенсоров магнитных и электрических полей, датчиков температуры и других практических применений. Подобные исследования (соответствующие задаче 4) могут способствовать получению ансамблей NV центров с характеристиками, недостижимыми другими методами.

1.3. Выращивание алмазных пленок в водород-метановой газовой смеси с добавкой бора

Бор является акцептором в алмазе с энергией активации 0.37 эВ (при концентрации бора меньше 10^{18} см⁻³). Бор легко встраивается в решетку алмаза в процессе CVD синтеза, вплоть до концентраций $\sim 10^{21}$ см⁻³. Особенностью полупроводникового алмаза p-типа является сильная зависимость энергии активации акцепторов бора от их концентрации. При пороговой концентрации $(4-5) \cdot 10^{20}$ см⁻³ происходит переход к металлическому типу проводимости [12], т.е. наступает полная ионизация примесей бора и проводимость перестает зависеть от температуры. Многие научные группы использовали добавки бора (чаще всего в виде малых добавок диборана, B₂H₆) для получения как слаболегированных слоёв с концентрацией бора $\sim 10^{16}$ см⁻³ [44-50], так и сильнолегированных слоёв с концентрацией бора больше 10^{20} см⁻³. На Рисунке 1.10 приведена зависимость удельного сопротивления легированного бором алмаза в зависимости от уровня легирования [12].

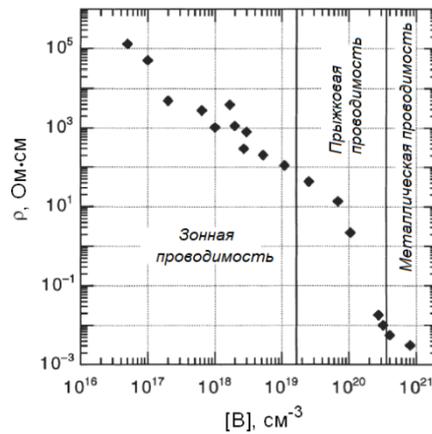


Рисунок 1.10. Удельное сопротивление легированного бором алмаза в зависимости от концентрации бора [12].

Систематические исследования эффективности встраивания бора при синтезе легированного алмаза в водород-метановой смеси с добавками диборана были проведены в работе [44]. В этой работе были использованы следующие условия роста: давление газовой смеси 125-160 Торр, СВЧ мощность 2.3-3 кВт, доля метана 4-6% CH_4 , температура подложки 850-1050 °С. Отношение бора к углероду в газовой фазе изменялось в пределах $\text{B/C}=0.5\text{-}5000$ ppm. Морфология поверхности выращенных слоёв приведена на Рисунке 1.11. Основным вывод этой работы состоит в том, что с увеличением энергозатрат в плазму стремительно падает эффективность встраивания бора (определяемая как отношение $(\text{B/C})_{\text{алмаз}} / (\text{B/C})_{\text{газ}}$). Так, при удельном энергозатрате > 80 Вт/см³ эффективность встраивания становится меньше 0.01 (см. Рисунок 1.12), ограничивая концентрацию бора в алмазе на уровне $\sim 10^{19}$ см⁻³. Таким образом, в работе [44] показано, что условия с высоким удельным энергозатратом не подходят для выращивания сильнолегированных слоёв в водород-метановой смеси с добавками диборана. Причина заключается в образовании сажи в разряде при попытке достичь концентрации бора $> 10^{20}$ см⁻³ при дальнейшем увеличении содержания диборана. В работе отмечается, что плазмохимические процессы, приводящие к наработке борсодержащих радикалов могут существенно различаться при разном удельном энергозатрате. Однако, исследования плазмы, поддерживаемой в водород-метановой смеси с добавками диборана, в этой работе не были проведены.

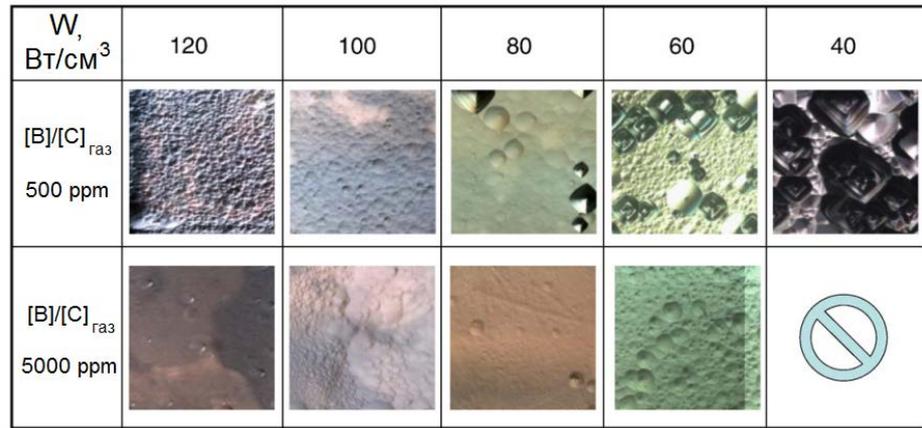


Рисунок 1.11. Морфология поверхности легированных бором алмазных слоёв (из работы [44]).

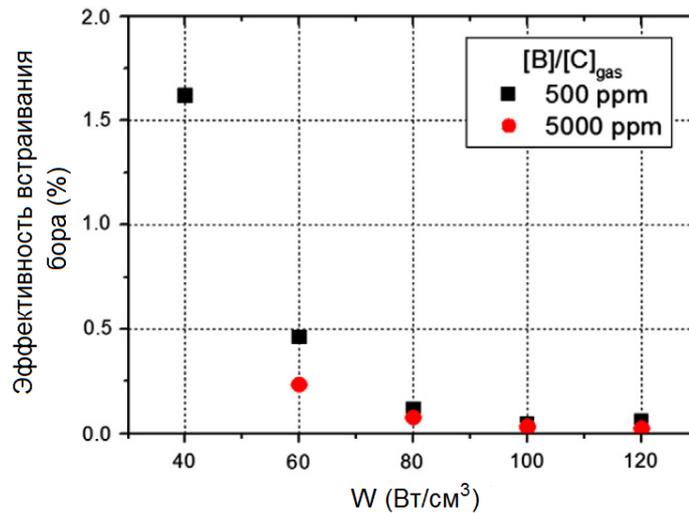


Рисунок 1.12. Эффективность встраивания бора в алмаз (%) в зависимости от удельного энерговклада (из работы [44]).

В работе [45] было изучено влияние малых добавок кислорода на синтез легированных бором алмазных слоёв в водород-метановой смеси с добавками триметилборона ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$). В этой работе показано, что малые добавки кислорода приводят к уменьшению встраивания бора примерно на 2 порядка. Зависимость концентрации бора от величины добавки кислорода приведена на Рисунке 1.13. В Таблице 1.1 приведены условия роста, а также основные характеристики легированных монокристаллических слоёв, полученных в работах различных научных групп.

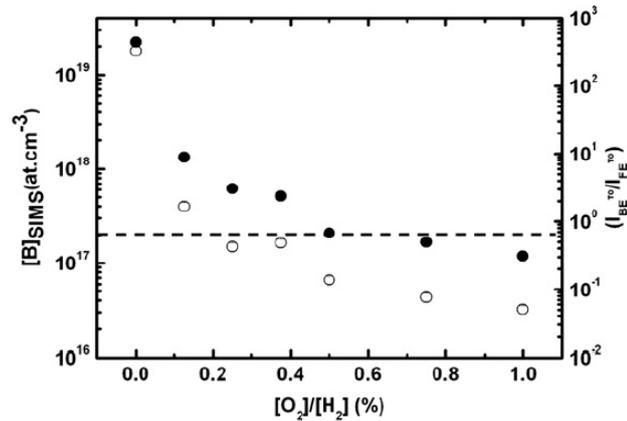


Рисунок 1.13. Концентрация бора в алмазе в зависимости от величины добавки кислорода. Белыми кружками обозначены результаты измерений ВИМС (левая ось), а черными - отношение пиков связанных и свободных экситонов в спектре катодолуминесценции (правая ось) (из работы [45]).

Таблица 1.1. Сравнительная таблица результатов исследования синтеза легированных бором монокристаллических слоёв.

	P, кВт	p, Торр	W, Вт/см ³	B/C, ppm	Ts, °C	CH ₄ /H ₂	Скорость роста, мкм/ч	[B], см ⁻³	O ₂ , %
Achard, [44]	2.3-3	50-165	40-120	0.5-5000	850-1050	5-7 %	3-10	10 ¹⁶ -10 ²⁰	
Achard, [49]	1.2-3.6	45-165		0.5-5000	850	4-7 %	3-10	10 ¹⁸ -10 ²⁰	0.25
Ramamurti, [48]	3-4	135-160		166-2500	1000-1150	4-6%	3-10	10 ¹⁹ -10 ²¹	
Ramamurti, [47]	2.3-3	125-160	30-45	33-330	850-1050	4-6%	2-12		
Teraji, [46]	4	120-135	40	0.5-500	1000-1050	4%	3.5	10 ¹⁶ -10 ¹⁹	
Volpe, [45]	0.5	90	370	3000-40000	870	0.2-0.5 %	0.1-0.2	10 ¹⁸ -10 ²¹	0-1
Demlow, [50]	1.5-2.2	240	400	666-3333	850, 950	3.75%	1-5	10 ¹⁹ -5·10 ²⁰	

В отличие от синтеза легированного бором алмаза в стандартной газовой смеси с добавками диборана, синтез легированного бором алмаза в многокомпонентной N/B/C/O газовой смеси все ещё является малоизученной областью, исследование которой потенциально может привести к усовершенствованию методик синтеза легированных бором алмазных слоёв. Важность подобных исследований (соответствующих задаче 2, сформулированной

во введении) обусловлена существованием нерешённых проблем при легировании в стандартной газовой смеси с добавками диборана, в частности, проблемой синтеза толстых сильнолегированных слоёв.

1.4. Применение монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором, для создания электронных приборов на основе полупроводникового алмаза

Алмаз, будучи легированным бором или фосфором для создания проводимости p- и n- типа, является широкозонным полупроводником со многими рекордными характеристиками (см. Таблицу 1.2). Большая ширина запрещенной зоны (5.45 эВ) позволяет рассчитывать на создание электронных приборов на базе алмаза с рекордными напряжениями пробоя при уменьшении размеров по сравнению с кремниевыми приборами. Наивысшая теплопроводность облегчает

Таблица 1.2. Свойства алмаза в сравнении с другими широкозонными полупроводниками [51].

	Si	SiC	GaN	β -Ga ₂ O ₃	Алмаз
Ширина запрещенной зоны, эВ	1.1	3.23	3.45	4.5	5.45
Скорость насыщения носителей, 10 ⁷ см/с	1.0	2.0	1.4	1.1	2.3 (e ⁻) 1.4 (h ⁺)
Подвижность электронов, см ² /В·с	1500	900	2260	180	4500
Подвижность дырок, см ² /В·с	480	120	24	-	3800
Пробойное поле, МВ/см	0.3	3	4.9	10.3	13
Диэлектрическая проницаемость	11.8	9.7	10.4	10	5.7
Теплопроводность, В/м·К	145	370	≤ 253	11-27	2290-3450

теплоотвод, что также крайне желательно для мощных электронных приборов. Легированные бором эпитаксиальные слои CVD алмаза могут быть использованы для создания электронных приборов, таких как высоковольтные диоды Шоттки, р-і-п диоды. Приборы этого типа должны удовлетворять следующим основным требованиями: 1) способность выдерживать большие напряжения (в идеале > 10 кВ); 2) способность поддерживать большие токи в открытом состоянии. Поскольку эти требования являются противоречащими друг другу для любого материала (при уменьшении сопротивления в открытом состоянии пробивное напряжение падает), для создания эффективно работающих диодов Шоттки на основе высококачественных слоев CVD алмаза необходима разработка требований к характеристикам легированных слоев (концентрация бора, уровень компенсации примесей), металлических контактов, а также разработка оптимальной геометрии прибора [12, 52, 53].

Одной из привлекательных особенностей алмаза является возможность работы при высоких температурах. В частности, были продемонстрированы диоды Шоттки [52], работающие при температурах до 1000 °С, позволяющие поддерживать плотности тока до 10^3 А/см² в открытом состоянии. Недостатком таких диодов были сравнительно небольшие значения пробивных напряжений (до 100 В).

Исключительно большие пробивные напряжения (~ 6 кВ) были продемонстрированы в работе [54]. В этой работе было показано, что тщательный контроль содержания примесей бора, азота (концентрация бора $< 10^{16}$ см⁻³, азота $\sim 10^{13}$ см⁻³), встраиваемых в процессе роста высококачественных слоев CVD алмаза, позволяет достичь высоких пробивных напряжений.

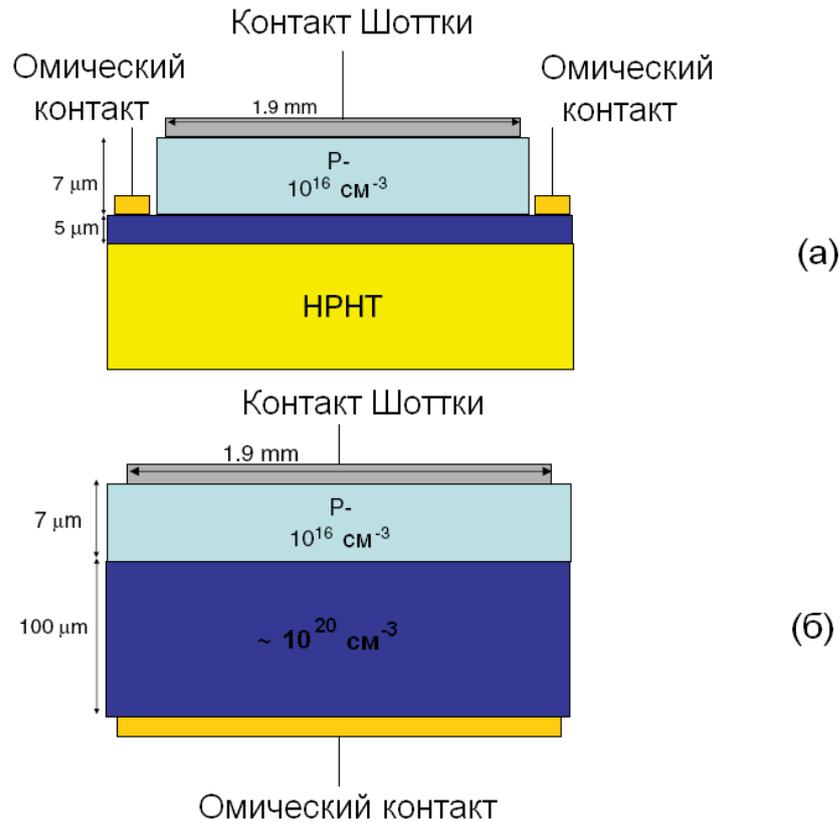


Рисунок 1.14. Диоды Шоттки псевдовертикальной (а) и вертикальной (б) структуры [44].

Как правило, для отработки технологии создания диодов Шоттки используется псевдовертикальная структура прибора (Рисунок 1.14 (а)). Однако для получения больших значений полного тока в открытом состоянии должна быть использована вертикальная структура (Рисунок 1.14(б)), для которой необходимо создание проводящей сильнолегированной подложки. Метод создания толстой сильнолегированной бором подложки разработан в данной диссертационной работе и описан в разделе 4.2. Подразумевается, что толстая сильнолегированная подложка будет использоваться для роста слаболегированного дрейфового слоя (с концентрацией бора $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), поэтому высокое качество сильнолегированной подложки крайне необходимо для получения бездефектного дрейфового слоя. Показано, что высокое качество сильнолегированных CVD слоёв достигается с помощью использования кислородсодержащих газовых смесей в реакторе и условий роста с высоким удельным энерговыделением в плазму.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ

Исследования плазмохимического осаждения алмазных пленок в водород-метановой газовой смеси с малыми добавками примесей проводились на двух установках, разработанных и изготовленных в ИПФРАН.

2.1. Плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого магнетроном на частоте 2.45 ГГц

Плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого магнетроном на частоте 2.45 ГГц, был использован в большей части экспериментов, представленных в работе. В частности, с помощью этого реактора проводилось исследование плазмы СВЧ разряда, поддерживаемого в чистом водороде и водород-метановой газовой смеси в условиях высокого удельного энерговклада в плазму (Глава 3), исследование процесса легирования бором (Глава 4), а также изучение влияния малых добавок азота на рост поликристаллических алмазных плёнок (раздел 5.1).

Блок-схема установки приведена на Рисунке 2.1, а ее фотография на Рисунке 2.2. СВЧ разряд создавался в цилиндрическом резонаторе (1), возбуждаемом коаксиальным волноводом (2) на моде TM_{013} . Коаксиальный волновод был соединен с прямоугольным волноводом (3) и затем через циркулятор (4) подключен к магнетрону (5). СВЧ разряд (6) возникал над подложкой в реакционной камере, которая ограничена кварцевой колбой (7) и соединена с вакуумным буферным объемом (8). Установка снабжена системами откачки (9) и подачи (10) газов, которые с высокой стабильностью поддерживали заданные потоки газов и давление в камере. Блок питания магнетрона (11) и другие системы установки управлялись компьютером (12). Температура подложки в процессе роста измерялась инфракрасным пирометром MIKRON M67S (длина волны 0.78–1.06 мкм).

Основной частью установки являлся CVD реактор на основе цилиндрического резонатора. Возбуждение резонатора происходило с помощью коаксиального волновода. Внутренняя часть резонатора, волноводный тракт и внешняя поверхность кварцевой колбы охлаждались потоком воздуха, а торцевые стенки резонатора - водой. Конструкция реакционной камеры обеспечивала подачу газов внутрь кварцевой колбы, отвод отработанных газов и охлаждение подложки. Данный реактор позволял проводить синтез алмаза при давлении газовой смеси до 500 Торр и СВЧ мощности до 5 кВт. Фотография СВЧ разряда в данном CVD реакторе приведена на Рисунке 2.2 (б).

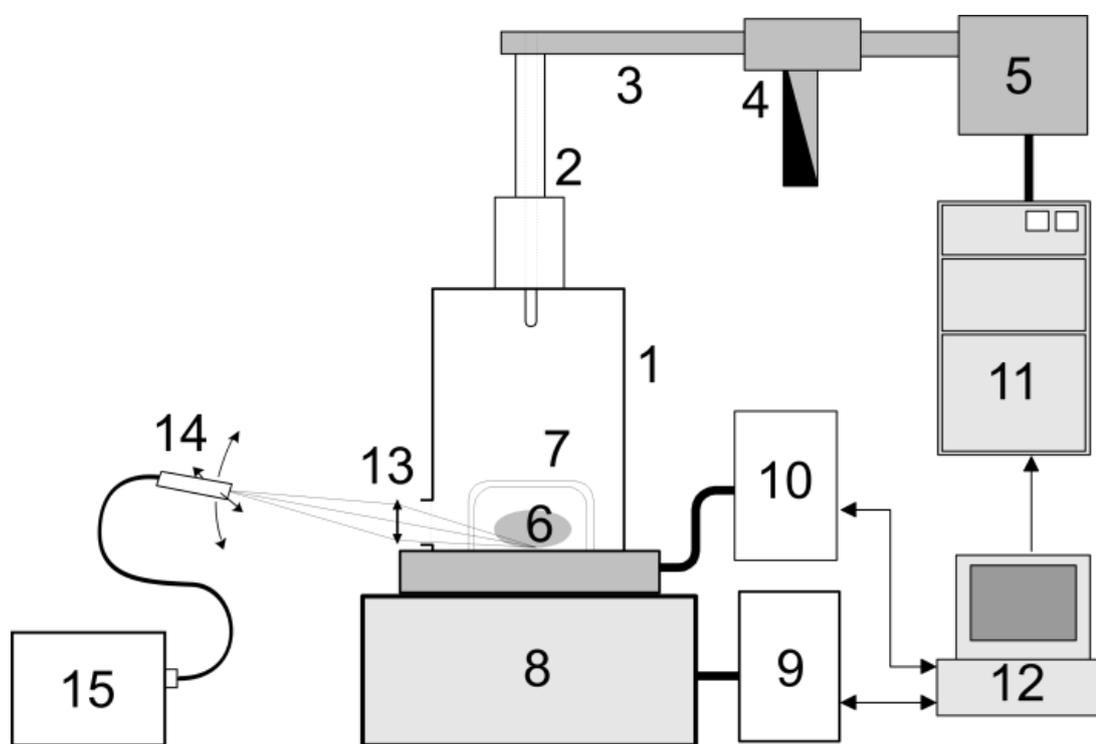


Рисунок 2.1. Блок-схема установки с плазмохимическим реактором на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого магнетроном на частоте 2.45 ГГц: 1 - цилиндрический резонатор, 2 - коаксиальный волновод, 3 - прямоугольный волновод, 4 - циркулятор с поглотителем отраженной мощности, 5 - 2.45 ГГц магнетрон, 6 - СВЧ разряд, 7 - кварцевая колба, 8 - буферный вакуумный объем, 9 - система откачки газов, 10 - система подачи газов, 11 - блок питания магнетрона, 12 - управляющий компьютер, 13 - диагностическое окно, 14 - световод, 15 - спектрометр Horiba Jobin Yvon FHR-1000.



(a)

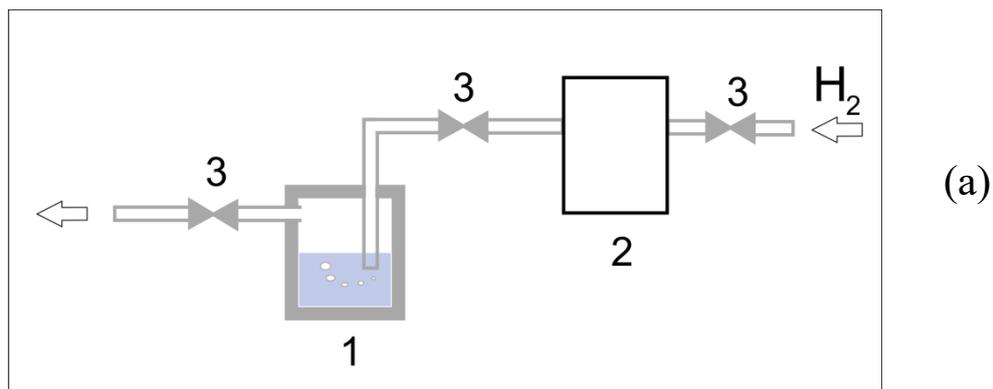


(б)

Рисунок 2.2. Фотография установки (а) и СВЧ разряда в реакторе (б).

2.1.1. Методы легирования CVD алмаза

Описанная выше установка была дополнена специально разработанным модулем для легирования в процессе выращивания CVD алмаза бором. Метод легирования бором основан на использовании жидкого борсодержащего вещества (раствор триметилбората $B(OCH_3)_3$ в этаноле). С помощью специально разработанного барботёра поток несущего газа (водорода) проходил через жидкость, увлекая пары борсодержащего вещества в реактор. Барботёр спроектирован таким образом, чтобы иметь возможность независимо регулировать отношения В/С и О/С в достаточно широких пределах, изменяя поток несущего газа через раствор и концентрацию раствора (Рисунок 2.3). Данный метод легирования отличался от используемого на другой установке метода (когда в газовую смесь вводится малая добавка диборана B_2H_6) присутствием кислорода в газовой смеси, который оказывал существенное влияние на процесс синтеза легированного алмаза (влияние кислорода обсуждается в Главе 4). Легирование алмаза азотом осуществлялось с помощью добавления примеси азота (N_2) в состав газовой смеси.



(a)



(б)

Рисунок 2.3. (а) Схема дополнительного модуля (барботёра), используемого для легирования бором: 1 - ёмкость для борсодержащей жидкости; 2 - контроллер газового потока; 3 — пневмоклапан. (б) Фотография барботёра.

2.2. Плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей

Другой плазмохимический реактор на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей был использован для экспериментов, в которых проводились исследования синтеза дельта-слоёв (чрезвычайно тонких слоёв толщиной около 3 нм, Рисунок 2.4(б)), легированных азотом (Глава 5). Блок-схема установки приведена на Рисунке 2.4 а.

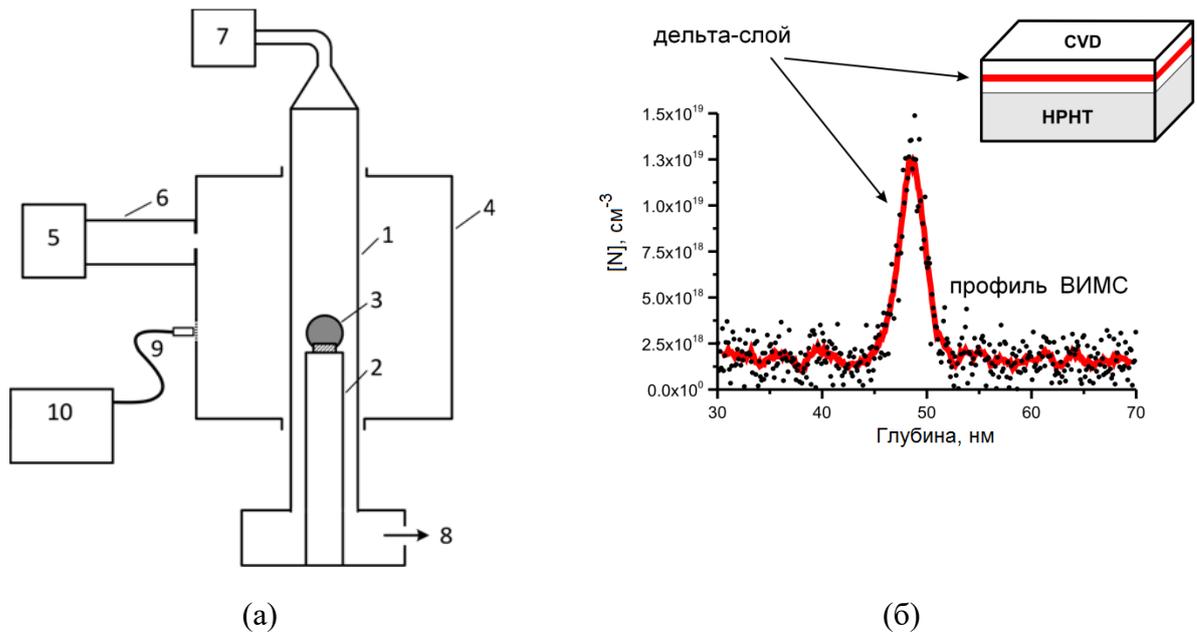


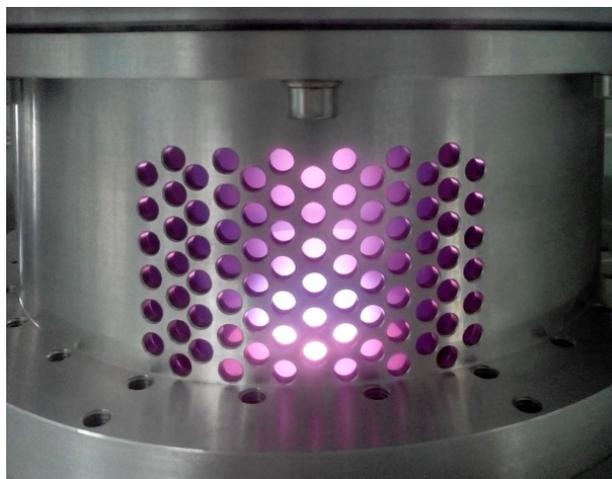
Рисунок 2.4.(а) Блок-схема плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей. 1- кварцевая трубка, 2-подложкодержатель, 3- плазма, 4-цилиндрический резонатор, 5- 2.45 ГГц магнетрон, 6- прямоугольный волновод, 7- система подачи газа, 8 – система откачки, 9-световод, 10 – спектрометр Horiba Jobin Yvon FHR-1000; (б) структура образца с выращенным дельта-слоём и профиль ВИМС.

Реактор был специально разработан для решения задачи синтеза тонких легированных слоёв. Основные особенности этого реактора: возможность быстрой смены газовой смеси и ламинарный газовый поток, позволяющие осуществлять синтез дельта-слоёв толщиной 2-3 нм, легированных различными примесями, например, примесями бора или азота. Фотография установки приведена на Рисунке 2.5. Температура подложки измерялась инфракрасным пирометром и могла регулироваться независимо от других параметров синтеза (давления газовой смеси, мощности СВЧ излучения), поскольку данный реактор был снабжен регулируемым нагревателем держателя подложки.

Синтез дельта-слоёв проводился в условиях медленного роста при низком давлении (40 Торр) и низком содержании метана (<0.1%). Скорость роста при этом составляла 40 — 100 нм/ч. Легирование азотом осуществлялось с помощью добавления примеси азота (N_2) в состав газовой смеси. Данный реактор позволял проводить синтез алмаза при давлении газовой смеси до 100 Торр и СВЧ мощности до 3 кВт.



(а)



(б)

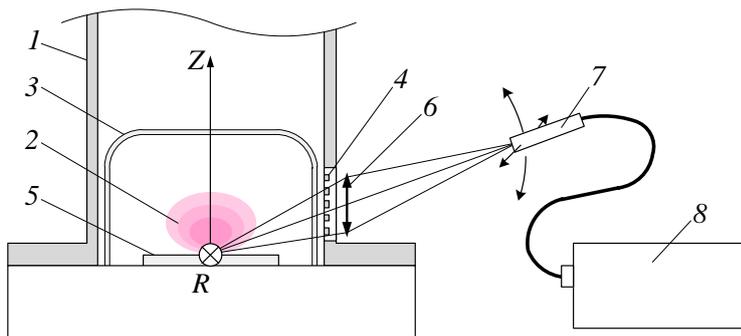
Рисунок 2.5. (а) Фотография плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора с быстрой сменой газовых смесей; (б) Фотография плазмы СВЧ разряда в данном плазмохимическом реакторе.

2.3. Методы диагностики

2.3.1. Диагностика плазмы СВЧ разряда

Для диагностики плазмы СВЧ разряда применялся метод оптической эмиссионной спектроскопии (Рисунок 2.6). Регистрация эмиссионных спектров разряда производилась через окно в резонаторе (4), представляющее собой сетку из большого числа мелких (диаметром 2 мм) часто расположенных отверстий. Окно располагалось несколько выше держателя подложки (5), поверхности которого касается разряд. Перед окном располагалась фокусирующая линза (6). В плоскости изображения разряда помещался вход световода (7), через который оптическое излучение разряда поступало на вход спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD камерой Synapse CCD-2048x512 (8). Световод с помощью двух

микрометрических винтов мог перемещаться в плоскости изображения, при этом его ось всегда была направлена на центр линзы. Такая схема позволяла в ходе экспериментов получать пространственные распределения интенсивности излучения различных линий. Из известного отношения расстояния от оси резонатора и разряда до линзы и от линзы до входа световода перемещения световода пересчитывались в перемещение фокальной области по вертикальной оси разряда Z и по перпендикулярной ей оси R (Рисунок 2.6). При этом за начало отсчета ($z=0$) было принято положение световода, при котором линия световод-центр линзы проходит через центр держателя подложки. Разумеется, при такой схеме измерений (под небольшим углом к плоскости подложки) будет наблюдаться излучение и при $z<0$.



(a)



(б)

Рисунок 2.6. (а) Схема измерений оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). 1 - резонатор, 2 – микроволновый разряд, 3 – кварцевая колба, 4 – окно, 5 – держатель подложки, 6 – фокусирующая линза, 7 – световод, 8 – спектрометр; (б) спектрометр Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD камерой Synapse CCD-2048x512.

При выращивании полупроводникового алмаза оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы в присутствии бора является эффективным инструментом для контроля уровня легирования. Как показано на Рисунке 2.7, интенсивность линии излучения радикала ВН (433.2 нм), растет по мере увеличения содержания бора в газовой фазе.

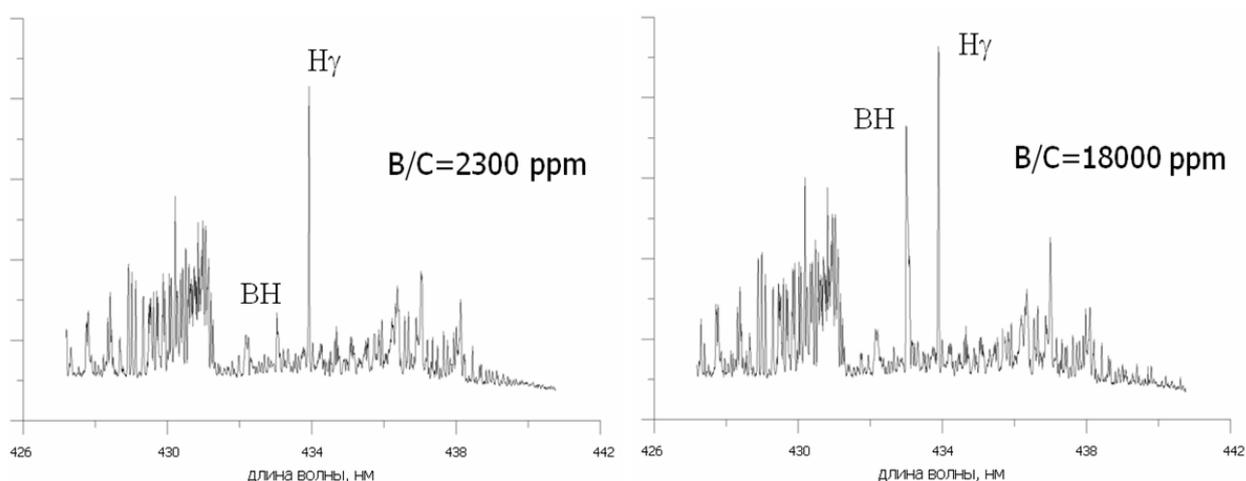


Рисунок 2.7. Типичный спектр излучения разряда в окрестности линии $H\gamma$, наблюдаемый в процессе синтеза легированных бором слоёв.

При изучении влияния малых добавок азота на процесс синтеза алмазных плёнок оптическая эмиссионная спектроскопия использовалась для наблюдения излучения молекул, содержащих азот: CN, NH, N_2 . Самая яркая линия наблюдается в случае радикала CN (388.3 нм), которая является, поэтому, наиболее подходящей для контроля уровня содержания азота в реакторе. В таблице 2.1 приведены длины волн линий излучения различных компонент плазмы в газовой смеси H_2+CH_4 (+Ar), содержащей примеси бора и азота. Температура газа является важным параметром при оптимизации условий осаждения алмазных пленок, поскольку от нее зависят скорости протекающих в плазме химических реакций.

Для измерения температуры газа нами использовалось излучение перехода $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$ (полоса Свана) радикала C_2 , имеющего хорошо изученную и легко анализируемую вращательную структуру [55]. Излучательное время жизни уровня d^3P_g больше, чем частота столкновений [56], вращательные постоянные для этих уровней близки (1.62 и 1.74, соответственно), тем самым интенсивность излучения с уровня d^3P_g должна хорошо описываться Больцмановским распределением с вращательной температурой близкой к газовой кинетической температуре.

Таблица 2.1. Различные компоненты плазмы, наблюдаемые в оптических спектрах СВЧ разряда.

Наименование		Длина волны, нм
Н (Серия Бальмера)	H_{α}	656.3
	H_{β}	486.1
	H_{γ}	434.0
C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, полоса Свана)		~516
CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$)		~ 430
N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)		337
NH ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$)		336
BH		433.2
CN		388.3

Для определения температуры по полученному спектру нами проводилась численная аппроксимация экспериментальных данных с расчётным спектром. Необходимые постоянные для расчета спектра вращения молекулы C_2 использовались из работ [57, 58], аппаратная функция спектрометра была аппроксимирована после проведенных измерений спектра тлеющего разряда в неоне. Особенностью спектра излучения вращательной структуры перехода $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ является чередование в «хвосте» канта линий Р и R ветвей с существенно различными квантовыми числами, при этом спектральное расстояние между линиями достаточно для их разрешения даже приборами с невысоким разрешением. За счет этого даже при небольших изменениях вращательной температуры происходило заметное изменение формы спектра в «хвосте» канта, что позволяет существенно увеличить точность измерения вращательной температуры по сравнению с измерениями, проводимыми по неразрешенной вращательной структуре (как, например, у молекулярного азота), и обеспечить меньшую чувствительность к неточностям аппроксимации спектра. Помимо аппаратной функции учитывалось также доплеровское уширение. Для

ускорения расчетов, доплеровское уширение учитывалось для фиксированной температуры 3100 К (характерной для проводимых измерений). Используемая процедура аппроксимации спектра слабо чувствительна к неточности задания доплеровского уширения: при варьировании температуры, используемой для расчёта уширения, от 3000 до 3500 К, определяемая аппроксимацией спектра вращательная температура изменяется менее чем на 100 К.

2.3.2. Исследование характеристик выращенных алмазных плёнок

На Рисунке 2.8 представлена схема установки для микро-рамановской спектроскопии и фотолюминесценции, которая использовалась для экспериментального исследования характеристик поликристаллических алмазных плёнок и монокристаллических эпитаксиальных слоёв. Микро-рамановская спектроскопия применялась для определения качества выращенного материала по ширине алмазного пика и соотношению sp^3 и sp^2 фазы в спектре рамановского рассеяния. Также проводилось исследование фотолюминесценции NV центров, образованных в легированных азотом плёнках при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Типичный спектр рамановского рассеяния поликристаллической алмазной плёнки высокого качества приведен на Рисунке 2.9.

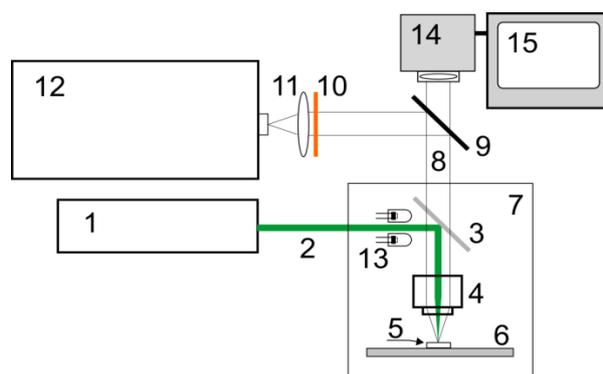


Рисунок 2.8. Установка для микро-рамановской спектроскопии и фотолюминесценции: 1 – волоконный лазер на длине волны 514 нм, 2 – лазерный луч, 3 – полупрозрачное зеркало, 4 – объектив микроскопа, 5 – образец, 6 – передвижной столик, 7 – микроскоп ЛОМО «Биолам И», 8 – рассеянное образцом излучение, 9 – сдвижное зеркало, 10 – фильтр ОС-12, 11 – объектив, 12 – спектрометр Horiba JY FHR-1000, 13 – светодиодная подсветка, 14 – CCTV камера с объективом, 15 – дисплей.

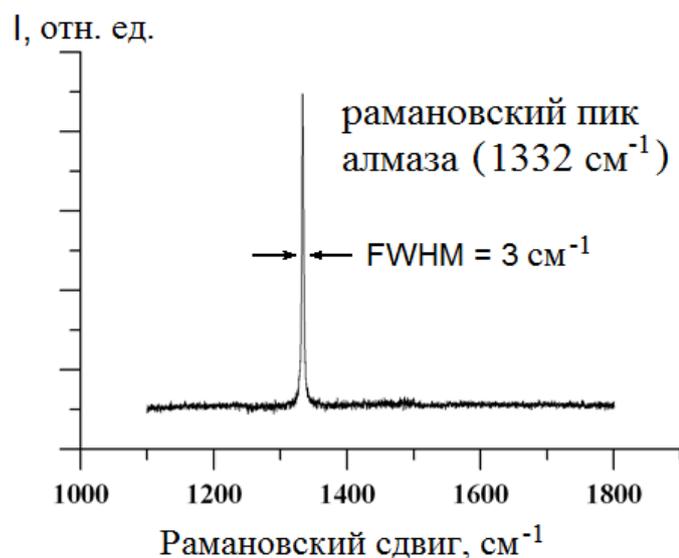


Рисунок 2.9. Типичный спектр рамановского рассеяния поликристаллической алмазной плёнки.

Для изучения морфологии поверхности выращенных алмазных плёнок использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 6390LA (Рисунок 2.10). СЭМ позволял получать изображение высокого качества поверхности пленок различного типа: моно-, поли- и нанокристаллических алмазных плёнок при увеличении от $\times 5$ до 300,000. Максимальное разрешение прибора (в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кВ) составляло 3 нм.



Рисунок 2.10. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 6390LA.

Для диагностики состава примесей в выращенных монокристаллических образцах использовался масс-спектрометр вторичных ионов (ВИМС) Iontof TOF.SIMS-5 (ИФМ РАН), Рисунок 2.11. Глубина кратеров травления для пересчета времени травления в глубину анализа проводилась на интерферометре белого света Talysurf CCI 2000. Распыление осуществлялось ионами Cs^+ с энергией 1 keV под углом 45° . Зондирование проводилось ионами Bi^+ с энергией 25 keV. Количественная калибровка масс-спектрометра проводилась с помощью тестовых кристаллов НРНТ алмаза, имплантированных ионами бора или азота с заданной концентрацией.

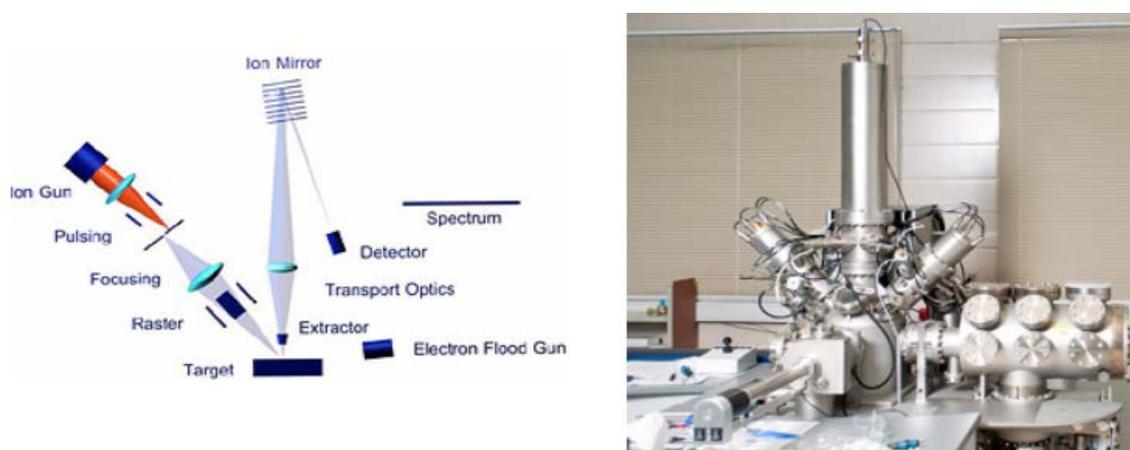


Рисунок 2.11. Масс-спектрометр вторичных ионов (ВИМС), ИФМ РАН.

Для диагностики выращенных легированных образцов методом температурной спектроскопии адмиттанса использовался диагностический комплекс на базе криогенной зондовой станции Janis и LCR-метра Agilent E4980A (ЛЭТИ), Рисунок 2.12. Данный диагностический комплекс позволяет исследовать поведение акцепторных и донорных примесей в широком температурном диапазоне. Методом температурной спектроскопии адмиттанса проводилось определение энергии активации носителей заряда с примесного уровня в запрещенной зоне. Измерения проводимости проводились в диапазоне температур 100-300 К в диапазоне частот от 1 кГц до 2 МГц. Скорость изменения температуры составляла 0.5 К/мин.

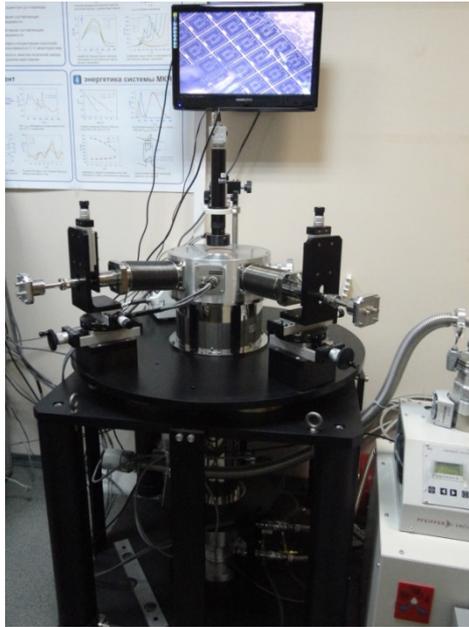


Рисунок 2.12. Диагностический комплекс спектроскопии адмиттанса на базе криогенной зондовой станции (ЛЭТИ).

Для исследования одиночных NV центров в дельта-слоях, легированных азотом, был использован конфокальный микроскоп (ФИАН), Рисунок 2.13.

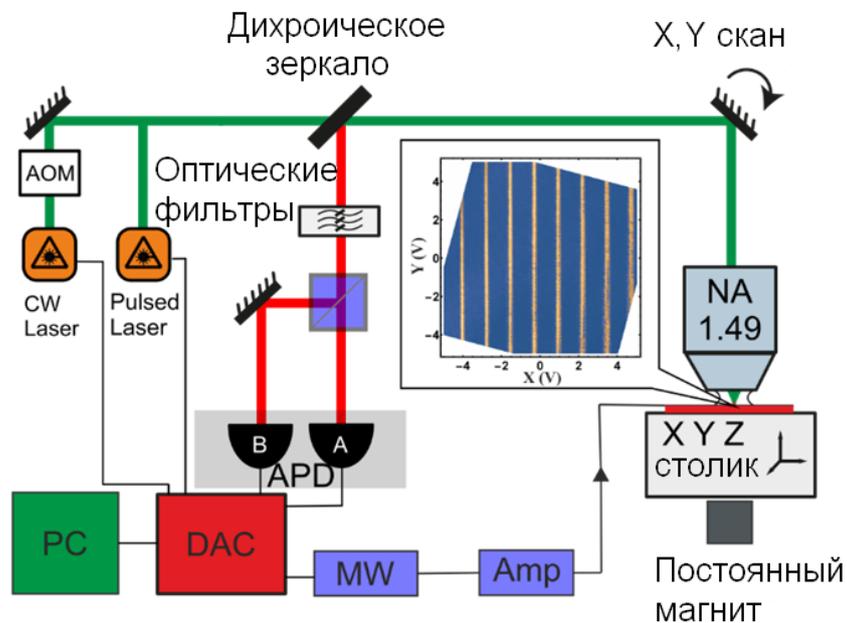


Рисунок 2.13. Схема конфокального микроскопа (ФИАН). APD – счетчик одиночных фотонов на основе лавинного фотодиода; AOM – акусто-оптический модулятор; NA 1.49 – иммерсионный объектив с числовой апертурой 1.49; DAC – модуль сбора данных; MW – генератор микроволн; Amp – усилитель; PC – компьютер.

Конфокальный микроскоп позволял сканировать область размерами порядка 100x100 мкм для поиска NV центров на образце и производить точечное возбуждение NV центров на поверхности образца, а также сбор излучения для последующего анализа. Также установка позволяла измерять времена жизни возбужденных уровней и изучать спиновые свойства центров окраски. На Рисунке 2.14 приведено типичное изображение дельта-слоя с одиночными NV центрами, полученное с конфокального микроскопа.

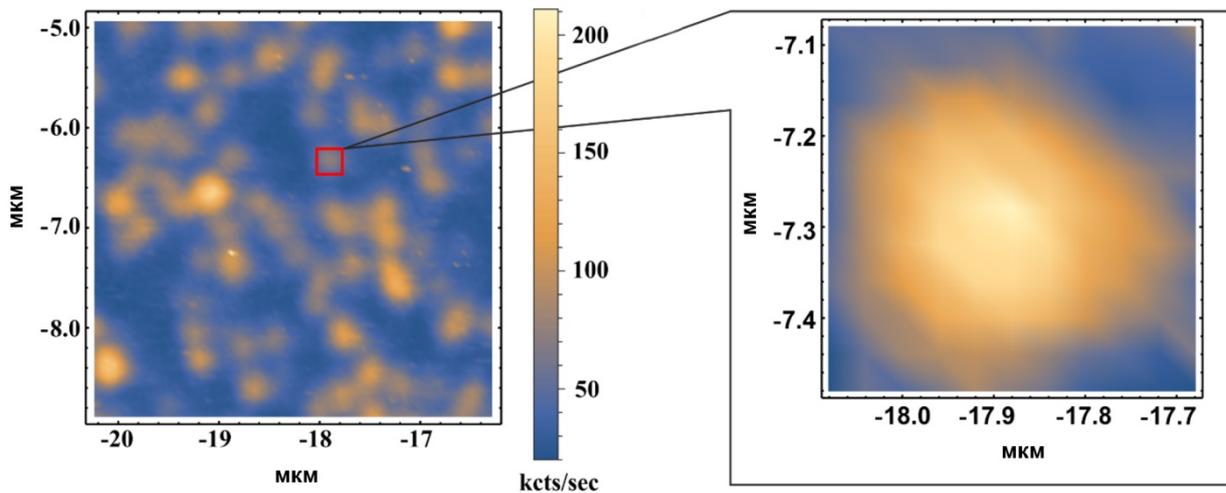


Рисунок 2.14. Наблюдение одиночных NV центров в дельта-слое, легированном азотом.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ СВЧ РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО В ВОДОРОДЕ И ВОДОРОД-МЕТАНОВОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО УДЕЛЬНОГО ЭНЕРГОВКЛАДА

В большинстве работ по плазмохимическому осаждению алмаза использовались условия умеренного или низкого энерговклада в плазму (50 — 150 Вт/см³), которые достаточно просто можно достичь в любом CVD реакторе. В то же время, рост алмаза при высоком энерговкладе (> 200 Вт/см³) изучен достаточно слабо, хотя условия с высоким удельным энерговкладом могут иметь значительные преимущества благодаря более высокой степени диссоциации водорода, и, как следствие, потенциально более высокой скорости роста. Выяснение особенностей поведения СВЧ разряда в условиях высокого удельного энерговклада в плазму представляет, таким образом, актуальную задачу, имеющую прикладное значение для синтеза CVD алмаза.

3.1. Методы определения удельного энерговклада в плазме СВЧ разряда

Хорошо известно, что при одинаковых условиях синтеза (поглощаемой СВЧ мощности, давлении газовой смеси, содержании метана, температуре подложки) при росте алмаза в различных реакторах наблюдаются значительные различия в скорости роста и качестве алмазного материала. Это объясняется различиями в распределении электромагнитного поля, которое зависит от конфигурации резонансной системы реактора. Таким образом, повторение параметров синтеза, использованных на одном реакторе, не позволяет в общем случае воспроизвести идентичные условия роста на реакторе с другой конфигурацией резонансной системы. Поэтому, для корректного сравнения условий роста в различных реакторах необходимо сравнение величин удельного энерговклада (W), достигаемых в этих реакторах. От удельного энерговклада зависит концентрация атомарного водорода, которая определяет скорость роста и качество алмаза.

Поэтому легко понять, что удельный энерговклад является также важнейшим параметром при исследовании влияния примесей, таких как бор и азот, на процессы синтеза алмаза. Действительно, поскольку атомарный водород играет ключевую роль, как в плазмохимических процессах, так и в поверхностных реакциях, приводящих к росту алмаза, наработка активных радикалов, содержащих примеси, а также встраивание примесей в решётку алмаза будет зависеть от удельного энерговклада.

Типичные значения удельного энерговклада в плазму в CVD реакторах с частотой СВЧ излучения 2.45 ГГц, используемых для осаждения алмаза составляют 50-200 Вт/см³, а в некоторых реакторах [24] достигаются даже более высокие значения 300-1000 Вт/см³. Приведенные средние значения удельного энерговклада являются приблизительными из-за неточностей в экспериментальном определении объёма плазмы, который обычно основан на визуальном наблюдении размеров плазмы или использовании фотографий разряда. Способ определения объёма плазмы по фотографиям разряда не лишен недостатков по нескольким причинам. Во-первых, определяемый таким образом объём плазмы зависит от настроек камеры и выбора уровня интенсивности, принимаемого за границу плазмы. Во-вторых, область пространства внутри резонатора, где происходит поглощение СВЧ энергии, может не совпадать с областью наблюдаемого оптического свечения разряда. Поэтому, применяя любой из экспериментальных способов определения объёма плазмы, необходимо ответить на главный вопрос: как связана интегральная оптическая светимость плазмы с областью пространства, где происходит поглощение СВЧ энергии?

Поскольку основным источником погрешности при определении W является неопределенность вычисления объёма плазмы, необходим метод, устраняющий эту неопределенность, который был бы применим для любого микроволнового реактора. В данном разделе описан экспериментальный способ определения объёма плазмы, основанный на использовании пространственного распределения светимости линии $H\alpha$ атомарного водорода. С помощью плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора, описанного в разделе 2.1,

проведены исследования непрерывного СВЧ разряда в водороде и водород-метановой газовой смеси в широком диапазоне давлений газа от 80 до 350 Торр. В этом диапазоне давлений измерена концентрация атомарного водорода и температура газа в плазме СВЧ разряда. Также, с помощью численного расчета в рамках двумерной самосогласованной модели разряда показано, что такой способ позволяет определить объем плазмы с высокой точностью и в результате вычислить удельный энерговыход в плазму с минимальной ошибкой. В проведенном эксперименте, согласно вычислениям, удельный энерговыход в плазму изменялся от 50 до 550 Вт/см³ с увеличением давления газа от 80 до 350 Торр. Метод позволяет единообразно проводить вычисления W в различных CVD реакторах и сравнивать режимы осаждения алмазных пленок.

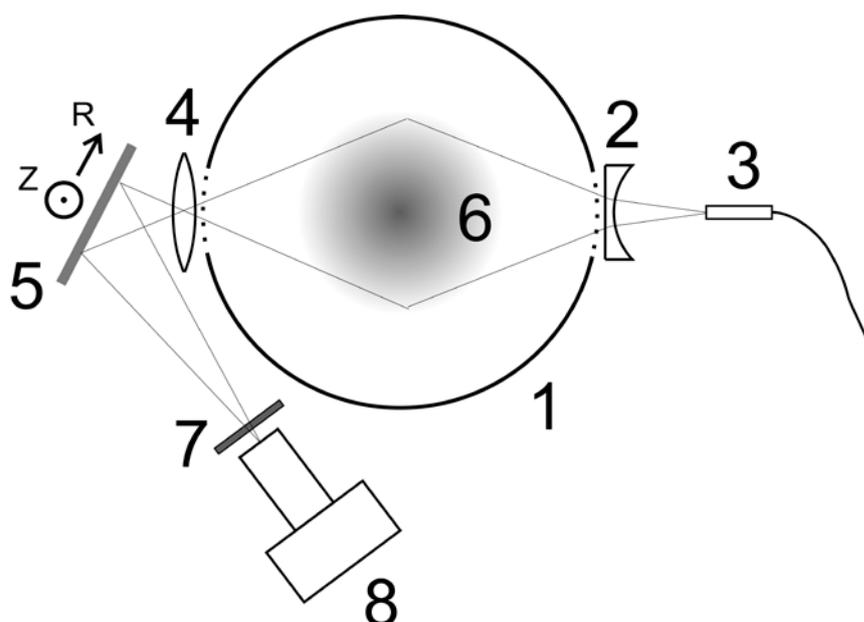


Рисунок 3.1. Схема измерений. 1 — стенка резонатора; 2 — рассеивающая линза; 3 — световод; 4 — линза вспомогательного объектива; 5 — белый экран; 6 — микроволновый разряд; 7 — фильтр Na; 8 — цифровая зеркальная камера.

Для проведения экспериментов были выбраны следующие условия: поглощенная мощность 2.3 кВт, поток газа 300 сссм (количество стандартных кубических сантиметров в минуту), давление водорода или водород-метановой газовой смеси (с 1% содержанием метана) варьировалось в пределах 80-350 Торр.

Для определения объема плазмы проводилось фотографирование СВЧ

разряда при помощи цифровой зеркальной камеры. Использование компакт-камер или веб-камер, снимающих в jpeg, нежелательно, поскольку при сохранении в jpeg камерой производится нелинейное преобразование в общем случае с неизвестным профилем. Поэтому использовалась цифровая зеркальная камера (Canon EOS 350D) с ручным заданием экспозиции и фокусировки и сохранением изображения в формате RAW. Для получения фотографий разряда использовалась система, показанная на Рисунке 3.1. Изображение разряда формировалось вспомогательным объективом на матовом экране, изображение с экрана фотографировалось цифровой камерой, расположенной под углом. Для каждого эксперимента делались две фотографии: через фильтр, пропускающий излучение линии $H\alpha$ атомарного водорода, и без фильтра. Для обеспечения линейности конвертации данных в формате RAW использовалась программа DCRAW, имеющая режим «документальной» конвертации, не производящий интерполяцию и нелинейные преобразования над значениями интенсивности. Линейность измерений проверялась по нескольким кадрам, сделанным с различной выдержкой (единицы-десятки секунд), и не превышала нескольких процентов. Поскольку при фотографировании «под углом» неизбежно возникают геометрические искажения, после обработки эти искажения компенсировались, для чего были выполнены фотографии тестового образца прямоугольной формы, помещённого внутрь резонатора на место разряда. Также тестовые фотографии использовались для определения линейных размеров на фотографии. Для определения пространственного распределения интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода мы использовали фильтр $H\alpha$ (BAADER H-alfa filter 35 mm). На Рисунке 3.2 показаны фотографии разряда в водород-метановой газовой смеси, сделанные с применением этого фильтра. Из Рисунка 3.2 видно, что с ростом давления газа изменяется как форма, так и объем плазмы.

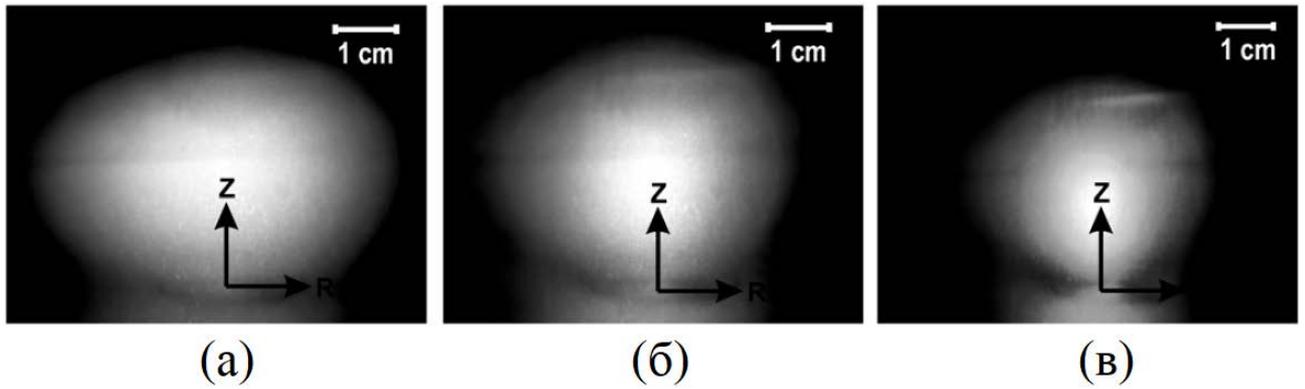


Рисунок 3.2. Изображения разряда, полученные на экране через фильтр $H\alpha$ атомарного водорода, при мощности $P = 2.3$ кВт и различных давлениях газа: (а) $p = 80$ Torr (б) $p = 145$ Torr (в) $p = 350$ Torr.

В работах [59, 60] объем плазмы вычислялся по фотографиям СВЧ разряда. В работе [59] объем плазмы определялся как объем части разряда, наиболее ярко светящейся во всем оптическом диапазоне спектра. Как можно судить по наблюдаемым спектрам излучения плазмы, при высоких давлениях и удельных энергозатратах основной вклад в излучение дает переход $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ (полоса Свана) радикала C_2 . Пространственное распределение концентрации радикала C_2 уже, чем распределение концентрации атомарного водорода [61], поэтому примененный в работе [59] метод определения объема плазмы может приводить к существенным ошибкам. Как видим, область пространства внутри резонатора, где происходит поглощение энергии, может не совпадать с областью наблюдаемого оптического свечения разряда. Поэтому для установления точной связи между этими областями применялось численное моделирование разряда с помощью двумерной самосогласованной модели. Для определения объема плазмы использовалось распределение интенсивности свечения линии $H\alpha$ атомарного водорода, которое достаточно просто получить как в расчете, так и в эксперименте. Таким образом, проводилось сравнение расчетного и экспериментального изображения разряда полученное через фильтр, пропускающий излучение линии $H\alpha$ атомарного водорода. При этом возникает вопрос: с какой точностью можно с помощью диагностирования линии $H\alpha$ атомарного водорода определить границы области плазмы?

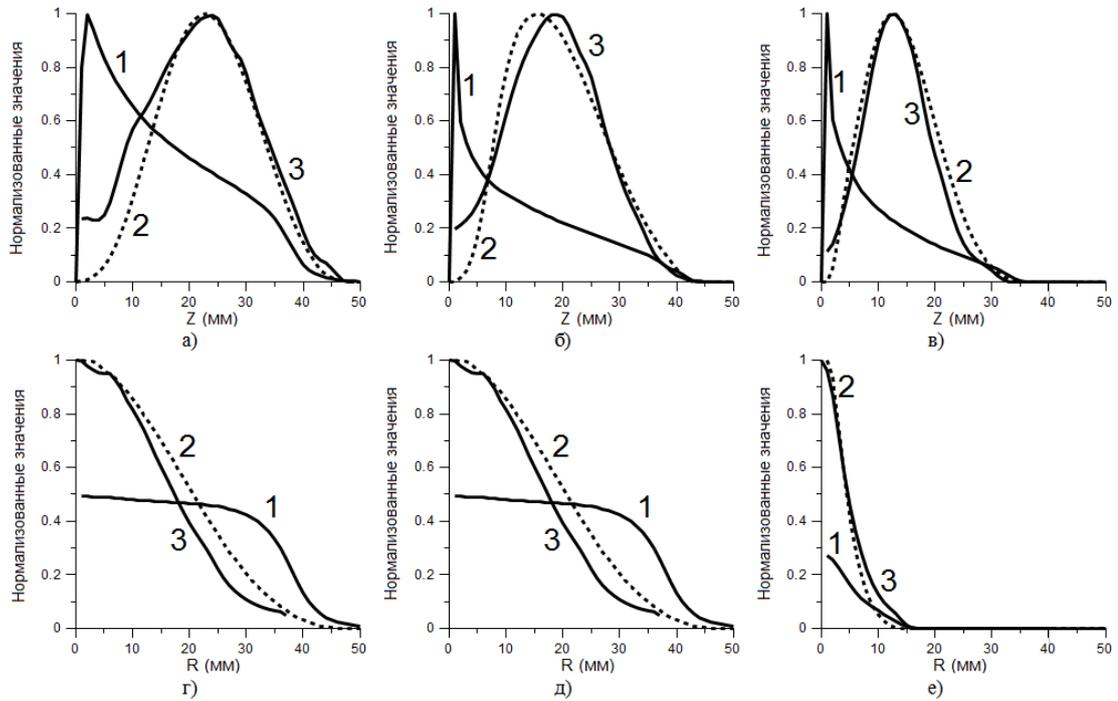


Рисунок 3.3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных: 1 – удельный энерговклад, 2 – распределение интенсивности $H\alpha$ (модель), 3 – распределение интенсивности $H\alpha$ (эксперимент); (а),(б),(в) – аксиальные распределения, (г), (д), (е) – радиальные распределения; (а), (г) – 80 Торр; (б), (д) – 145 Торр; (в), (е) – 350 Торр.

На Рисунке 3.3 приведено сравнение расчетного распределения удельного энерговклада и двух распределений интенсивности излучения $H\alpha$ (расчетного и экспериментального, построенного по изображению разряда, полученному с помощью фильтра) для давлений 80, 145 и 350 Торр при поглощенной СВЧ мощности 2.3 кВт. Радиальные распределения (г-е) построены в сечении изображения разряда на экране 5 (Рисунок 3.1), совпадающем с аксиальным максимумом распределения интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода. Как видно из Рисунка 3.3, распределения интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода, полученные с помощью модели (2) и измеренные в эксперименте (3), достаточно хорошо совпадают. Максимум распределения удельного энерговклада достигается вблизи подложки $z = 0$. Этот эффект связан с усилением компоненты электрического поля E_z вблизи подложки. Из Рисунка 3.3 видно, что характерный масштаб распределения интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода совпадает с характерным масштабом распределения удельного энерговклада в аксиальном

направлении. В радиальном направлении распределение интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода уже, чем распределение удельного энерговклада.

Изображение разряда, полученное через фильтр $H\alpha$ атомарного водорода, можно использовать для вычисления объема плазмы. При этом используя расчетную модель можно найти ошибку в вычислении средней величины удельного энерговклада. В эксперименте граница области плазмы определялась по уровню 15% от максимума интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода. При более низком уровне 5–10% на полезный сигнал накладывалась засветка, связанная с переотражением оптического излучения разряда от колбы и стенок резонатора. Согласно нашей модели в случае использования 15 % уровня определения границы разряда ($I_{H\alpha}(r,z)/I_{H\alpha\max} = 0.15$, где $I_{H\alpha\max}$ – максимальное значение интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода) ошибка в определении объема плазмы равна 20 – 30 %.

На Рисунке 3.4 показаны вычисленные зависимости W от давления газа при определении объема плазмы различными способами. Объем плазмы определялся по измерениям интегральной светимости плазмы для разряда в чистом водороде и в водород-метановой газовой смеси, а также по измерениям распределения интенсивности линии $H\alpha$ атомарного водорода для разряда в водород-метановой газовой смеси. Граница области плазмы определялась для всех измерений по 15 % уровню интенсивности. Из Рисунка 3.4(а) видно, что в водород-метановой газовой смеси измерение W по интегральной светимости плазмы дает несколько завышенное значение по сравнению с измерением W по распределению интенсивности линии излучения $H\alpha$ атомарного водорода. Это связано с тем, что заметный вклад в излучение плазмы начинает вносить излучение перехода $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$ (полоса Свана) радикала C_2 . При содержании метана 1% различия величин W , определённых этими двумя способами, не превышают 20%. Однако, при высоких значениях W , в экспериментах, в которых используют водород-метановые смеси с большим содержанием метана (до 10 %), этот эффект, связанный с излучением радикала C_2 , будет ещё сильнее увеличивать

неопределенность измерения объема плазмы. В проведенных экспериментах наибольшее значение W оказалось равным 500 Вт/см^3 при давлении 350 Торр (получено при определении объема плазмы по распределению интенсивности линии $\text{H}\alpha$ атомарного водорода). Как видно из Рисунка 3.4(а) в чистом водороде величина W меньше, чем в водород-метановой газовой смеси. Действительно, добавка метана в водород приводит к уменьшению объема плазмы. Этот эффект можно объяснить сменой основного иона в разрядной плазме [61]. Для разряда в чистом водороде основным ионом является H_3^+ , образующийся из первичного иона H_2^+ в результате быстрой реакции $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ [62]. При добавлении в газовую смесь метана происходит быстрая конверсия иона H_3^+ в результате реакции $\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ [62]. Для разряда в водород-метановой газовой смеси основным ионом становится C_2H_3^+ , который обладает большим коэффициентом рекомбинации по сравнению с ионом H_3^+ .

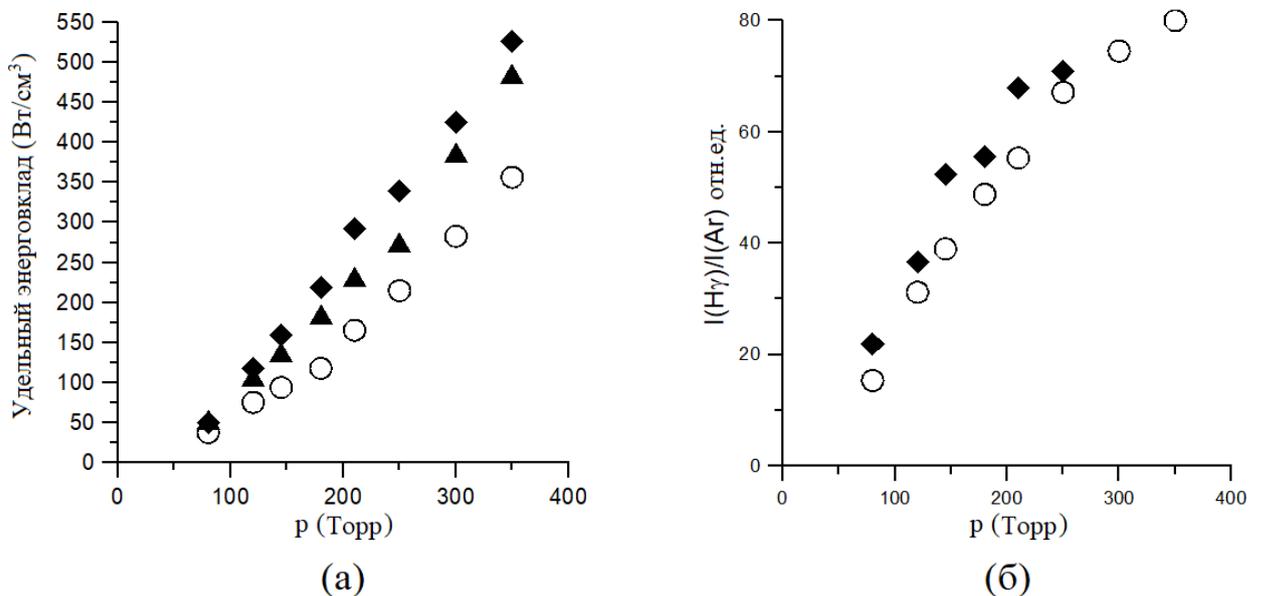


Рисунок 3.4. (а) Зависимость удельного энергоклада в плазму от давления газа, измеренная в водород-метановой газовой смеси с 1% содержанием метана по интегральной светимости плазмы (ромбы); по распределению интенсивности линии $\text{H}\alpha$ для водорода (треугольники); а также измеренная по интегральной светимости плазмы для разряда в чистом водороде (круги) при поглощенной мощности 2.3 кВт; (б) Отношение интенсивности линий излучения $\text{H}\gamma$ (434.0 нм) и Ar (811.5 нм) в чистом водороде (круги) водород-метановой газовой смеси с 1% содержанием метана (ромбы).

В CVD реакторе скорость роста алмазной пленки зависит от концентрации атомов водорода вблизи поверхности подложки. Для измерения концентрации атомарного водорода [H] в нашем эксперименте был выбран хорошо известный метод актинометрии [63], основанный на сравнении интенсивностей излучения атомарного водорода и актинометра – химически инертного газа (в нашем случае аргона), добавляемого в небольших количествах к рабочей смеси [64]. Для адекватности получаемых этим методом результатов необходимо выполнение следующих условий, как для атома водорода, так и для актинометра: (I) возбуждение излучающих уровней должно происходить электронным ударом из основного состояния, (II) пороговые энергии возбуждения должны быть возможно близки, (III) тушение уровней должно происходить известным образом. Первое условие применимости актинометрического метода, как показано в работах [65, 66], обычно выполняется в условиях работы CVD реактора. Исходя из результатов работы [65] можно сделать вывод о плохой пригодности для актинометрических измерений часто используемых [60, 66] линий $H\alpha$ ($n=3$, 656.3 нм, 12.09 эВ) и $Ar(2p_1)$, 811.5 нм, 13.48 эВ). Хотя разность энергий между энергиями возбуждения этих линий мала по сравнению с энергией возбуждения, но сравнима со средней энергией электронов. Это приводит к резкой зависимости отношения констант возбуждения от величины приведенного электрического поля E/N (отношение напряженности электрического поля E к плотности газа). Поэтому в проведенных экспериментах, как и в работе [64], для определения концентрации атомарного водорода была выбрана пара линий $Ar(2p_9)$, 811.5 нм, 13.08 эВ) и $H\gamma$ ($n=5$, 434.0 нм, 13.06 эВ). Эти линии имеют практически равную энергию верхнего уровня. Линия $Ar(2p_9)$ обладает достаточно большой интенсивностью и удобна для актинометрических измерений. Выполнение первых двух условий применимости актинометрического метода позволяет проводить относительные измерения концентрации водорода, при условии, что механизм тушения остается неизменным. Для абсолютных измерений необходимо знать скорость тушения верхних уровней. К сожалению, приводимые в различных работах [66-68] значения констант тушения уровней аргона и водорода значения сильно

различаются между собой. На Рисунке 3.4(б) представлены отношения интенсивностей выбранных линий для плазмы чистого водорода, а также для водород-метановой газовой смеси. Отношению этих линий пропорционально отношение концентрации атомарного водорода к полной концентрации нейтральных частиц в разряде ($[H]/N$). Из Рисунка 3.4(б) видно, что с ростом давления газа относительная концентрация атомов водорода возрастает более чем в четыре раза.

Температура газа является важным параметром при оптимизации условий осаждения алмазных пленок, так как от нее зависят скорости протекающих в плазме химических реакций. Для измерения температуры газа использовалось излучение перехода $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ (полоса Свана) радикала C_2 . На Рисунке 3.5 показана зависимость измеренной кинетической температуры от давления в водород-метановой газовой смеси с 1% содержанием метана при поглощённой в плазме мощности 2.3 кВт. Как видно из приведенного графика кинетическая температура незначительно возрастает с ростом давления газа. Это связано с тем, что основные затраты тепловой энергии идут на диссоциацию водорода, тем самым ограничивая рост температуры газа.

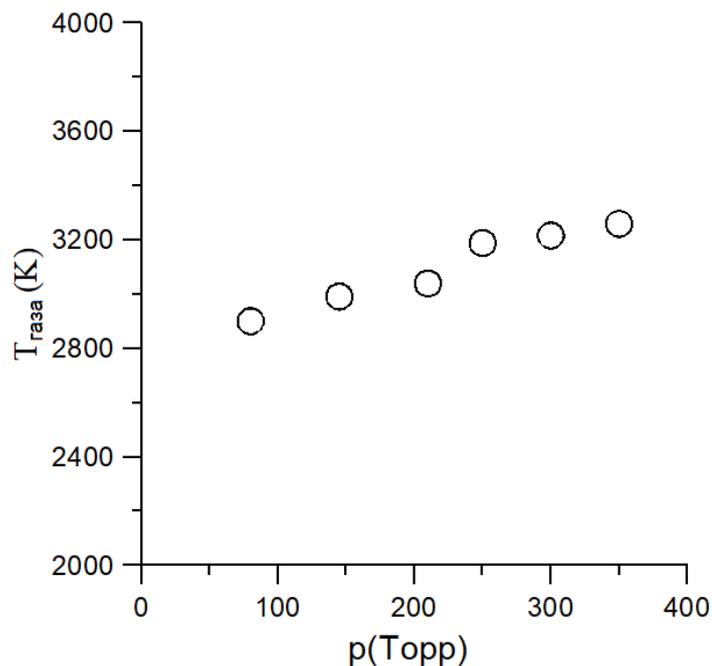


Рисунок 3.5. Зависимость температуры газа от давления.

Таким образом, разработанный метод экспериментального определения средней величины удельного энерговклада в плазму основан на определении объема плазмы по фотографиям разряда, сделанным через фильтр $H\alpha$ атомарного водорода и позволяет единообразно проводить вычисления удельного энерговклада в различных CVD реакторах и сравнивать режимы осаждения алмазных пленок. Метод свободен от недостатков произвольности в определении объема плазмы. Способ определения границы разряда (по уровню интенсивности 15%, взятому от максимального значения) позволяет определить объем плазмы с ошибкой в пределах 20 - 30%.

3.2. Исследование пространственного распределения удельного энерговклада, а также интенсивности излучения основных компонент плазмы СВЧ разряда в водороде

Скорость роста и однородность осаждаемого алмаза зависят от пространственного распределения концентрации атомов водорода вблизи подложки, которое в свою очередь зависит от величины и пространственного распределения удельного энерговклада в объеме плазмы. В разделе 3.1 предложен метод определения средней величины удельного энерговклада для более корректного сравнения условий роста в различных реакторах. Однако, при одном и том же среднем значении удельного энерговклада его пространственное распределение может быть различно. Результаты численного моделирования (см. Рисунок 3.3, а также результаты работ [69, 70]), показывают, что пространственные распределения удельного энерговклада и концентрации атомов водорода имеют существенно различную форму. Распределение удельного энерговклада сильно неоднородно вблизи подложки, тогда как максимум плотности атомов водорода наблюдается на некотором удалении от подложки. Эффект локализации удельного энерговклада в относительно тонком слое вблизи подложки увеличивается с ростом давления, которое сопровождается ростом удельного энерговклада. Этот эффект может оказывать существенное влияние на

рост алмаза даже при небольших изменениях формы подложки вместе с ее держателем, что наблюдается, например, в ряде экспериментов по росту монокристаллов алмаза [71-73], которые проводятся как правило при высоких значениях удельного энерговклада.

Эффект локализации удельного энерговклада вблизи подложки, обнаруженный в результате численного моделирования, нуждается в экспериментальной проверке. В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования СВЧ разряда (в том числе, в условиях высокого удельного энерговклада) с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. Основное внимание уделено исследованию пространственного распределения интенсивности излучения линий атомарного водорода и аргона в СВЧ разряде, поддерживаемом в CVD реакторе в широком диапазоне давлений от 80 до 500 Торр. Полученные профили интенсивности излучения атомов аргона характеризуют распределение удельного энерговклада и позволяют определить вид и масштаб его неоднородности в плазме. Исследования проведены с помощью плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора, описанного в разделе 2.1.

Для наблюдения оптических эмиссионных спектров использовался спектрометр Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD камерой Synapse CCD-2048x512 (см. раздел 2.3). Схема измерений приведена в разделе 2.3 на Рисунке 2.6. К водород-метановой газовой смеси добавлялся аргон в небольших количествах (не более 5%). При этом экспериментально проверялось, что такая добавка не влияла на интенсивности и распределение других линий излучения. Проводились измерения интенсивности следующих линий излучения: атомарного водорода $H\alpha$ (656.3 нм), $H\beta$ (486.1 нм), $H\gamma$ (434.1 нм), аргона Ar (750.4 нм и 811.5 нм), молекулы C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ (полоса Свана), около 516 нм) и радикала CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, около 430 нм).

Следует отметить, что наличие кварцевой колбы может приводить к искажениям пространственных распределений из-за бликов, т.е. отражения

излучения плазмы от поверхности колбы, которое также может попадать в световод. Поэтому наличие бликов и пространственное разрешение проверялось с помощью миниатюрной неоновой лампочки с размером разряда $\varnothing 1\text{мм} \times 3\text{мм}$, которая помещалась в различные места в области существования разряда внутри резонатора, после чего проводилось измерение пространственного распределения интенсивности ее излучения. В результате было установлено, что возможные блики от кварцевой колбы не вносят существенных искажений в пространственные распределения интенсивности излучения исследуемых линий. Пространственное разрешение на оси разряда составляло около 2-3 мм. Для экспериментов были выбраны следующие условия поддержания СВЧ разряда. Поглощаемая мощность 2.3 кВт была одинаковой во всех экспериментах (кроме одного эксперимента при давлении 40 Торр, при котором мощность была ниже – 1.8 кВт). Поток водорода был равным 200 ссст, давление газовой смеси изменялось от 80 до 500 Торр. Эксперименты проводились как в чистом водороде, так и в водород-метановой газовой смеси, при этом доля метана по отношению к водороду изменялась от 0.1% до 4%.

3.2.1. Неоднородность распределения удельного энерговклада

В первой серии экспериментов использовался водород с небольшой добавкой аргона. Хотя осаждение алмаза происходит в смесях водорода с углеродосодержащим газом, использование чистого водорода оправдано тем, что такая смесь представляется более простой для последующего теоретического анализа.

Численное моделирование [69, 70] показывает, что, при высоких давлениях, удельный энерговклад (W) вдоль оси разряда распределен крайне неоднородно и имеет ярко выраженный максимум у поверхности подложки. При этом температура электронов также имеет максимум непосредственно вблизи подложки. Концентрация электронов имеет максимум на небольшом (несколько миллиметров) удалении от подложки. Интенсивность линий излучения пропорциональна концентрации частиц на возбужденном уровне N^* . Будем

считать, что основным механизмом возбуждения является возбуждение электронным ударом из основного состояния, тогда N^* может быть найдена из следующего уравнения:

$$\frac{dN^*}{dt} = k^*(T_e)NN_e - \frac{N^*}{\tau} - \sum_n k_{qn}(T_g)N^*N_n \quad (1)$$

Здесь N – концентрация частиц в основном состоянии, $k^*(T_e)$ – константа возбуждения электронным ударом, зависящая от температуры электронов T_e , N_e – концентрация электронов, τ – спонтанное время жизни, $k_{qn}(T_g)$ – константа тушения при столкновении с частицами n -ого сорта, зависящая от температуры газа T_g , N_n – концентрация частиц n -ого сорта. В стационарном случае:

$$N^* = \frac{k^*(T_e)NN_e}{1/\tau + \sum_n k_{qn}(T_g)N_n} \quad (2)$$

Таким образом, из-за того, что скорость возбуждения (числитель в (2)) велика в области высокого W , пространственное распределение интенсивностей линии излучения компоненты с постоянной относительной концентрацией будет иметь пространственное распределение с максимумом вблизи подложки.

На Рисунке 3.6 приведены измеренные пространственные распределения вдоль оси разряда Z интенсивностей (нормированных на максимальное значение) линий атомарного водорода $H\alpha$ и аргона при различных давлениях.

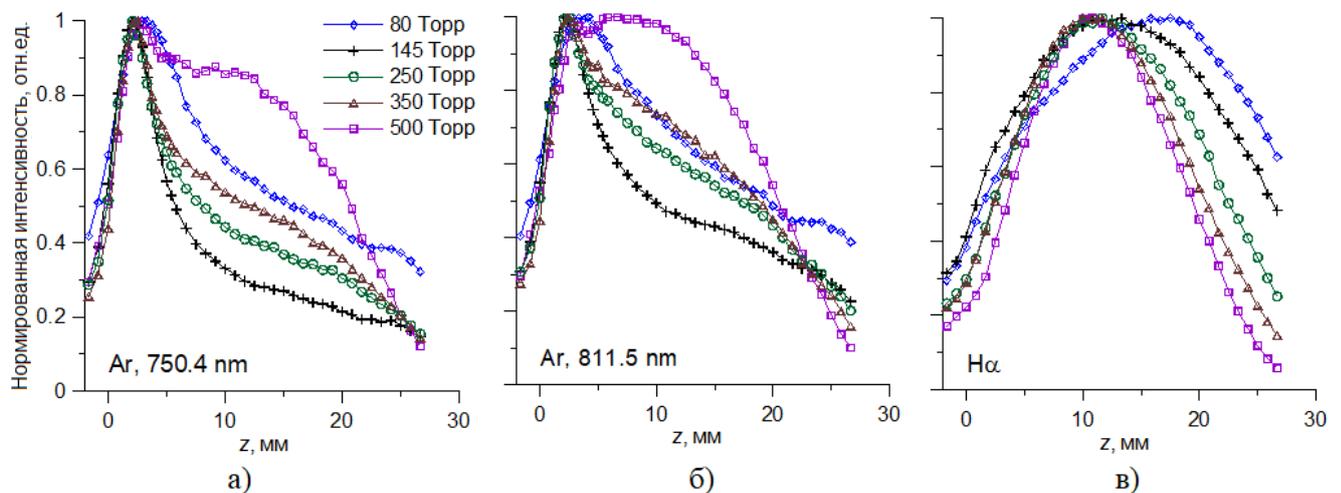


Рисунок 3.6. Распределение интенсивности линий излучения аргона 750.4 нм (а), 811.5 нм (б) и атомарного водорода $H\alpha$ (в) вдоль оси разряда Z при различном давлении.

Как видно из Рисунка 3.6(a), профиль интенсивности линии излучения аргона имеет резкий максимум вблизи подложки. Этот эффект связан с неоднородным распределением удельного энерговклада в плазму. Но в то же время, максимум интенсивности излучения атомов водорода расположен в другой области на некотором отдалении от подложки. Это связано с уменьшением концентрации атомов водорода вблизи подложки из-за потерь, вызванных диффузией и рекомбинацией атомов водорода на ее поверхности. В целом, распределение интенсивности излучения аргона близко к получаемому в результате численного моделирования распределению удельного энерговклада вдоль оси разряда, (см., например, соответствующие зависимости, приведенные в разделе 3.1, а также результаты работы [69]). Интересно отметить, что при низком давлении (40 Торр) максимума излучения аргона вблизи подложки не наблюдается (Рисунок 3.7), что также соответствует результатам численного моделирования, согласно которым область максимального значения удельного энерговклада при низких давлениях удаляется от подложки [70].

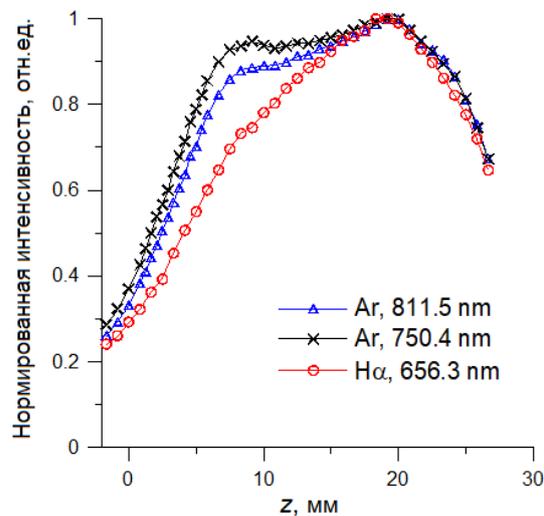


Рисунок 3.7. Распределения интенсивности линий излучения аргона 750.4 нм и 811.5 нм и атомарного водорода Hα вдоль оси разряда Z при давлении 40 Торр.

С увеличением давления при постоянной мощности происходит уменьшение наблюдаемых размеров разряда и сужение распределения интенсивности излучения атомарного водорода (Рисунок 3.6(в)). Такое поведение разряда является типичным и наблюдается во многих экспериментах [26, 74].

Рисунок 3.6 содержит информацию только о форме пространственного распределения интенсивности линий, но не о величине интенсивности. Зависимость максимальной величины интенсивности линий излучения аргона и атомарного водорода от давления приведена на Рисунке 3.8. Отметим, что для каждой линии и значения давления величина интенсивности определялась в максимуме распределения по оси Z , т.е. при несколько разном значении координаты z .

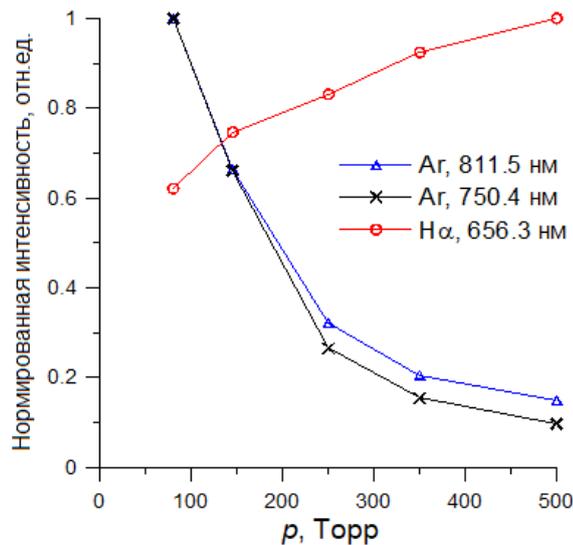


Рисунок 3.8. Зависимость максимальной величины интенсивности линий излучения аргона 750.4 нм и 811.5 нм и атомарного водорода Hα от давления.

Также было исследовано излучение молекулярного водорода: получено пространственное распределение интенсивности диссоциативного континуума водорода [75, 76], переход $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$. На Рисунке 3.9 приведены распределения интенсивности излучения диссоциативного континуума вдоль оси разряда. Из Рисунка 3.9 видно, что распределение интенсивности излучения диссоциативного континуума водорода также имеет ярко выраженный максимум вблизи подложки, как и распределение интенсивности излучения аргона.

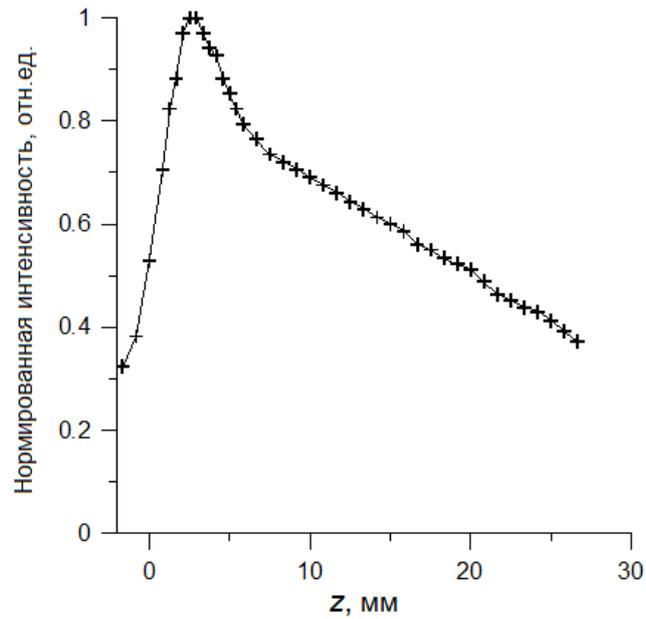


Рисунок 3.9. Распределение интенсивности излучения диссоциативного континуума молекулярного водорода ($a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$) вдоль оси разряда Z в районе длины волны 430 нм при давлении 145 Торр.

Отметим, что в работе [77] исследовались пространственные распределения интенсивности излучения молекулярного и атомарного водорода при изменении давления в диапазоне 50 – 275 Торр. В работе [77] изучалось излучение разрешенной структуры перехода $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$. При этом форма распределения интенсивности излучения линии $H\alpha$ вдоль оси разряда очень похожа на полученную в данной работе (Рисунок 3.6(в)), а распределение интенсивности излучения молекулярного водорода имеет форму близкую к треугольнику с максимумом вблизи подложки. В работе [78] были проведены аналогичные исследования пространственного распределения интенсивности излучения аргона и атомарного водорода с помощью оптической эмиссионной спектроскопии, и так же максимум в распределении интенсивности аргона находился вблизи подложки, однако, профиль распределения был менее резким, чем в наших экспериментах.

3.3. Исследование плазмы СВЧ разряда при высоких удельных энергозатратах с помощью оптической эмиссионной спектроскопии в водород-метановой газовой смеси

Исследования, аналогичные обсуждаемым в разделе 3.2 для случая чистого водорода, были продолжены также и в водород-метановой газовой смеси. Целью этой серии экспериментов было определение зависимости пространственного распределения интенсивностей излучения основных компонент разряда от содержания метана. В проведенной серии экспериментов были исследованы распределения интенсивностей излучения атомарного водорода, аргона и молекул C_2 и CH от содержания метана в газовой смеси, подаваемой в реактор. Появление углеродосодержащих компонент в газовой смеси приводит к значительному увеличению интенсивности всех линий излучения (Рисунок 3.10). Известно, что появление углеродосодержащих компонент в газовой смеси приводит к смене основного иона с H_3^+ на углеводородные ионы [26, 79], которые имеют больший коэффициент рекомбинации и меньшую подвижность. В результате в разряде для компенсации возросших потерь электронов несколько увеличивается температура электронов [80]. Рост температуры электронов приводит к увеличению интенсивности излучения всех компонент разряда. Увеличение интенсивности излучения при добавке метана к водороду наблюдалось также и в экспериментах других групп, см. например [66, 79]. Отметим, что в CVD реакторах для синтеза алмаза даже при отсутствии углеродосодержащей компоненты в подаваемой смеси газов углеродосодержащие молекулы могут присутствовать в плазме разряда из-за эмиссии углерода, ранее осевшего на стенки вакуумной камеры и держатель подложки. Как видно из Рисунка 3.10, даже малое содержание метана порядка 0.1% уже существенным образом влияет на интенсивность излучения линий. В наших экспериментах использовались новая кварцевая колба и держатель подложки, поэтому содержание углеродосодержащих компонент в плазме при отсутствии подачи метана было крайне низким.

Форма пространственного распределения интенсивности линий атомарного

водорода практически не менялась (Рисунок 3.11(б)). В то же время интенсивность излучения аргона (Рисунок 3.11(а)) вблизи подложки ($z \approx 12$ мм) в области максимума возрастала примерно в 3 раза (Рисунок 3.10), а на некотором удалении от нее в области максимума излучения атомов водорода ($z \approx 17$ мм) возрастала примерно в 5.5 раз. Таким образом, в этой области интенсивности всех измеренных линий излучения аргона и атомарного водорода возрастали примерно в одинаковое число раз. Этот эффект может быть объяснен следующим образом: при высоких давлениях в центральной области разряда основным механизмом потерь электронов является рекомбинация, а в области вблизи подложки значительную роль играет амбиполярная диффузия электронов к ее поверхности с последующей рекомбинацией на поверхности. Поэтому при смене иона происходит наиболее существенное увеличение потерь электронов в центральной области разряда из-за увеличения рекомбинации, а увеличение потерь вблизи подложки менее существенное.

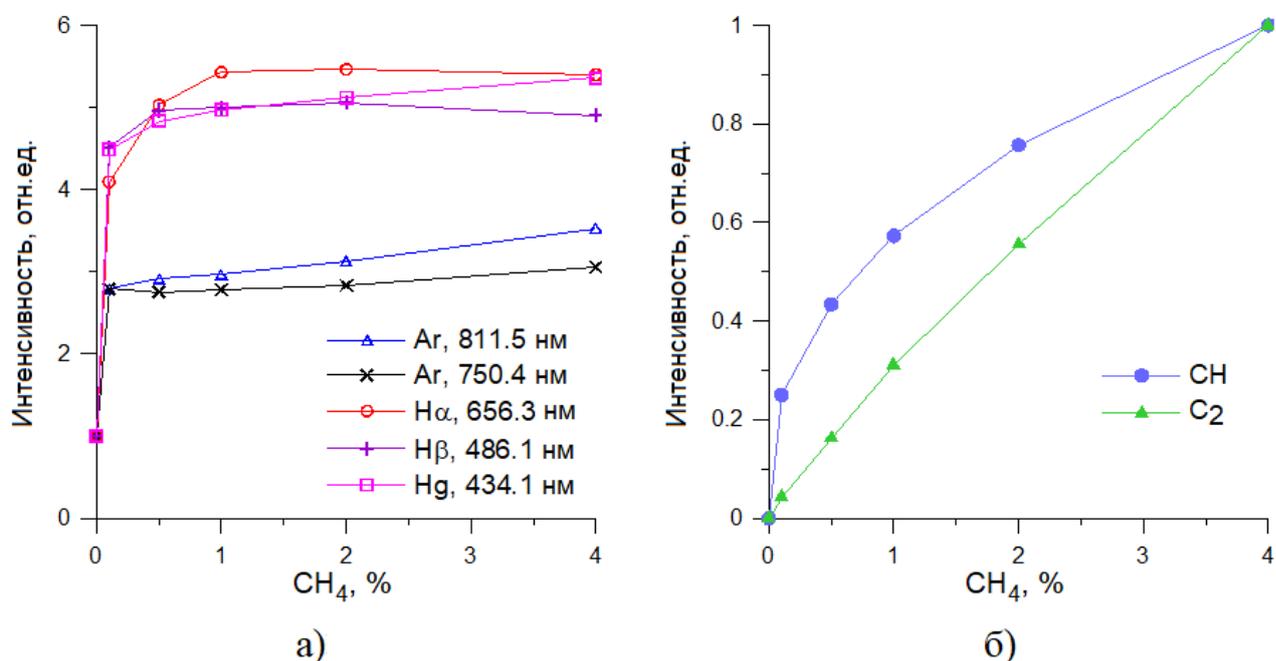


Рисунок 3.10. (а) Изменение величины максимума пространственного распределения интенсивностей излучения при варьировании содержания метана в газовой смеси, подаваемой в реактор. Значение максимумов интенсивности каждой линии аргона 750.4 нм и 811.5 нм и атомарного водорода H α , H β , H γ нормировано на значение при отсутствии метана в газовой смеси. (б) Интенсивности излучения молекул C₂ и CH нормированные на максимальное значение при 4% метана.

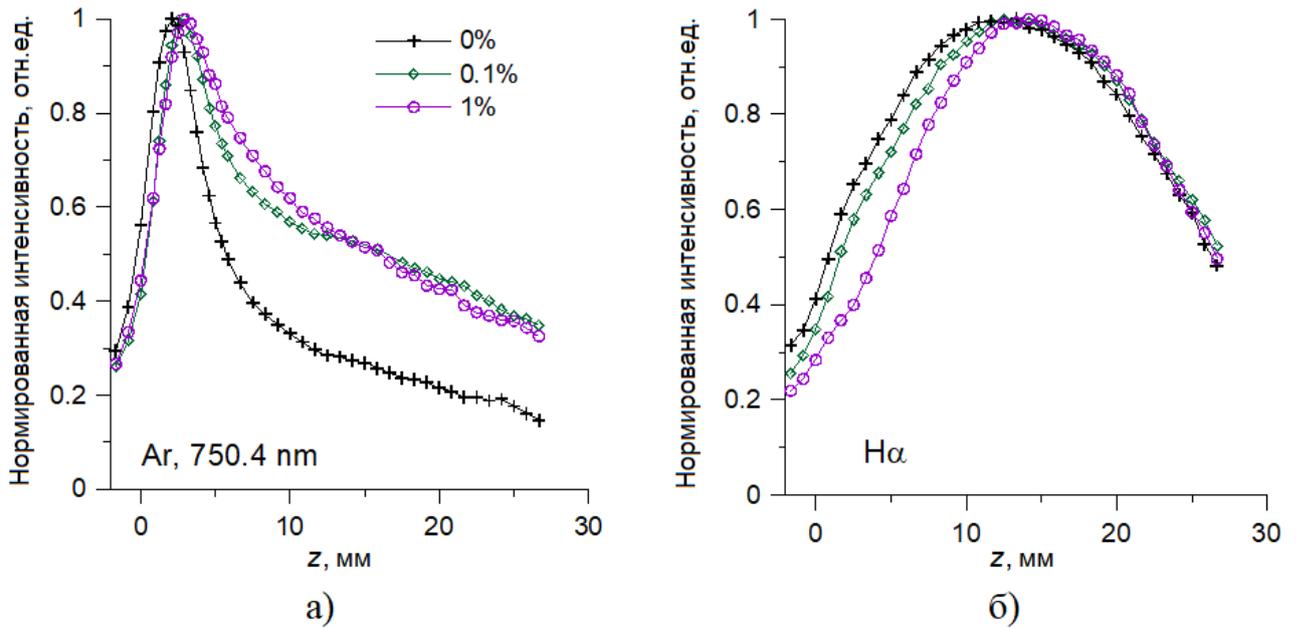


Рисунок 3.11. Распределения интенсивности линий излучения аргона 750.4 нм (а) и атомарного водорода $H\alpha$ (б) вдоль оси разряда Z при различном содержании метана и давлении 145 Торр.

Оценим изменение энергии электронов, соответствующее увеличению интенсивности излучения в 5 раз. Будем предполагать, что ионизация и возбуждение уровней происходит электронным ударом из основного состояния, а скорость тушения уровней не меняется при добавлении метана. Тогда интенсивность излучения пропорциональна константе возбуждения. Зависимость констант реакций с участием электронов от их энергии представим в следующем виде [80]:

$$k(T_e) \propto T_e^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{T_e}\right), \quad (1)$$

где E – пороговая энергия соответствующего процесса (возбуждения, ионизации), T_e – температура электронов, под которой для наших целей следует понимать характеристику функции распределения электронов по энергиям в ее «хвосте», т.е. при энергиях, превышающих пороги возбуждения. Характерное значение величины $T_e \approx 0.6$ эВ [77]. В таблице 3.1 приведены величины изменения констант при увеличении T_e от 0.6 эВ до 0.648 эВ. Как видно, константы возбуждения всех излучающих уровней увеличиваются примерно в одно и то же количество раз. Увеличение частоты ионизации в 6-7 раз для компенсации возросших

рекомбинационных потерь также выглядит вполне разумным. (Константа рекомбинации углеродосодержащих ионов имеет величину порядка нескольких единиц $10^{-7} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ [26]. Константа рекомбинации иона H_3^+ зависит от различных факторов и также имеет величину порядка нескольких единиц $10^{-7} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ [81, 82])

Разумеется, рост температуры электронов приводит и к увеличению константы диссоциации молекулярного водорода электронным ударом. Однако, при высоких значениях W основным механизмом образования атомов водорода является термическая диссоциация [26]. Поэтому при добавлении метана к рабочей смеси отношение интенсивностей излучения аргона и атомов водорода в центральной области разряда практически не меняется.

Таблица 3.1. Изменение величин констант при увеличении температуры электронов в «хвосте» функции распределения с 0.6 эВ до 0.648 эВ.

Уровень	Энергия уровня, эВ	Изменение константы, разы
Ar, 2p1, 750.4 nm	13.48	5.5
Ar, 2p9, 811.5 nm	13.08	5.2
H, n=3, H α	12.09	4.6
H, n=4, H β	12.75	5.0
H, n=5, H γ	13.06	5.2
H ₂ , ионизация	15.43	7.0
H, ионизация	13.61	5.6

Таким образом, добавка метана не влияет в целом на форму пространственных распределений интенсивностей различных линий. Также следует отметить, что максимумы пространственных распределений интенсивности излучения углеродосодержащих компонент C_2 и CN сдвинуты еще дальше от подложки, чем максимум распределения излучения атомарного водорода (Рисунок 3.12). Поэтому, наблюдаемые зрительно или с помощью фотокамеры форма и размеры разряда существенным образом отличаются от

распределения удельного энерговклада в плазму. Этот эффект обязательно надо иметь в виду при выборе режимов работы CVD реактора, особенно при условиях больших удельных энерговкладов.

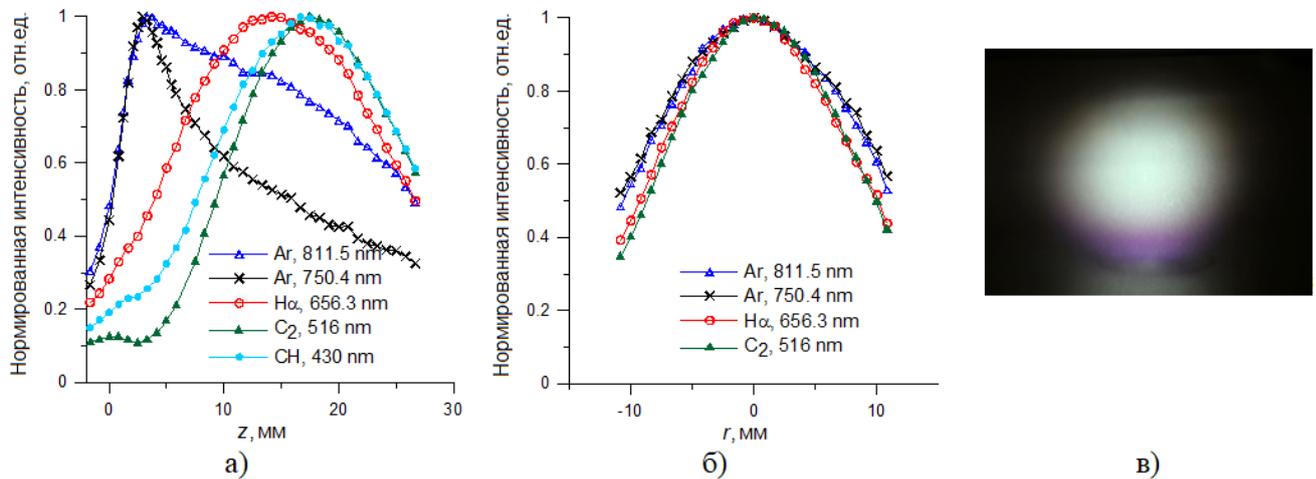


Рисунок 3.12. Распределение интенсивности линий излучения аргона 750.4 нм и 811.5 нм, атомарного водорода H α и молекул C $_2$ и CH при давлении 145 Торр и содержании метана 1% вдоль оси разряда Z (а) и вдоль радиальной координаты (б). Общий вид разряда (в) в водород-метановой смеси.

Обращает на себя внимание различие в пространственных распределениях интенсивностей линий аргона 750.4 нм и 811.5 нм, интенсивность линии 750.4 нм спадает быстрее, чем 811.5 нм (Рисунок 3.13). Так, при давлении 145 Торр при изменении координаты от $z \approx 6$ мм до $z \approx 17$ мм интенсивность линии 750.4 нм уменьшается в 3,6 раза, а линии 811.5 нм – в 2,3 раза. Такое же поведение наблюдается и при наличии метана в смеси. Интенсивность линии пропорциональна населенности соответствующего возбужденного уровня, которая в свою очередь пропорциональна скорости возбуждения уровня и обратно пропорциональна скорости его тушения. Поэтому, такая разница в распределении интенсивности линий может быть объяснена различием в распределении возбуждения или/и тушения. Скорость возбуждения уровня пропорциональна концентрации электронов и константе возбуждения электронным ударом, которая зависит от температуры электронов. Но, как следует из приведенных в Таблице 3.1 экспериментальных данных, при изменении температуры электронов

константы возбуждения изменяются примерно в одно и то же число раз. Таким образом, разница в поведении этих линий не может быть объяснена различием в изменении скорости возбуждения. Поэтому, можно заключить, что она объясняется разницей в тушении.

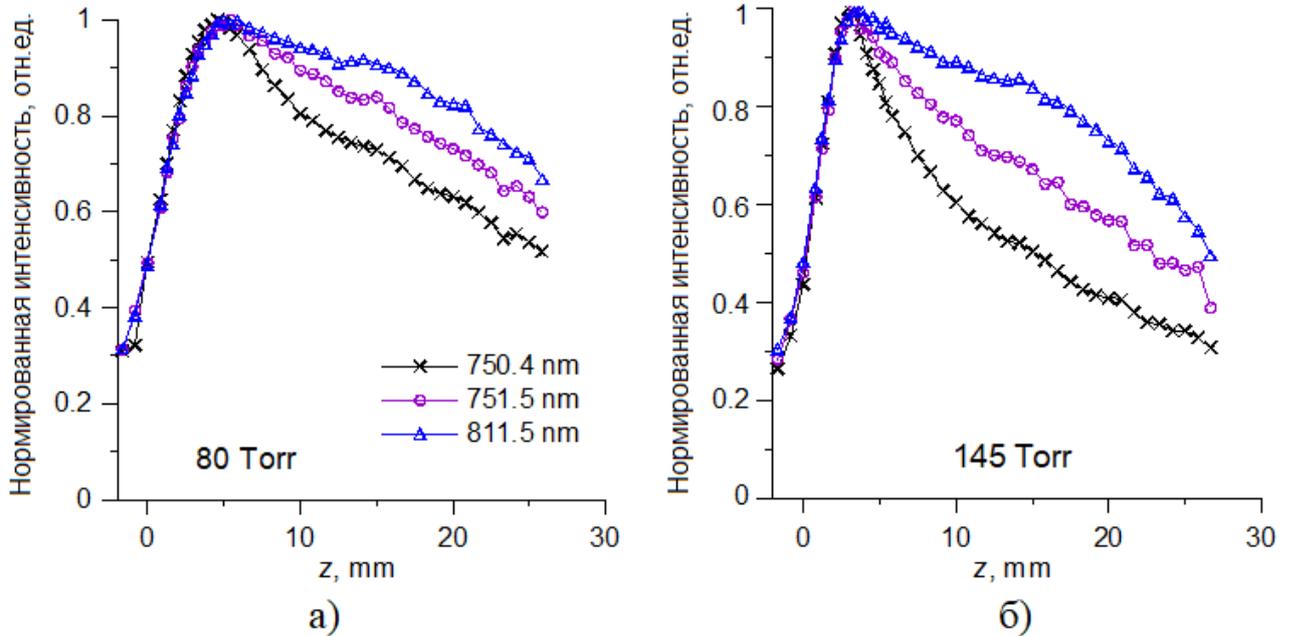


Рисунок 3.13. Распределение интенсивности линий излучения аргона 750.4, 811.5 и 751.5 нм вдоль оси разряда Z при различном давлении газовой смеси (а – 80 Torr, б – 145 Torr).

При малых концентрациях аргона в смеси $\text{Ar}+\text{H}_2$ тушение его возбужденных уровней может происходить при столкновениях с молекулами и атомами водорода. Задача определения сечений (и констант) столкновительного тушения аргона важна, т.к. он часто используется для оптических диагностик плазмы, в том числе как актинометр (см., например, [66]). Поэтому столкновительное тушение аргона изучается различными группами ученых, (см. например работу [83] и ссылки в ней), но эта проблема еще далека от окончательного решения.

Согласно работе [84] сечение тушения уровня $2p1$ аргона молекулами водорода составляет $\sigma_{q,\text{H}_2} = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, что примерно в 20 раз меньше, чем для других уровней. В этом случае константа тушения при температуре газа 3300 К (типичной для разряда в CVD реакторах [26]) будет равна $k_{q,\text{H}_2} = \sigma_{q,\text{H}_2} \langle V \rangle \approx 9.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ($\langle V \rangle$ - средняя скорость столкновения молекул). Тогда при давлении 145

Торр скорость тушения составит $k_{q,H_2} N_{H_2} \approx 3.9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Что сравнимо с вероятностью излучательного перехода, которая равна $4.45 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. У подложки температура газа уменьшается до температуры подложки (порядка 1000-1300 К) и скорость тушения немного возрастает.

3.4. Контракция разряда при высоких давлениях газа

Удельный энерговклад в плазму в микроволновых CVD реакторах возрастает с увеличением давления газа. Рост удельного энерговклада сопровождается увеличением концентрации атомарного водорода (см. раздел 3.1), который играет ключевую роль в процессе CVD синтеза алмаза в водород-метановой газовой смеси. Соответственно, увеличение концентрации атомарного водорода позволяет значительно увеличить скорость роста алмаза [24, 60]. Например, при давлении 300 Торр концентрация атомарного водорода в объеме плазмы достигает 40% от полного числа молекул [60]. Возникает вопрос, до какого предела можно повышать давление газовой смеси в CVD реакторе с целью увеличения концентрации атомов водорода?

В данном разделе представлены результаты исследований СВЧ разряда в CVD реакторе для осаждения алмаза в ранее практически неисследованном диапазоне давлений газа 300–500 Торр. Эксперименты проводились с помощью плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора, описанного в разделе 2.1. В результате проведенной серии экспериментов обнаружено, что в водород-метановой газовой смеси, которая обычно используется для синтеза алмаза, существует пороговое давление, начиная с которого происходит контракция микроволнового разряда (Рисунок 3.14).

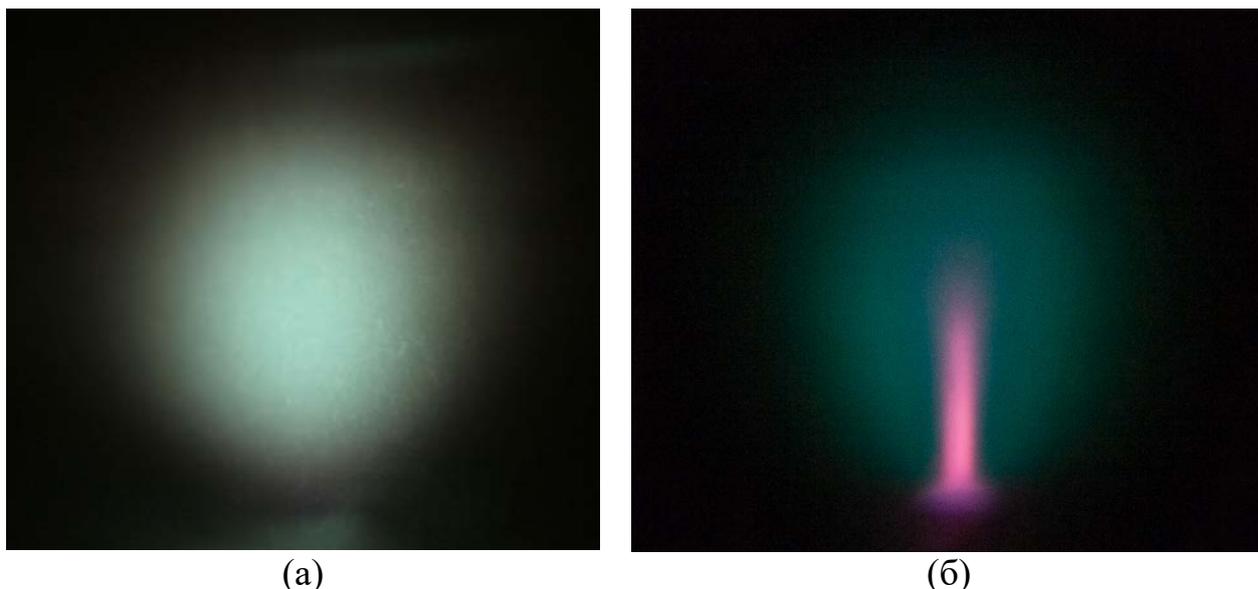


Рисунок 3.14. Фотографии разряда: диффузная форма при давлении 350 Торр (а) и контрагированная - при давлении 380 Торр (б).

Эксперименты проводились как в чистом водороде, так и в смеси газов H_2+CH_4 при содержании метана 1%. Поглощаемая в реакторе микроволновая мощность составляла 2.3 кВт. Зависимость величины удельного энергозатрата в плазму от давления для данного реактора была приведена в разделе 3.1. Удельный энергозатрат изменялся от 50 Вт/см^3 при давлении 80 Торр до 500 Вт/см^3 при давлении 350 Торр. В данном разделе приведены результаты экспериментов, проведенных в области еще более высоких давлений, и, соответственно, больших значениях удельного энергозатрата. Во всем диапазоне давлений, как в чистом водороде, так и в смеси газов H_2+CH_4 , наблюдаемая форма разряда имела вид эллипсоида, объем которого уменьшался с ростом давления. В чистом водороде поведение разряда не изменилось - с ростом давления форма разряда качественно не менялась, а объем плазмы уменьшался. Однако в смеси газов H_2+CH_4 при превышении давления 375 Торр форма разряда скачкообразно менялась, разряд переходил в контрагированную форму с ярким тонким цилиндрическим филаментом, вытянутым вдоль направления электрического поля (Рисунок 3.14 (б)). Такая форма разряда сохранялась при увеличении давления до 500 Торр (наибольшее рабочее давление в данном реакторе). При уменьшении давления газа наблюдался гистерезис, контрагированная форма переходила в однородную

(диффузную), Рисунок 3.14(а), при снижении давления на 20–30 Торр от порога возникновения.

Для понимания причины контракции разряда в данном эксперименте были измерены пространственные распределения интенсивности излучения линии атомарного водорода $H\alpha$ и молекулы C_2 (переход $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ около 516 нм), см. Рисунок 3.15 и 3.16. Схема измерений была описана ранее (см. Рисунок 2.6). Хорошо видно, что при контракции происходит резкое изменение объема плазмы, из которого происходит излучение атомов водорода. При этом, как видно из фотографии разряда (Рисунок 3.14) и радиального распределения интенсивности (Рисунок 3.15(б)), размер области вблизи подложки, в которой существует атомарный водород, составляет всего несколько миллиметров. Очевидно, что в таком режиме осаждение CVD алмаза даже на небольшие монокристаллические подложки (например, 3x3 мм) может быть сильно неоднородным или даже невозможным. На Рисунке 3.15 приведены нормализованные значения интенсивностей, но абсолютная величина интенсивности излучения (в максимуме ее значения) при контракции возрастает более чем в 10 раз.

Распределение интенсивности излучения молекулы C_2 в контрагированной форме разряда шире, чем распределение интенсивности излучения атомарного водорода. Это хорошо видно и на фотографии разряда на Рисунке 3.14(б), где яркий филамент на оси разряда имеет сиреневый оттенок (излучение молекулярного и атомарного водорода), а окружающий его ореол имеет зеленый цвет (излучение молекулы C_2). Возбуждение атомов водорода с высокой энергией возбуждения (энергия третьего уровня, соответствующего излучению линии $H\alpha$, равна 12.1 эВ) происходит электронным ударом и наблюдается в области, где велика концентрация электронов и атомов водорода. Излучение молекулы C_2 наблюдается из более широкой области, что может быть объяснено тем, что в возбуждении уровня $d^3\Pi_g$ (энергия 2.41 эВ) большую роль играют процессы без участия электронов, столкновения молекул и/или хемолюминесценция [85, 86].

Как известно [87], для контракции разряда необходимо выполнение двух условий: во-первых, должна быть нелинейная зависимость частоты ионизации

нейтральных частиц от концентрации электронов, и, во-вторых, гибель электронов должна иметь объемный характер. Хорошо известен механизм образования нитевидной структуры в СВЧ разряде в результате развития ионизационно-перегревной неустойчивости [88]. Её природа связана с уменьшением плотности газа из-за его нагрева и увеличением энергии электронов и, следовательно, частоты ионизации за счет роста величины приведенного электрического поля E/N (E – среднеквадратичная напряженность электрического поля, N – концентрация молекул). По вращательной структуре излучения перехода $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ молекулы C_2 [89] была определена температура газа, распределение которой также представлено на Рисунке 3.16. Из рисунка видно, что нагретая область заметно превышает размеры филамента, в области которого наблюдается лишь незначительное увеличение температуры. Поэтому в данном случае контракцию разряда нельзя связать с развитием ионизационно-перегревной неустойчивости.

Отметим, что контракция разряда происходит в смеси H_2+CH_4 и не наблюдалась в чистом водороде. Добавка метана к водороду приводит к смене иона с H_3^+ на углеродосодержащие ионы, которые имеют значительно больший коэффициент рекомбинации и меньшую подвижность [72, 62]. Увеличение рекомбинации и уменьшение диффузии обеспечивают объемные потери электронов. Оценки показывают, что диффузионная длина потерь за счет рекомбинации $\sqrt{D_a/(\alpha N_e)}$, где D_a – коэффициент диффузии, α – коэффициент рекомбинации, N_e – концентрация электронов, составляет порядка 1–2 мм. Нелинейная зависимость частоты ионизации нейтралов возникает из-за известного эффекта, состоящего в том, что при диссоциации молекулярного газа происходит увеличение энергии электронов [89]. Таким образом, увеличение концентрации электронов приводит к росту степени диссоциации молекулярного водорода, что ведет к увеличению температуры электронов и константы ионизации электронным ударом. Как показывают актинометрические измерения, степень диссоциации водорода увеличивается с ростом давления газа [60].

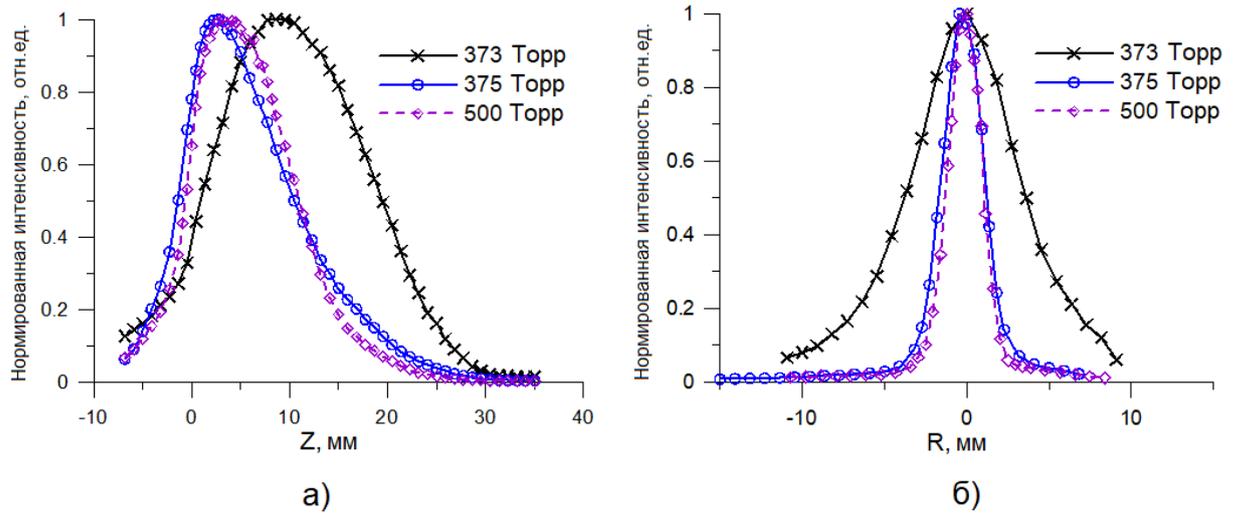


Рисунок 3.15. Распределения интенсивности излучения линии атомарного водорода $H\alpha$: *a* – вдоль оси разряда *Z*, *б* – вдоль оси *R*: \times – однородный разряд при давлении 373 Торр, \circ – контрагированный разряд при давлении 375 Торр, \diamond – контрагированный разряд при давлении 500 Торр.

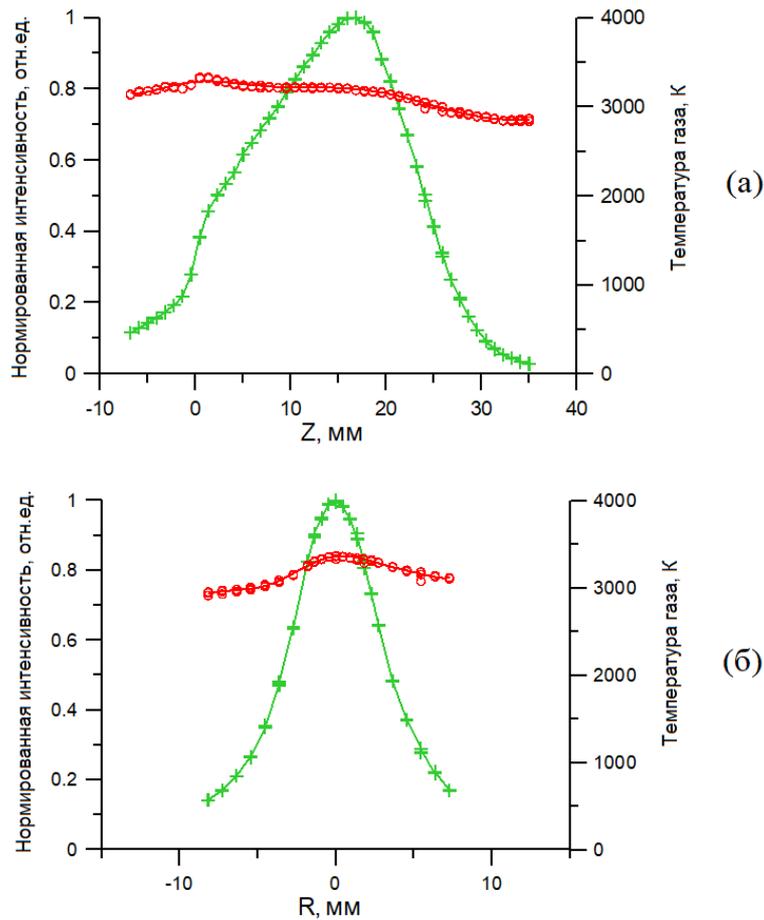


Рисунок 3.16. Распределения интенсивности излучения молекулы C_2 (переход $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ около 516 нм) (+) и температуры газа (o) в контрагированной форме разряда при давлении 375 Торр: (a) – вдоль оси разряда *Z*, (б) – вдоль оси *R*.

Таким образом, впервые обнаружено, что СВЧ разряд в смеси газов H_2+CH_4 в CVD реакторе для осаждения алмаза переходит в контрагированную форму при достижении некоторого порогового давления (375 Торр). Образование контрагированной формы может быть объяснено объемными потерями электронов за счет быстрой рекомбинации углеродосодержащих ионов и нелинейным механизмом роста концентрации электронов из-за увеличения их энергии с повышением степени диссоциации водорода. Обнаруженный эффект контракции разряда в водород-метановой газовой смеси накладывает ограничения на режимы работы CVD реакторов для осаждения алмаза.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК

В настоящее время CVD алмаз рассматривается как один из перспективных широкозонных полупроводников для создания следующего поколения мощных и высокочастотных электронных приборов, способных работать в условиях высоких температур и обладающих радиационной стойкостью [7]. Современные CVD-технологии позволили получать эпитаксиальные слои алмаза высокого кристаллического совершенства с контролируемым содержанием примесей. Однако по сравнению с традиционными полупроводниками примеси в алмазе (бор, фосфор) имеют более глубокие энергетические уровни: самая мелкая примесь в алмазе – бор – имеет энергию активации около 370 мэВ при низкой степени легирования и ионизована при комнатной температуре менее, чем на 1%, поэтому получение высокой концентрации основных носителей заряда является проблемой для данного материала. Это означает, что для получения достаточной концентрации носителей требуется использовать на порядок более высокие степени легирования по сравнению с традиционными полупроводниками. Исследование плазмохимического синтеза легированных бором алмазных слоёв, в том числе сильнолегированных алмазных слоёв (с концентрацией бора $>10^{20}$ см⁻³) является, таким образом, актуальной задачей для разработки полупроводниковых приборов на основе алмаза. Исследования синтеза алмазных плёнок легированных бором проводились многими научными группами [90-95], при этом подавляющая часть работ посвящена синтезу легированного алмаза в водород-метановой смеси с малыми добавками диборана (B₂H₆). Таким образом, процесс синтеза легированного бором алмаза в смеси H₂/CH₄/B₂H₆ достаточно хорошо изучен. Так, например, известны зависимости эффективности встраивания бора от условий роста в такой смеси, получены сильнолегированные бором слои и определены их электрические характеристики (раздел 1.3). Однако, существуют и проблемы, не решенные для данной смеси. Одной из главных проблем является

синтез толстых (> 100 мкм) сильнолегированных алмазных слоёв, который оказывается крайне затруднён (и практически невозможен без периодических остановок процесса и очистки реактора) в силу образования сажи в реакторе при высоких уровнях легирования, препятствующей дальнейшему осаждению [13]. В этой связи представляет значительный интерес исследование процессов легирования бором в других многокомпонентных газовых смесях. Так, например, известно, что малые добавки кислорода могут оказывать положительное влияние на качество алмазных плёнок, а также приводят к изменению некоторых плазмохимических процессов, происходящих в микроволновой плазме в процессе роста алмаза [91, 92]. Малые добавки кислорода использовались некоторыми исследователями также и в процессе синтеза легированного бором алмаза [45, 90]. Однако, синтез легированного бором алмаза в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси все ещё является малоизученной областью, исследование которой потенциально может привести к усовершенствованию методик синтеза легированных бором алмазных слоёв. В данной главе представлены результаты экспериментального исследования синтеза эпитаксиальных слоёв монокристаллического CVD алмаза, легированного бором, в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси. При этом особое внимание уделено выявлению связи процессов, происходящих в плазме (таких, как наработка бор-содержащих радикалов) и эффективности встраивания бора в решётку алмаза, за которые ответственны поверхностные процессы. Другой целью исследования процессов легирования бором в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси, имеющей ясное практическое значение, имело выяснение возможных преимуществ при синтезе толстых сильнолегированных алмазных слоёв с целью преодоления ограничений стандартной водород-метановой газовой смеси с добавками диборана.

4.1. Исследование влияния кислорода на процесс плазмохимического синтеза легированных бором алмазных плёнок

Влияние кислорода на процессы легирования алмазных плёнок изучено достаточно слабо, в литературе существует лишь небольшое количество работ на

эту тему [45, 90, 91, 93]. В работе [45] добавки кислорода использовались для получения слаболегированных слоёв ($[B] \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Концентрация бора по измерениям ВИМС уменьшалась на 2 порядка при добавлении 0.25% O_2 . В работе [93] исследовалось влияние кислорода на морфологию монокристаллических алмазных слоёв легированных бором. В этой работе показано, что с добавлением кислорода изменяется отношение скоростей роста разных кристаллографических плоскостей. В частности, это означает, что поверхности с ориентацией $\{110\}$ могут быть подавлены, начиная с некоторого уровня бора, что ведет к увеличению желаемой площади поверхности с ориентацией $\{100\}$.

Таким образом, из результатов работ [45, 90, 91, 93] следует, что малые добавки кислорода могут оказывать существенное влияние на процесс синтеза легированных бором монокристаллических алмазных слоёв. Также известно, что малые добавки кислорода могут приводить к улучшению качества выращенных алмазных слоёв за счет селективного травления неалмазной фазы на растущей поверхности [92], что, несомненно, должно привести к улучшению электрических характеристик. Однако механизмы влияния кислорода на процессы синтеза легированного алмаза не изучены в полной мере.

В связи с опубликованными в литературе данными, возникают следующие вопросы. Возможен ли синтез сильнолегированных алмазных слоёв в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси? Может ли он иметь преимущества по сравнению с синтезом легированных слоёв в стандартной водород-метановой газовой смеси с добавками диборана? В работе [91] было проведено численное моделирование газофазных реакций с участием бора и кислорода как в реакторе с горячей нитью, так и в плазме СВЧ реактора и получен большой объём данных о концентрациях различных бор-содержащих и кислород-содержащих молекул. В частности, результаты моделирования показали, что присутствие кислорода в газовой смеси приводит к конверсии радикалов BH_x ($x=0-3$) в молекулы H_yBO ($y=1,2$), но существенное уменьшение концентрации атомов бора происходит только при сравнимом содержании бора и кислорода в смеси. Тем не менее, несмотря на предпринятые усилия по моделированию плазмохимических

процессов в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси [91], детального понимания всех происходящих в такой смеси процессов не достигнуто, поскольку они всё ещё остаются малоисследованными с экспериментальной точки зрения.

С целью изучения влияния кислорода на процесс синтеза (в частности, встраивания бора) и характеристики монокристаллических алмазных слоёв легированных бором была проведена серия экспериментов с помощью плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора, описанного в разделе 2.1. Используемый метод легирования бором описан в разделе 2.3. Для легирования использовался раствор триметилбората ($B(OCH_3)_3$) в этаноле. Бор добавлялся в состав газовой смеси с помощью специально разработанного барботёра, позволяющего подавать поток несущего газа (водорода) через раствор триметилбората в этаноле. Монокристаллические подложки НРНТ алмаза с ориентацией (100) были использованы для осаждения легированных алмазных слоёв. Все подложки были очищены химически перед осаждением. Легированные алмазные слои были выращены в условиях с высоким удельным энерговыделением ($\sim 130 \text{ Вт/см}^3$), позволяющим получать алмаз высокого кристаллического совершенства при достаточно высокой скорости роста $\sim 4 \text{ мкм/ч}$. Были выращены шесть легированных слоев (образцы В7-В12) с толщинами 2-2.7 мкм и различным уровнем легирования. Для осаждения были выбраны следующие условия роста: СВЧ мощность 2 кВт, давление газовой смеси 150 Торр, поток водорода 300 sccm, содержание метана 4%, температура подложки 920-980°C. Для получения различного уровня легирования использовались растворы с различной концентрацией триметилбората (2-16%), и также изменялся поток несущего газа (4-16 sccm). Отношение бора к углероду в газовой фазе находилось в пределах В/С = 600 – 18000 ppm. Поток через барботёр изменялся в пределах 4-16 sccm. Концентрация бора в образцах была определена с помощью ВИМС. Сравнительные характеристики выращенных образцов приведены в Таблице 4.1. Образец В12 был выращен последним из всей серии при 0% содержании триметилбората (т. е. при подаче чистого этанола через барботёр) для исследования остаточного уровня бора в реакторе. На Рисунке 4.1 приведено

изображение поверхности одного из образцов (В11) с выращенным легированным слоем.

Таблица 4.1. Сравнительные характеристики образцов

образец	В/С, ppm	О/С	Температура подложки, °С	Концентрация бора в алмазе, см ⁻³
В7	2400	0.16	940	-
В8	2300	0.04	940	$4 \cdot 10^{18}$
В9	9200	0.16	930	$2.9 \cdot 10^{18}$
В10	600	0.04	920	-
В11	18000	0.16	930	$\sim 10^{19}$
В12	остаточный уровень	0.16	980	$3.2 \cdot 10^{18}$

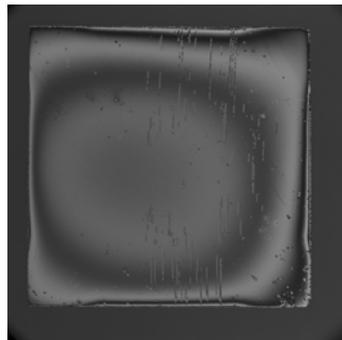


Рисунок 4.1. Изображение поверхности образца после роста (образец В11), полученное с помощью интерферометра белого света.

Таким образом, в данной серии экспериментов были выращены монокристаллические алмазные слои с концентрацией бора в пределах $2.9 \cdot 10^{18}$ - 10^{19} см⁻³. Результаты исследования электрических характеристик выращенных слоёв представлены в разделе 4.4.

4.2. Исследование синтеза толстых сильнолегированных алмазных слоёв

Как показано в работах [45, 90], малые добавки кислорода могут приводить к существенному уменьшению встраивания бора, поэтому кислород-содержащие смеси не были широко использованы для синтеза сильнолегированных алмазных слоёв. Однако, в работе [94] продемонстрировано улучшение качества алмазных

слоёв, легированных бором, при использовании малых добавок кислорода. Таким образом, возможное улучшение качества мотивирует поиск условий роста и оптимальных соотношений В/С и О/С, которые позволили бы выращивать сильнолегированные слои. Приведенные в разделе 4.1 результаты не дают ответа на вопрос, могут ли быть получены сильнолегированные алмазные слои с концентрацией бора более 10^{20} см^{-3} в кислород-содержащих газовых смесях. Поэтому исследования процессов легирования в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси были продолжены в области более высоких отношений бора к углероду. В результате проведенных экспериментальных исследований был обнаружен режим роста, позволяющий выращивать монокристаллические алмазные слои высокого качества с концентрацией бора $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом не наблюдается образование сажи в реакторе, и, следовательно, возможно длительное осаждение для получения толстых сильнолегированных слоёв. Режим роста толстых сильнолегированных слоёв: СВЧ мощность 2.3 кВт, давление газовой смеси 150 Торр, поток водорода 300 ссст, содержание метана 4%, температура подложки 830 °С, В/С = 40000 ppm, О/С=0.1. В данном режиме было выращено несколько толстых сильнолегированных слоёв (Рисунок 4.2) толщиной более 100 мкм. Рамановский спектр сильнолегированного слоя толщиной 130 мкм приведён на Рисунке 4.3. Подобные слои можно отделить от подложки и использовать для последующего роста слаболегированных слоёв при формировании электронных приборов на алмазе.

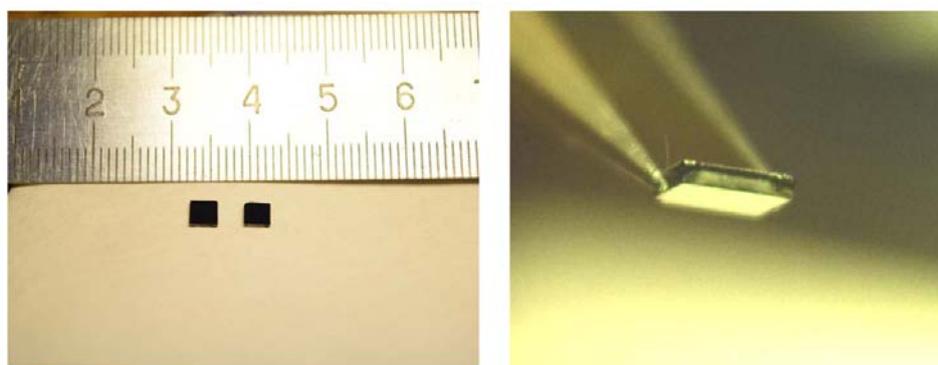


Рисунок 4.2. Сильнолегированные алмазные слои ($[B]=2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) толщиной 130 мкм.

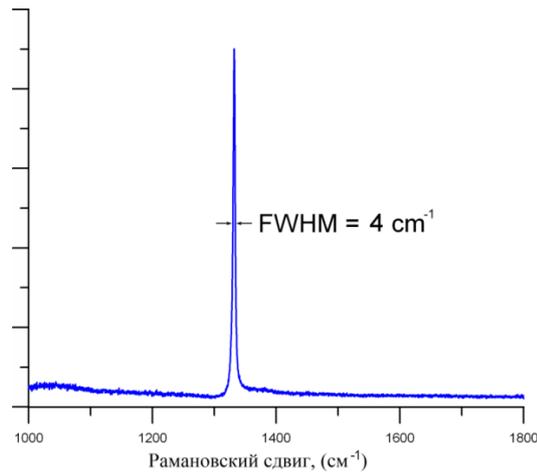


Рисунок 4.3. Рамановский спектр сильнолегированного слоя ($[B]=2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) толщиной 130 мкм.

Полученные толстые сильнолегированные слои ($[B]>10^{20} \text{ см}^{-3}$) были выращены при высокой скорости роста 4 мкм/ч, что ранее представляло собой существенную проблему. В данной работе с помощью использования кислородсодержащих смесей удалось решить эту задачу. Ранее в работе [44] был предложен вариант решения проблемы синтеза толстых сильнолегированных слоёв путем выбора условий роста из небольшого окна параметров синтеза вблизи значения удельного энерговклада 60 Вт/см^3 , содержания метана 5%, достигая высоких уровней легирования при $B/C=7000 \text{ ppm}$. Наш подход с использованием кислорода позволяет выбрать условия роста при высоких удельных энерговкладах в плазму ($>130 \text{ Вт/см}^3$), в которых получают, как правило, более высокие скорости роста алмаза. Еще одним отличием нашего подхода по сравнению с работой [44] является использование более высокого содержания бора в газовой смеси ($B/C=40000 \text{ ppm}$ и выше), которое, однако, не приводит к образованию сажи в разряде. Механизмы образования частиц сажи при сильном легировании и подавления ее образования с помощью кислорода до конца не ясны. Влияние кислорода на плазмохимические процессы при сильном легировании, вероятно, заключается в связывании излишек бора и углерода в стабильных молекулах CO и молекулах HBO.

Полученные результаты были впоследствии подтверждены французской научной группой [95], которая исследовала рост толстых сильнолегированных

бором слоёв в многокомпонентной Н/В/С/О смеси с использованием добавок диборана (B_2H_6) и кислорода (O_2). В этой работе также продемонстрирована возможность роста толстых сильнолегированных слоёв в кислородсодержащей смеси.

Таким образом, использование кислородсодержащих смесей в процессе легирования в сочетании с условиями высокого удельного энерговклада позволило решить проблему синтеза толстых сильнолегированных слоёв CVD алмаза. Выращенные толстые сильнолегированные алмазные слои могут быть использованы для создания мощных электронных приборов, в частности, диодов Шоттки и p-i-n диодов с вертикальной структурой. Ранее были доступны только выращенные методом НРНТ (High Pressure High Temperature) сильнолегированные подложки [96], которые имеют дефекты и позволяют выращивать не достаточно качественные эпитаксиальные слои на них, что в частности, сказывается на характеристиках диодов Шоттки, сформированных на их основе.

4.3. Исследование СВЧ разряда в процессе легирования бором с помощью оптической эмиссионной спектроскопии

С целью детального исследования процессов синтеза монокристаллических алмазных слоёв легированных бором в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси была проведена серия экспериментов, в которой изучалось влияние кислорода на процесс легирования с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. Такой подход, совместно с исследованием выращенных слоёв с помощью ВИМС, позволяет связать процессы, происходящие в плазме с поверхностными реакциями, ответственными за встраивание бора.

В проведенной серии экспериментов были выращены легированные бором монокристаллические алмазные слои при двух различных уровнях кислорода: $O/C = 0.1$ и $O/C = 0.5$. Были использованы условия роста, аналогичные приведенным в разделе 4.2: СВЧ мощность 2.3 кВт, давление газовой смеси 150 Торр, поток

водорода 300 sccm, содержание метана 4%, температура подложки 830 °С. Отношение бора к углероду варьировалось в пределах В/С = 500 – 40000 ppm. Для роста монокристаллических алмазных слоёв использовались НРНТ подложки типа Па с ориентацией (100). Длительность процессов осаждения алмаза составляла 1 час при скорости роста 2.5 – 4 мкм/ч. Поэтому в этой серии экспериментов выращивались сравнительно тонкие алмазные слои толщиной 2.5 – 4 мкм (по сравнению с описанными в разделе 4.2 экспериментами). Концентрация бора в выращенных слоях измерялась с помощью ВИМС. Диагностика плазмы СВЧ разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии проводилась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD камерой Synapse CCD-2048x512 (см. раздел 2.3). Поведение линии излучения молекулы ВН (433.2 нм) исследовалось для различных значений О/С (0.02, 0.1 и 0.5) при увеличении отношения В/С в газовой фазе. Сравнительные характеристики выращенных образцов приведены в Таблице 4.2.

Как показали результаты экспериментов, выбранные условия роста и используемый метод легирования позволили получить сильнолегированные алмазные слои толщиной 2.5 – 4 мкм очень высокого качества. На Рисунке 4.4 приведено изображение образца с выращенным легированным слоём.

Таблица 4.2. Сравнительные характеристики образцов

образец	толщина CVD слоя, мкм	В/С в газе, ppm	О/С в газе	[В], см ³ (ВИМС)
N01	4	9500	0.1	$2.6 \cdot 10^{19}$
N02	4	500	0.1	$1.3 \cdot 10^{19}$
N08	4	2500	0.1	$1.1 \cdot 10^{19}$
N09	4	40000	0.1	$1.8 \cdot 10^{20}$
N10	2.5	9500	0.5	$1.4 \cdot 10^{19}$
Tr01	2.5	500	0.5	$2.4 \cdot 10^{18}$
Tr03	2.5	40000	0.5	$6.4 \cdot 10^{19}$
Tr05	4	23500	0.1	$1.2 \cdot 10^{20}$
Tr06	4	15000	0.1	$7 \cdot 10^{19}$
Tr09	2.5	23500	0.5	$5.6 \cdot 10^{19}$
Tr10	2.5	2500	0.5	$3.7 \cdot 10^{18}$

Шероховатость поверхности составляла всего 0.3 нм по результатам измерений интерферометра белого света, что говорит о высоком качестве эпитаксиального слоя. Малая ширина алмазного пика (1.8 см^{-1}) в спектре рамановского рассеяния также подтверждает высокое кристаллическое совершенство выращенных слоёв (Рисунок 4.5). Для сравнения, ширина алмазного пика в рамановском спектре в работе [97] при концентрации бора $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ составляла 13.7 см^{-1} . Таким образом, использование кислорода в процессе легирования действительно позволило добиваться более высокого качества сильно легированных алмазных слоёв.

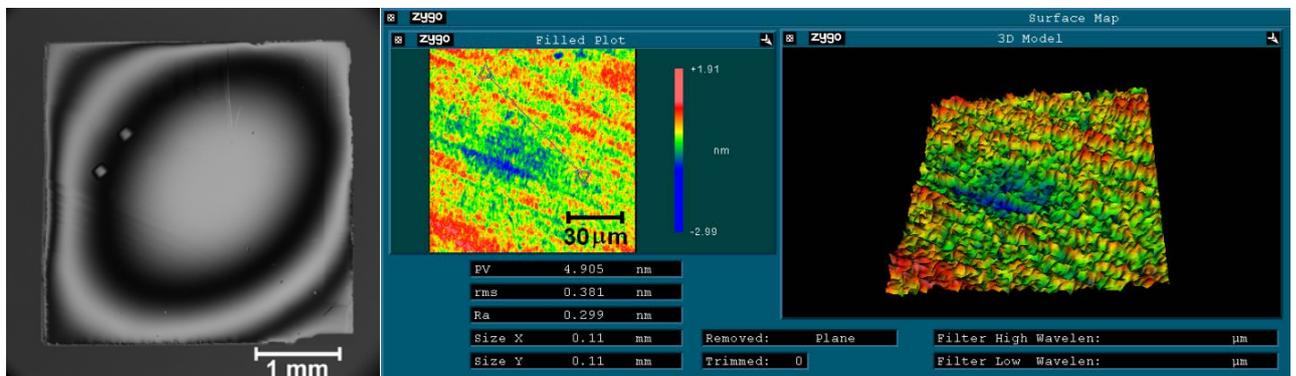


Рисунок 4.4. Изображение поверхности образца Tr06 с выращенным легированным слоем ($[B] = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), полученное с помощью интерферометра белого света. Шероховатость поверхности 0.3 нм.

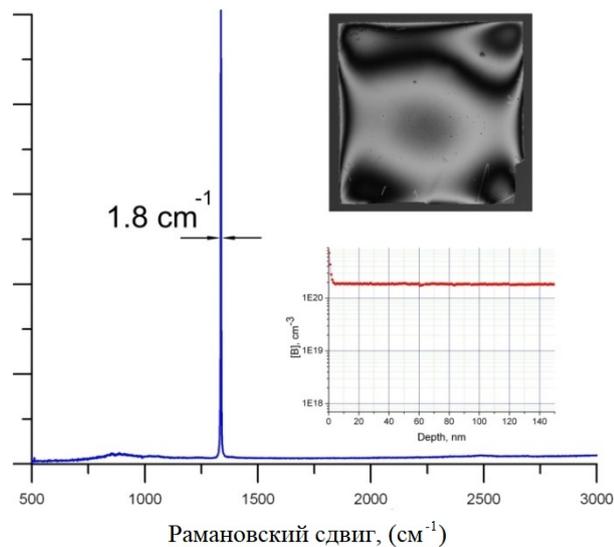


Рисунок 4.5. Рамановский спектр образца N09 с выращенным легированным слоем ($[B]=1.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), изображение его поверхности и профиль ВИМС.

Наблюдаемые в этих экспериментах оптические эмиссионные спектры плазмы в окрестности линии излучения радикала ВН приведены на Рисунке 4.6, а зависимость интенсивности излучения ВН (433.2 нм), нормированной на интенсивность излучения Н γ (434.0 нм), от отношения бора к углероду в газовой смеси представлена на Рисунке 4.7. Приведенные на Рисунке 4.7 зависимости имеют излом. На графиках наблюдается два линейных участка, которые свидетельствуют о существовании двух различных режимов легирования: режим «слабого» легирования ($B/C < 10000$ ppm) и режим «сильного» легирования ($B/C > 10000$ ppm). Существование двух различных режимов легирования можно объяснить тем, что при $B/C < 10000$ ppm в плазме существует некий «резервуар» для бора. Например, разница между второй и третьей точкой на графике для $O/C=0.1$ примерно в 4 раза по B/C и только в 1.8 раз по интенсивности излучения ВН. Таким «резервуаром» может быть молекула НВО [91]. Интересно, что излом наступает при $B/C=10000$ ppm независимо от величины отношения O/C . Однако следует отметить, что даже при наименьшем значении $O/C=0.02$ содержание кислорода превышает содержание бора в смеси. Далее, при увеличении B/C этого «резервуара» уже не хватает для связывания поступающего бора и интенсивность ВН растет гораздо быстрее. Если сравнивать точки $B/C=10000$ и 20000 ppm (при $O/C=0.1$), то по интенсивности ВН разница будет уже в 8 раз. По-видимому, такая зависимость с изломом характерна для кислородсодержащей смеси и отражает изменения в плазме, вызванные плазмохимическими процессами с участием кислорода и бора.

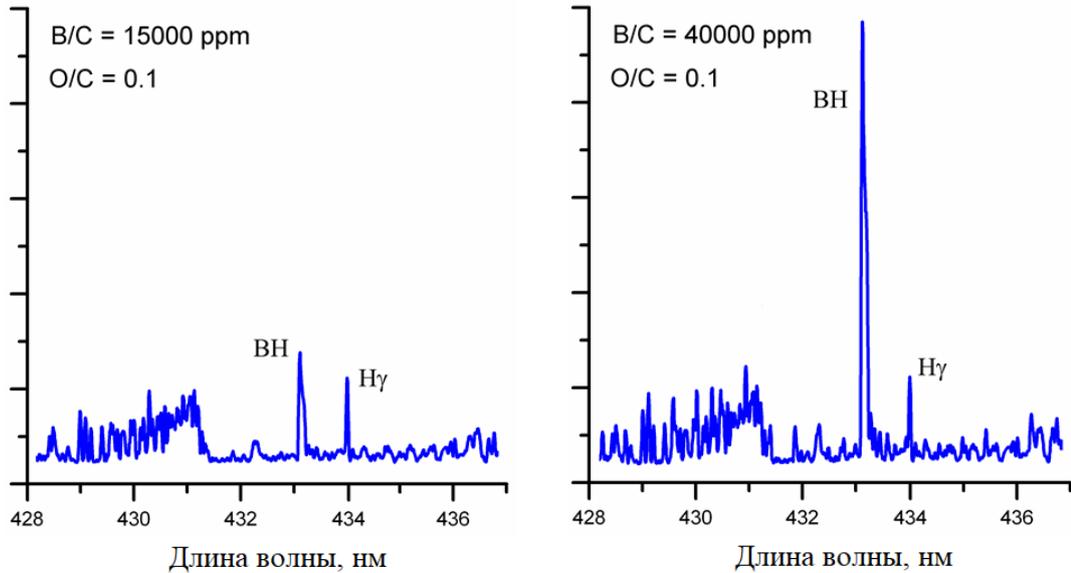


Рисунок 4.6. Оптические эмиссионные спектры плазмы вблизи линии излучения ВН (433.2 нм). Данные приведены для образцов Tr06 (слева) и N09 (справа).

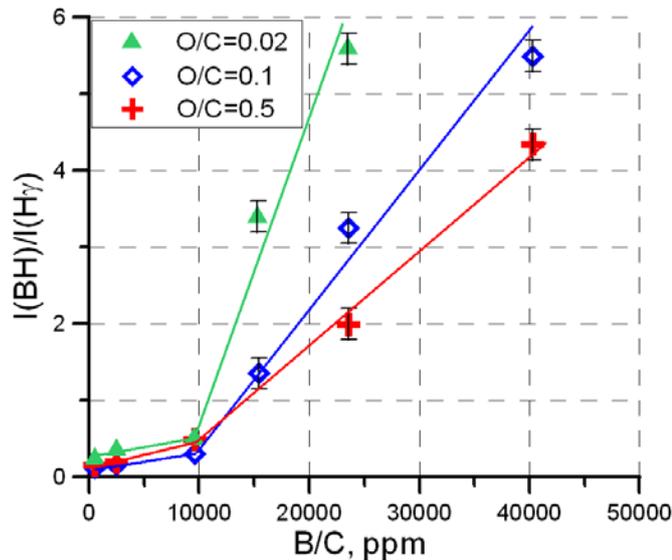


Рисунок 4.7. Зависимость интенсивности излучения ВН (433.2 нм), нормированной на интенсивность излучения Н γ (434.0 нм), от отношения бора к углероду в газовой смеси.

4.3.1. Влияние кислорода на эффективность встраивания бора

Результаты измерений концентрации бора с помощью ВИМС, демонстрирующие влияние кислорода на эффективность встраивания бора, приведены на Рисунке 4.8. Из рисунка видно, что при повышении уровня кислорода в 5 раз концентрация бора в алмазе уменьшалась примерно в 2 раза при том же содержании бора в газовой фазе.

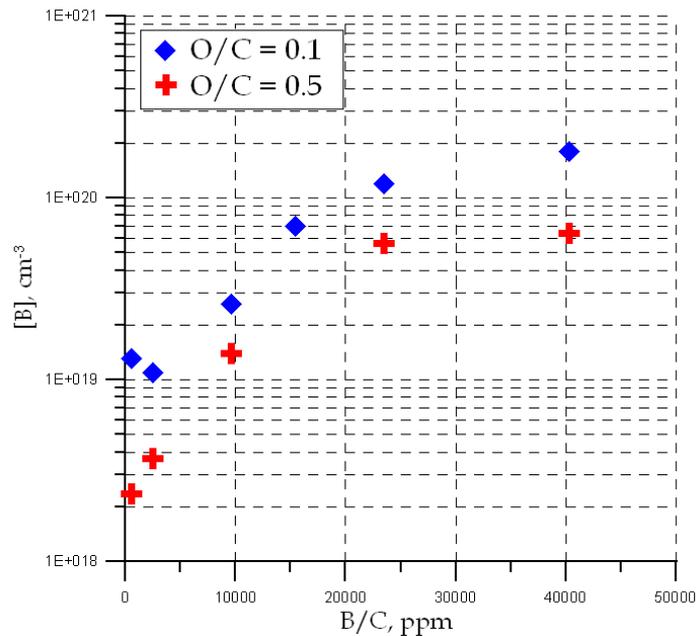


Рисунок 4.8. Концентрация бора в выращенных алмазных слоях по измерениям ВИМС.

Как показано в работе [44], эффективность встраивания бора (определяемая как $(B/C)_{\text{алмаз}}/(B/C)_{\text{газ}}$) не является постоянной величиной и зависит от условий роста, в частности, от удельного энерговклада в плазму. При значении удельного энерговклада 120 Вт/см^3 в работе [44] эффективность встраивания составила 0.02. В качестве источника бора в газе использовался диборан. В наших экспериментах при сопоставимом энерговкладе 130 Вт/см^3 получены очень близкие значения эффективности встраивания около 0.025 с другим бор-содержащим веществом (триметилборат) и отношением $O/C=0.1$, Рисунок 4.9. При более высоком уровне кислорода $O/C=0.5$ эффективность встраивания снизилась до 0.009. Интересно отметить, что в некоторых работах эффективность встраивания бора достигала более высоких значений, например, в работе [98] получена эффективность встраивания >1 . В другой работе [99], сильнолегированные слои были выращены в условиях низкого удельного энерговклада в плазму при давлении 30 Торр, при эффективности встраивания >3 . Столь значительные различия в эффективности встраивания, достигающие двух порядков, по-видимому, вызваны разным значением удельного энерговклада в плазму, которое не приведено во многих работах по синтезу легированного алмаза. Авторы работы [44] предлагают два возможных объяснения этого эффекта: 1) уменьшение концентрации бор-

содержащих радикалов в плазме при увеличении энергозклада в плазму; 2) увеличение концентрации атомарного водорода, активно участвующего в поверхностных реакциях и стравливающего бор-содержащие адсорбаты с поверхности алмаза при увеличении удельного энергозклада в плазму. Результаты проведенных экспериментов, в частности, по исследованию плазмы с помощью оптической эмиссионной спектроскопии, показывают, что первый вариант объяснения маловероятен. Поскольку в условиях высокого удельного энергозклада оптические спектры плазмы демонстрируют интенсивное излучение радикалов ВН, предположение об уменьшении борсодержащих радикалов не выглядит обоснованным. Второй вариант объяснения этого эффекта представляется более вероятным.

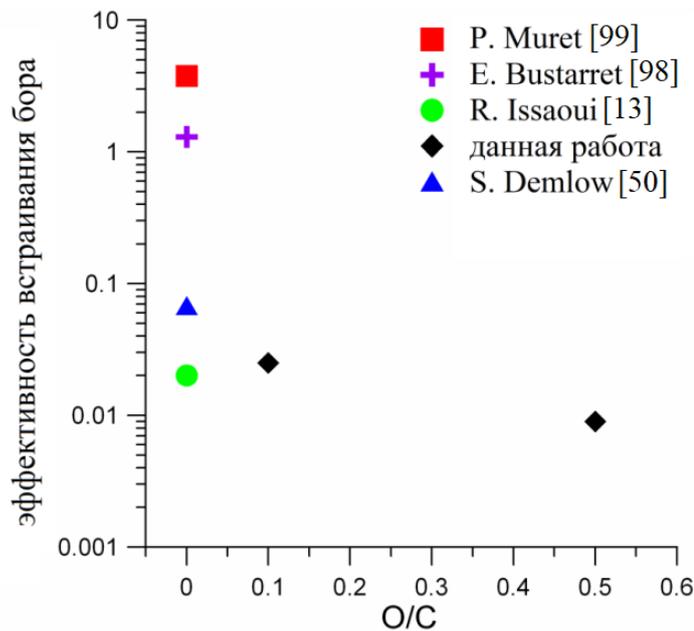


Рисунок 4.9. Эффективность встраивания бора, полученная в данной работе в сравнении с другими опубликованными в литературе данными.

В работе [100] обсуждалось влияние кислорода на плазмохимические процессы, протекающие при легировании бором. Согласно выводам работы [100], кислород приводит к уменьшению уровня легирования в результате конверсии ВН_x радикалов в более стабильные $\text{Н}_x\text{В}_y\text{О}_z$ молекулы при реакциях бор-содержащих радикалов с $\text{Н}_2\text{О}$. Но при достаточно высоком содержании углерода в

смеси ($C/(C+O) > 0.5$) кислород запасается в основном в форме молекул CO, чем в виде H_2O , и поэтому конверсия бор-содержащих радикалов в стабильные молекулы типа $H_xB_yO_z$ становится менее значимой и уменьшение уровня легирования, вызванное влиянием кислорода, становится менее выраженным. Отметим, что результаты, полученные в диссертационной работе и приведенные на Рисунках 4.7 и 4.8, находятся в качественном соответствии с выводами работы [100]. При $O/C = 0.1$ эффективность встраивания бора совпадает с эффективностью встраивания бора, полученной в работе [13] при отсутствии кислорода в смеси, но при сопоставимом удельном энергокладе. Таким образом, можно заключить, что при высоком удельном энергокладе (130 Вт/см^3) наличие кислорода в смеси на уровне $O/C=0.1$ не приводит к существенному уменьшению эффективности встраивания бора. Дальнейшее увеличение содержания кислорода вплоть до $O/C=0.5$ приводит к уменьшению интенсивности излучения радикалов ВН (см. Рисунок 4.7) и уменьшению концентрации бора в алмазе, что может быть объяснено повышением содержания H_2O в плазме и, как следствие, ростом конверсии BH_x радикалов в стабильные молекулы типа $H_xB_yO_z$.

4.3.2. Связь характеристик плазмы СВЧ разряда и концентрации бора в алмазе

Полученные данные измерений концентрации бора с помощью ВИМС, а также данные оптической эмиссионной спектроскопии плазмы СВЧ разряда, позволяют разделить эффекты влияния кислорода на плазмохимические процессы и на поверхностные реакции, ответственные за встраивание бора. На Рисунке 4.10 приведена зависимость концентрации бора в выращенных алмазных слоях от интенсивности излучения линии ВН. Из Рисунка 4.10 видно, что концентрация бора в алмазе зависит не только от концентрации ВН в плазме, но и от уровня кислорода. При одинаковой концентрации ВН концентрация бора в алмазе меньше в случае более высокого уровня кислорода. Причем, если в случае $O/C=0.1$ зависимость практически линейная, то в случае более высокого уровня кислорода $O/C=0.5$ наблюдается насыщение концентрации бора.

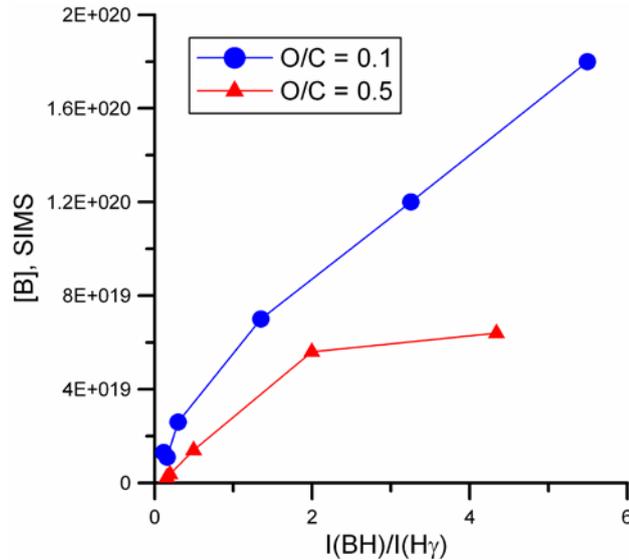


Рисунок 4.10. Зависимость концентрации бора в выращенных алмазных слоях от интенсивности излучения линии ВН (433.2 нм).

Возникает вопрос: можно ли полностью объяснить наблюдаемое в эксперименте изменение эффективности встраивания бора плазмохимическими эффектами, или же необходимо учитывать также и участие кислорода в поверхностных реакциях? Судя по тому, что скорость роста заметно упала с увеличением доли кислорода в смеси (с 4 мкм/ч при $O/C=0.1$ до 2.5 мкм/ч при $O/C=0.5$), можно предположить, что кислородсодержащие радикалы (ОН), активно участвуют в процессах роста, в том числе, в травлении поверхностных углеродных и борсодержащих адсорбатов. Уменьшение скорости роста с увеличением кислорода также может быть вызвано связыванием углерода в форме стабильных молекул СО. В работе [98] было сделано предположение о том, что уменьшение эффективности встраивания бора можно полностью объяснить влиянием кислорода на плазмохимические процессы. Результаты экспериментов, приведенные на Рисунке 4.10, демонстрируют, что при одинаковой концентрации ВН в плазме концентрация бора в алмазе не одинакова при разном уровне кислорода, что говорит о влиянии кислорода на ход поверхностных реакций, приводящих к встраиванию бора. Вероятно, активные ОН-радикалы играют роль, аналогичную атомарному водороду — активно участвуют в травлении борсодержащих адсорбатов на поверхности алмаза.

Таким образом, в результате проведения серии экспериментов по изучению процессов легирования бором в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси получены новые результаты. Увеличение содержания кислорода в газовой смеси приводит к уменьшению интенсивности излучения борсодержащих радикалов в плазме СВЧ разряда и концентрации бора в алмазе. Эффективность встраивания бора уменьшается от 0.025 до 0.009 при увеличении отношения О/С от 0.1 до 0.5. При малых добавках кислорода (О/С = 0.1) использование высоких значений отношения В/С в газовой смеси (выше 40000 ppm) позволяет синтезировать сильно легированные алмазные слои толщиной 2.5 – 4 мкм и с концентрацией бора более 10^{20} см⁻³, отличающиеся высоким кристаллическим совершенством (ширина рамановского пика 1.8 см⁻¹) и гладкой поверхностью (шероховатость поверхности ~ 0.3 нм). Показано, что несмотря на уменьшение эффективности встраивания бора в присутствии кислорода, совместное использование кислородсодержащих газовых смесей и высоких удельных энергозатрат в плазму (~130 Вт/см³) позволяет синтезировать толстые сильно легированные бором алмазные слои (толщиной более 100 мкм и концентрацией бора более 10^{20} см⁻³) с высокой скоростью роста 4 мкм/ч в течение одного длительного процесса осаждения.

4.4. Характеристики выращенных монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором

Как было показано в разделе 4.3, выращенные легированные алмазные слои имеют высокое кристаллическое совершенство, которое было достигнуто благодаря совместному использованию кислородсодержащих газовых смесей и реализации условий роста с достаточно высоким удельным энергозатратом в плазму. Концентрация бора в выращенных образцах, определенная с помощью ВИМС, изменялась в широких пределах ($3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ - $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³), поэтому электрические характеристики выращенных образцов должны существенно различаться. Электрические характеристики выращенных монокристаллических алмазных слоёв были исследованы различными методами. Среди них: измерения

вольт-фарадных (C-V) характеристик, а также измерения температурной спектроскопии адмиттанса (TAS – Temperature Admittance Spectroscopy). На образцы были нанесены контакты из платины в виде кругов диаметром 80 мкм и большой контакт неправильной формы, образующий с малыми контактами кольца двух типов размеров, Рисунок 4.11. Концентрация дырок была определена с помощью C-V измерений. Результаты измерений представлены в Таблице 4.3.

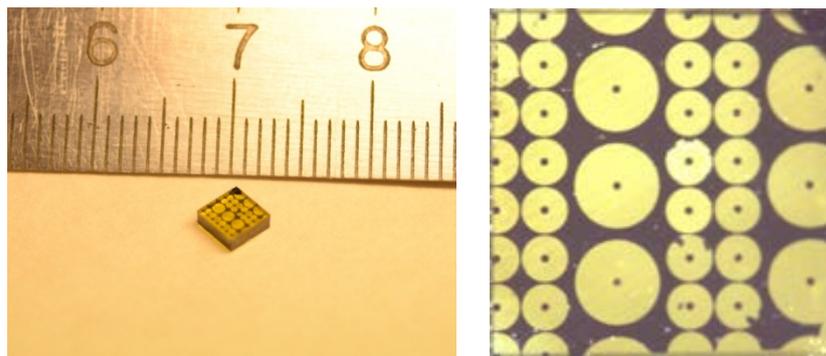


Рисунок 4.11. Фотография образца В9 с нанесенными платиновыми контактами для проведения C-V измерений.

Таблица 4.3. Результаты измерений

образец	B12	B10	B7	B8	B9	B11
В/С в газовой смеси, ppm	остаточный уровень	600	2400	2300	9200	18000
О/С	0.16	0.04	0.04	0.04	0.16	0.16
Концентрация дырок (p), по результатам C-V измерений, см ⁻³	$4 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$6.2 \cdot 10^{18}$	$6.5 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{19}$
Энергия активации примесей бора (E_a), по результатам измерений TAS, мэВ	312 ± 3	314 ± 1	241 ± 6	239 ± 36	219 ± 5	101 ± 1

Методами вольт-фарадного профилирования и температурной спектроскопии адмиттанса исследовано поведение примесей бора в алмазе в зависимости от степени легирования. Экспериментально зарегистрировано уменьшение термической энергии активации примеси бора в несколько раз при

увеличении степени легирования. Также обнаружено изменение механизма проводимости в сильнолегированных CVD слоях, наблюдаемое в виде преобладания прыжкового типа проводимости по примесной зоне при температурах меньших 150 К (Рисунок 4.12). Из рисунка видно, что при достаточно высокой степени легирования (например, для образца В11) на графике Аррениуса наблюдается два линейных участка с разной энергией активации, что говорит об изменении механизма проводимости при понижении температуры до 150 К, а именно, о переходе от зонной проводимости к прыжковой проводимости.

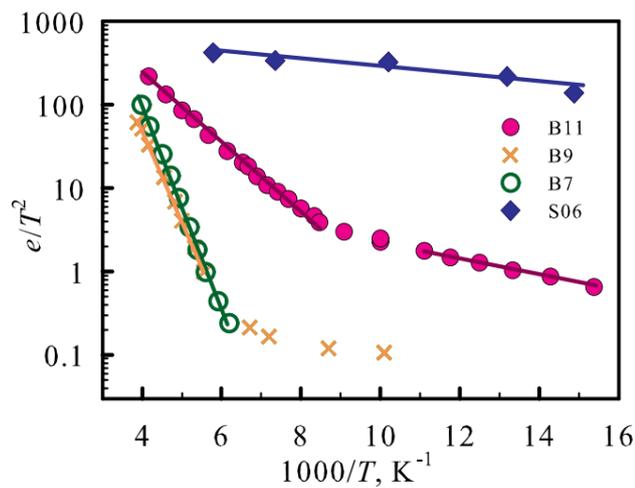


Рисунок 4.12. График Аррениуса, полученный при измерениях температурной спектроскопии адмиттанса для образцов В7, В9, В11 и s06.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ СЛОЁВ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ С ДОБАВКОЙ АЗОТА

5.1. Исследование зависимости скорости роста и качества поликристаллических алмазных плёнок от содержания азота в газовой смеси при различном удельном энергокладе

Как было отмечено в разделе 1.2, несмотря на то, что общий характер эффектов, вызванных добавками азота хорошо известен, систематические исследования зависимости влияния азота от удельного энергоклада в плазму ранее не проводились. Подобные исследования могли бы прояснить суть происходящих при добавлении азота процессов, а также определить условия роста, наиболее подходящие для использования добавок азота и определить оптимальную величину этих добавок. С этой целью были исследованы зависимости скорости роста и качества поликристаллических алмазных плёнок от содержания азота в условиях разного удельного энергоклада.

С помощью плазмохимического реактора на основе цилиндрического резонатора (описанного в разделе 2.1) были проведены две серии экспериментов, в которых алмазные плёнки выращивались в газовой смеси H_2+CH_4 с добавками азота (N_2) на кремниевых подложках диаметром 22 мм. Кремниевые подложки были предварительно обработаны с помощью алмазного порошка с размерами частиц 0.5-1 мкм для создания центров нуклеации алмаза. В обеих сериях экспериментов доля азота в газовой смеси изменялась в пределах от 0 до 500 ppm. По оценкам, содержание азота в реакторе при осаждении алмазной пленки в газовой смеси без контролируемой добавки азота не превышало 1 ppm. В каждой серии малые добавки азота использовались в условиях синтеза, позволяющих выращивать поликристаллические алмазные плёнки высокого качества.

Выращивание алмазных плёнок проводилось в два этапа. Сначала выполнялся 7-часовой CVD процесс, в результате которого на подложке

образовывалась сплошная поликристаллическая алмазная плёнка. После этого процесса подложка взвешивалась, контролировалась однородность плёнки. Затем подложка помещалась в реактор для повторного CVD процесса в течение 16 часов. Скорость роста определялась по изменению массы подложки в 16-часовом CVD процессе. Поскольку перед 16-часовым процессом на поверхности уже существует сплошная алмазная плёнка, такой подход позволяет устранить влияние процесса нуклеации на измерение скорости роста. Качество выращенных алмазных плёнок определялось с помощью рамановской спектроскопии. Микрофотографии поверхности алмазных плёнок были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

5.1.1. Серия экспериментов при высоком удельном энергокладе

Первая серия экспериментов проводилась при давлении газовой смеси 127 Торр, температуре подложки 800 °С и содержании метана в газовой смеси 1,1%. Значение удельного энергоклада в плазму при этом составляло 110 Вт/см³.

В Таблице 5.1 приведены результаты измерений скорости роста, ширины алмазного пика, полученные в первой серии экспериментов. На Рисунке 5.1 приведены микрофотографии и рамановские спектры выращенных алмазных плёнок. С увеличением доли азота в газовой смеси возрастало встраивание азота в решетку алмаза и появлялся наклон на рамановском спектре, обусловленный растущим вкладом азотных вакансий в спектр рамановского рассеяния.

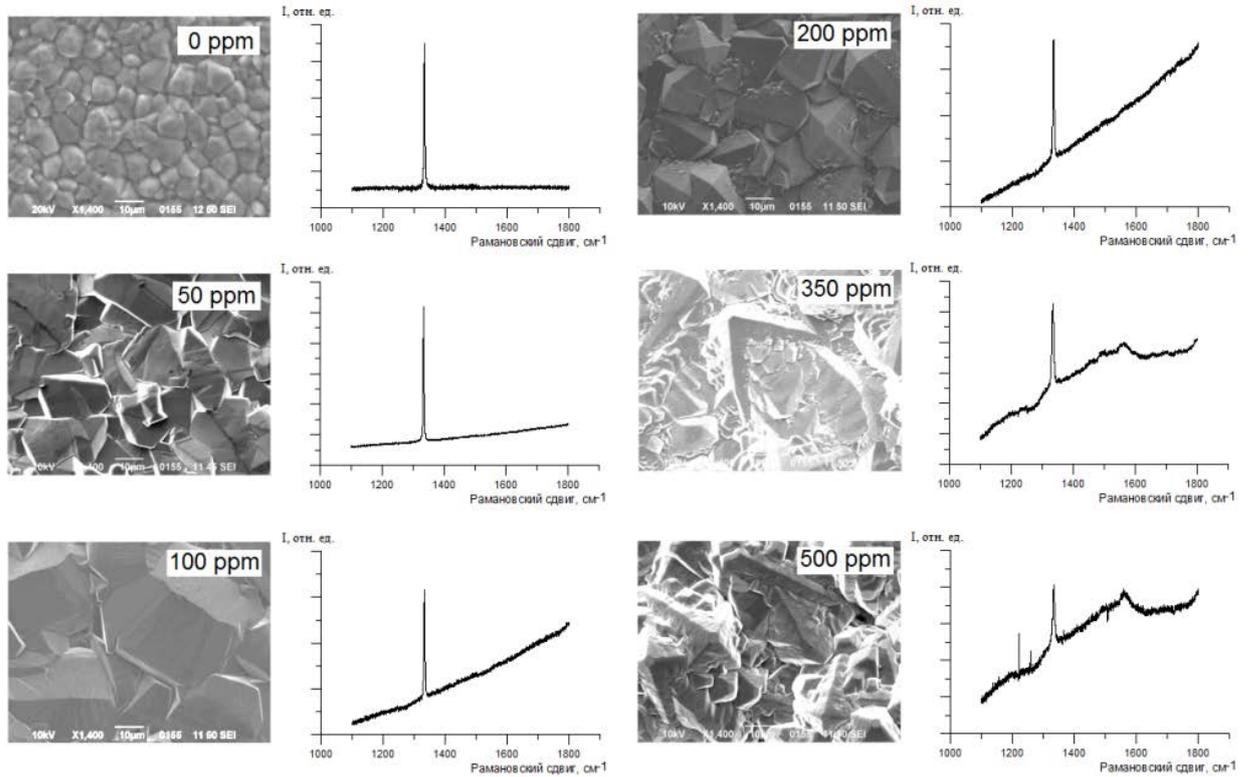


Рисунок 5.1. Микрофотографии и рамановские спектры алмазных пленок. Удельный энергозатрат 110 Вт/см³.

5.1.2. Серия экспериментов при низком удельном энергозатрате

Эксперименты второй серии выполнялись при давлении газовой смеси 60 Торр, температуре подложки 800 °С и содержании метана в газовой смеси 0,8%. Значение удельного энергозатрата составляло 40 Вт/см³.

В Таблице 5.1 приведены также результаты измерений скорости роста, ширины алмазного пика, полученные во второй серии экспериментов. На Рисунке 5.2 приведены микрофотографии и рамановские спектры выращенных алмазных плёнок. В отличие от первой серии экспериментов, во второй серии рамановский спектр плёнки, выращенной с добавлением 100 ppm азота, уже свидетельствует о наличии графита. Дальнейшее увеличение доли азота в смеси приводило к росту плёнок низкого качества.

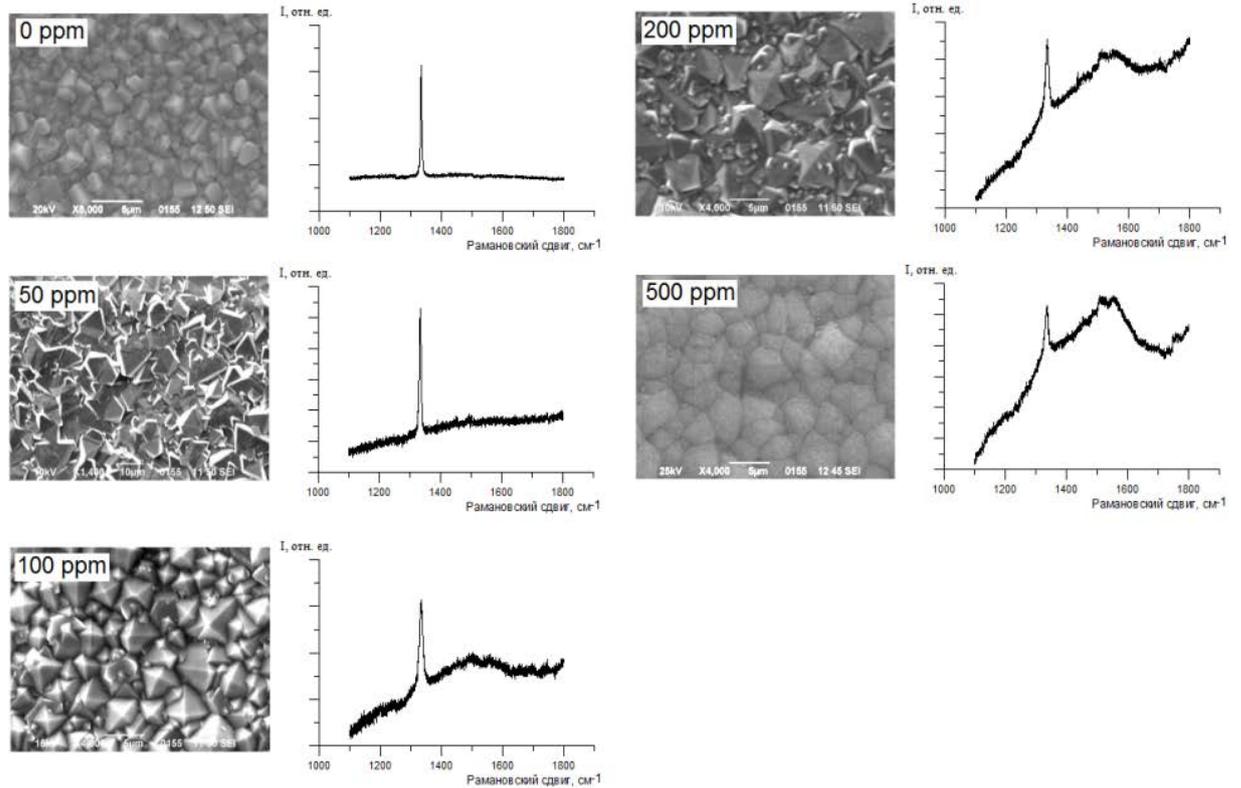


Рисунок 5.2. Микрофотографии и рамановские спектры алмазных пленок. Удельный энергозатрат 40 Вт/см³.

Таблица 5.1. Результаты экспериментов по исследованию влияния добавок азота на рост поликристаллических алмазных плёнок.

Образец	Доля азота в смеси, ppm	Скорость роста, мкм/ч	Ширина алмазного пика (FWHM), см ⁻¹
Удельный энергозатрат 110 Вт/см ³			
1	0	0.4	3
2	50	2.3	3.2
3	100	4.1	3.3
4	200	5.6	4.7
5	350	4.9	6.5
6	500	2.9	7
Удельный энергозатрат 40 Вт/см ³			
7	0	0.2	4.4
8	50	0.9	6.7
9	100	1.1	13.1
10	200	1.3	12
11	500	1.2	12.6

В обеих сериях экспериментов в начале выращивались пленки без малых добавок азота в условиях синтеза (см. раздел 2), при которых осаждаются алмазные плёнки высокого качества. Затем в обеих сериях экспериментов доля азота в газовой смеси увеличивалась до 500 ppm при сохранении других параметров в реакторе. Эксперименты показали, что в обеих сериях наблюдалось значительное увеличение скорости роста алмазных пленок (в несколько раз) при добавлении азота до 200 ppm (Рисунок 5.3). При больших концентрациях азота вырастали плёнки низкого качества. Из результатов, представленных на Рисунках 5.1, 5.2 и 5.3 отчетливо видно различие между двумя проведенными сериями экспериментов. В первой серии (с более высоким удельным энерговыделением) увеличение скорости роста пленок происходило в несколько раз без существенного ухудшения их качества при добавлении азота до 100 ppm, в то время как во второй серии добавление 100 ppm азота приводило уже к значительному ухудшению качества плёнки. При добавлении 200 ppm азота в первой серии наблюдалось увеличение ширины алмазного пика в 1.5 раза, тем не менее, плёнка все же имела четко выраженную кристаллическую структуру и содержание графита в ней было невелико. Тогда как во второй серии при добавлении 200 ppm азота выросла алмазная плёнка низкого качества с высоким содержанием графита. Максимальное увеличение скорости роста пленок наблюдалось в обеих сериях при 200 ppm азота и составило 14 раз в первой серии и 6.5 раз во второй.

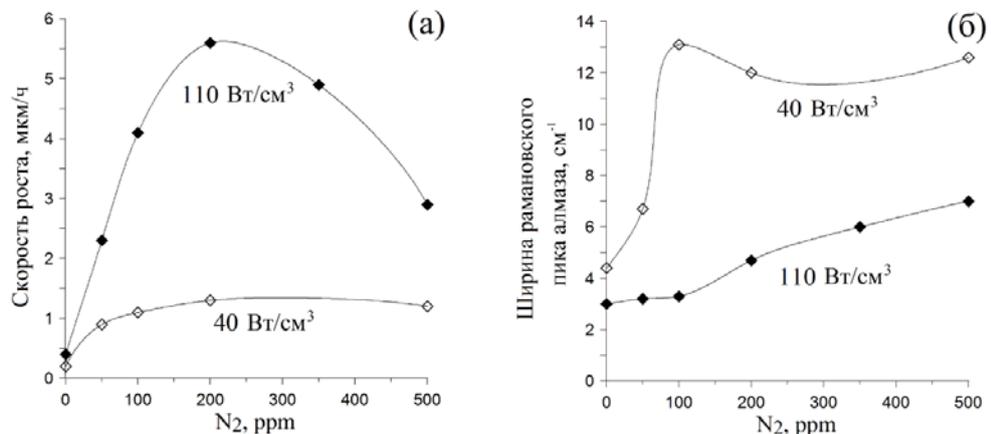


Рисунок 5.3. Зависимость скорости роста алмазных плёнок (а) и ширины рамановского пика алмаза (б) от содержания азота в газовой смеси.

Таким образом, позитивное влияние малых добавок азота на рост поликристаллических алмазных плёнок сильнее проявляется при более высоком удельном энергокладе в плазму. Такое различие связано с тем, что с повышением удельного энергоклада возрастает концентрация атомарного водорода, который активно участвует в поверхностных реакциях и вытравливает углерод в неалмазной фазе, возникающей из-за дефектов, вызванных азотом.

5.1.3. Механизмы влияния азота на процессы синтеза CVD алмаза

Известно несколько моделей, в которых предложено объяснение влияния азота на процесс CVD синтеза алмаза [41, 42, 101-103]. В микроволновой плазме в газовой смеси с добавкой молекулярного азота в ходе газофазных реакций образуются активные CN-радикалы, которые затем участвуют в поверхностных реакциях. Согласно результатам работы [102] время жизни адсорбированного CN-радикала на поверхности растущего алмазного слоя больше, чем время жизни адсорбированных углеводородов. Таким образом, в присутствии активных CN-радикалов ускоряется процесс образования нового слоя, что приводит непосредственно к увеличению скорости роста. Кроме того, это приводит к дополнительному образованию дефектов, особенно в том случае, когда CN-радикалы присутствуют у поверхности в большом количестве, а концентрация атомарного водорода не очень велика. В этом случае атомарный водород не успевает эффективно удалять неалмазные фазы углерода с поверхности и в результате вырастает плёнка с высоким содержанием графита и аморфного углерода. Если же плотность атомарного водорода у поверхности пленки высокая, а концентрация CN-радикалов не слишком велика, то атомарный водород справляется с удалением неалмазных фаз углерода, а скорость роста увеличивается за счет ускорения процессов нуклеации нового слоя. Эта упрощенная картина влияния азота качественно согласуется с наблюдениями в двух проведенных сериях экспериментов. В режиме с более высоким удельным энергокладом (а значит, с более высокой концентрацией атомарного водорода) качество плёнки начинает заметно ухудшаться при больших значениях

содержания азота в газовой смеси, чем в режиме с низким удельным энерговыделением.

5.1.4. Влияние азота на свойства толстых дисков поликристаллического CVD алмаза

Данные о скорости роста и качестве пленок, полученные в результате проведенных серий экспериментов, были использованы для выбора режима выращивания толстого алмазного диска на кремниевой подложке диаметром 50 мм. С помощью эллипсоидального CVD реактора AIXTRON был проведен CVD процесс длительностью более 200 часов при удельном энерговыделении в плазму ~ 30 Вт/см³. Доля азота в газовой смеси поддерживалась равной 50 ppm при сохранении других параметров в реакторе такими же, как и в эксперименте без добавок азота (Sample 35). В результате, после отделения от подложки, был получен свободностоящий алмазный диск (Sample 37) толщиной 0.4 мм и диаметром 50 мм. Скорость роста алмазного диска составила 1.8 мкм/ч. Фотографии алмазного диска представлены на Рисунке 5.4, а его параметры и свойства приведены в Таблице 5.2. Микрофотография поверхности диска и его рамановский спектр приведены на Рисунке 5.5.

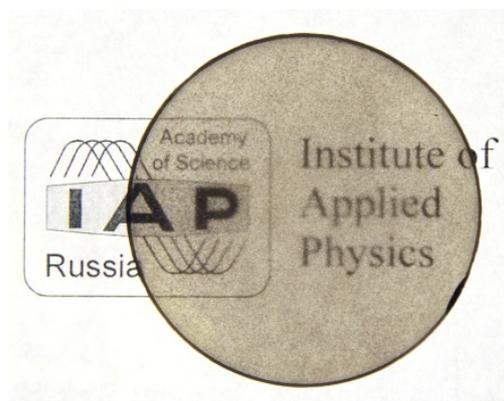
Выращенный диск использовался для исследования влияния малых добавок азота на свойства поликристаллического алмаза. Были исследованы теплопроводность и диэлектрические потери выращенного диска. Измерения теплопроводности выращенного алмазного диска проводились на специально созданной установке методом стационарного распределения температуры. Нами была выбрана радиально-симметричная конфигурация установки, использующая для определения теплопроводности измерение распределения температуры по радиусу CVD диска при нагреве диска в центральной точке и охлаждении кольцевым охладителем.

Таблица 5.2. Параметры и свойства диска, выращенного с добавлением 50 ppm азота (Sample 37), в сравнении с диском, выращенным без добавок азота (Sample 35).

Параметры	Sample 37	Sample 35
Диаметр, мм	50	75
Толщина, мм	0.4	0.4
Теплопроводность, Вт/см·К	17.3 ± 0.5	18.9 ± 0.2
$\tan \delta$ на частоте 170 ГГц	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$(1-2) \cdot 10^{-5}$
Скорость роста, мкм/ч	1.8	0.7
Ширина рамановского пика алмаза (FWHM), см^{-1}	3.2	2.4

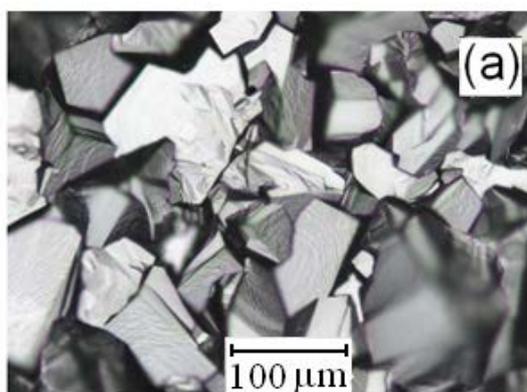


(a)

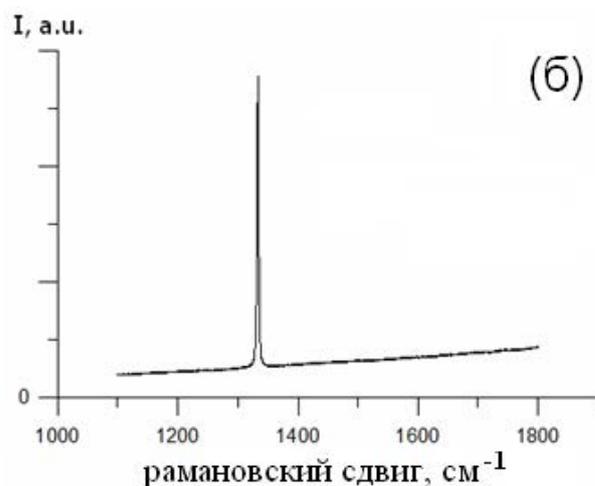


(б)

Рисунок 5.4. Фотографии алмазного диска Sample 37, выращенного с добавлением в газовую смесь 50 ppm азота: а) со стороны подложки б) со стороны роста.



(a)



(б)

Рисунок 5.5. Микрофотография поверхности (а) алмазного диска Sample 37 и его рамановский спектр (б).

Спектр фотолюминесценции алмазного диска, выращенного с добавлением 50 ppm азота, заметно отличается от спектра фотолюминесценции алмазного диска, выращенного без добавок азота (Рисунок 5.6). В спектре доминирует вклад NV- центров, что свидетельствует о встраивании азота. Тем не менее, значительно более высокая концентрация встроенного азота не привела к радикальному снижению таких ключевых характеристик диска, как теплопроводность и тангенс угла диэлектрических потерь.

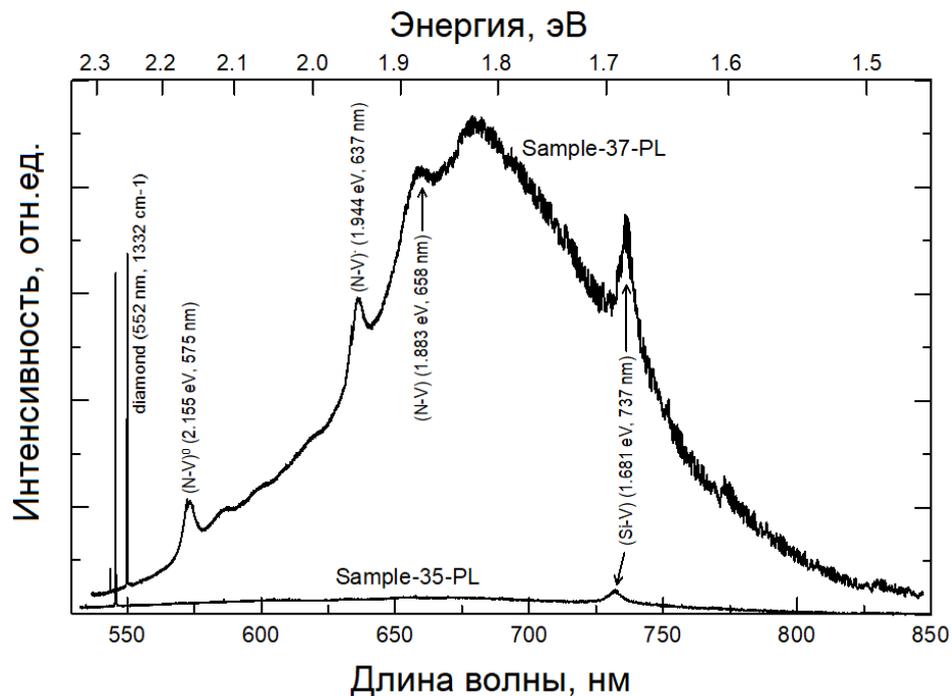


Рисунок 5.6. Спектр фотолюминесценции толстых алмазных дисков: Sample 35 (0 ppm N₂) и Sample 37 (50 ppm N₂).

Измерения показали, что выращенный толстый алмазный диск имел достаточно высокую теплопроводность равную 17.3 Вт/см К (при комнатной температуре). Заметим, что теплопроводность алмазных дисков, выращенных при описанных выше условиях синтеза без добавления азота в газовую смесь, была равна 18.9 Вт/см К (Sample 35). Таким образом, наблюдалось лишь небольшое (не более 10%) снижение теплопроводности при добавлении 50 ppm азота. Следует отметить, что в литературе есть разные выводы о снижении теплопроводности при использовании малых добавок азота. Результаты работы [105] свидетельствуют о двукратном снижении теплопроводности (до 9 Вт/см К) при

добавлении 5 ppm азота. Однако, ранее в работе [32] сообщалось лишь о небольшом снижении теплопроводности с 20.5 до 18 Вт/см К при добавлении 10 ppm азота. Результаты измерений диска Sample 37 подтверждают возможность более чем двукратного увеличения скорости роста поликристаллического алмаза без существенного ухудшения теплопроводности выращенного материала. В работе [104] некоторое снижение теплопроводности при добавлении азота объясняется изменением структуры границ зерен - увеличением sp^2 фазы в них. Этот же механизм может играть главную роль в увеличении диэлектрических потерь при добавке азота.

Тангенс угла потерь ($\tan \delta$) был измерен на частоте 178 ГГц с помощью техники, основанной на использовании открытого резонатора Фабри-Перо [106]. На данной частоте толщина диска была кратна половине длины волны. Ошибка данных измерений $\tan \delta$ составляла $\pm 10^{-6}$. Измерения величина тангенса угла потерь равна $\tan \delta = 3.7 \cdot 10^{-5}$. В аналогичном режиме синтеза без использования малых добавок азота тангенс угла потерь других алмазных дисков составлял $\tan \delta = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$ при скорости роста 0.6-0.9 мкм/ч (см., например, в Таблице 5.2 для Sample 35). Известно, что для использования алмазных дисков в качестве выходных окон гиротронов тангенс угла потерь должен быть меньше $4 \cdot 10^{-5}$ [107]. Таким образом, выращенный в водород-метановой газовой смеси с добавлением 50 ppm азота алмазный диск имеет малые диэлектрические потери, которые позволяют использовать его в качестве выходного окна мощных источников излучения (гиротронов). При этом скорость роста алмаза была в 2.5 раза выше, чем скорость роста в аналогичном режиме без использования малых добавок азота. Подобного результата нельзя добиться простым увеличением доли метана в газовой смеси, поскольку при аналогичном увеличении скорости роста за счет увеличения доли метана качество алмаза стремительно ухудшается, и в рамановском спектре будет присутствовать графитовый пик (широкий пик около 1600 см^{-1}).

Влияние азота на диэлектрические потери в алмазе в миллиметровом диапазоне длин волн можно качественно пояснить на основе результатов работ

[104, 107, 108]. Теоретический предел диэлектрических потерь, соответствующий идеальному кристаллу алмаза, составляет $\text{tg}\delta < 3 \cdot 10^{-8}$ (при частоте 150 GHz и температуре 300 K) [108]. Однако в реальном поликристаллическом алмазе за счет наличия границ зерен, дефектов и примесей, диэлектрические потери значительно превышают этот теоретический предел.

5.2. Исследование условий встраиваемости азота в эпитаксиальных слоях монокристаллического CVD алмаза

Малые добавки азота использовались многими группами, исследующими процесс CVD синтеза монокристаллического алмаза с целью повышения скорости роста [32, 33] либо с целью изучения связанных с азотом точечных дефектов решетки алмаза (таких как NV центры) [109-112]. Однако, детальная информация о связи концентрации азота в CVD алмазе, а также эффективности встраивания азота, с условиями CVD роста в литературе практически отсутствует. В данном разделе представлены результаты исследования влияния ключевых параметров синтеза (содержание метана в газовой смеси, температура подложки, содержание азота в газовой смеси) на концентрацию азота в эпитаксиальных слоях монокристаллического CVD алмаза.

Для определения концентрации азота в алмазе применяются различные методы: спектроскопия ИК- и УФ- поглощения, электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Однако, для методов спектроскопии поглощения и ЭПР требуется значительная толщина исследуемого образца (от сотен микрометров до миллиметра) что делает невозможным применение этих методик для тонких CVD слоёв толщиной порядка 1 мкм. Поскольку большой интерес представляют легированные слои еще меньшей толщины (несколько нм), единственным возможным вариантом для определения концентрации азота в таких слоях остаётся метод ВИМС. Другим его важным преимуществом по сравнению с неразрушающими методами является возможность определения профиля легирования с очень высоким

пространственным разрешением по глубине (<1 нм). По приведенным выше причинам для определения концентрации азота в выращенных CVD слоях, обсуждаемых в данном разделе, использовался только метод ВИМС.

В ходе проведенных экспериментов была подробно изучена зависимость концентрации встроенного азота от ключевых параметров синтеза алмаза: температуры подложки, содержания метана и содержания азота в газовой смеси. Давление газовой смеси, так же как и СВЧ мощность, в этих экспериментах сохранялись неизменными (40 Торр и 1.5 кВт, соответственно). Концентрация азота в выращенных алмазных слоях определялась с помощью метода ВИМС. Измерения ВИМС были предварительно прокалиброваны с помощью тестовых образцов алмазных подложек с известным профилем примеси азота, полученным с помощью метода ионной имплантации. Максимум концентрации имплантированного азота соответствовал величине равной 10^{20} см^{-3} .

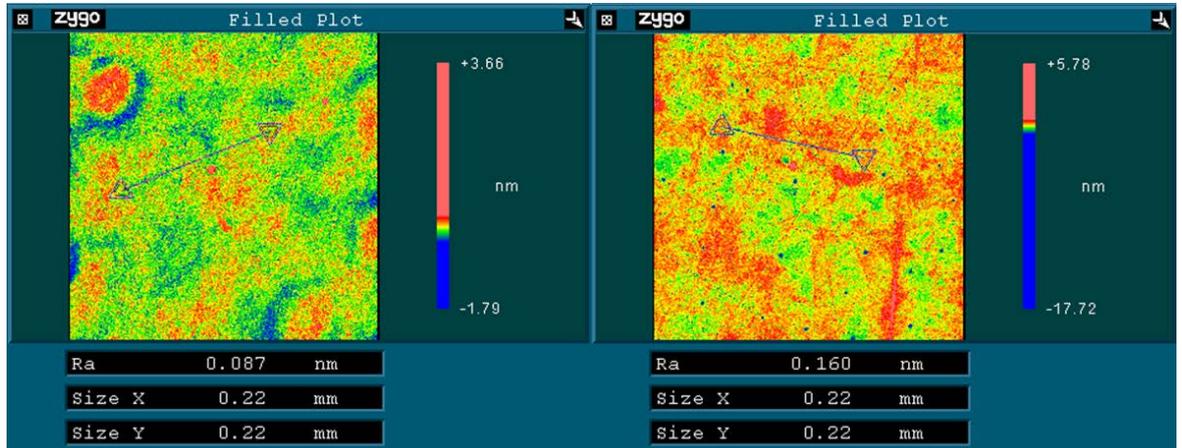
Использованный нами подход основан на проведении серии экспериментов на одной подложке в течение одного процесса роста алмаза. При изменении какого-либо параметра на подложке выращивалась последовательность тонких легированных азотом слоев (толщиной 60-80 нм), которая затем исследовалась с помощью ВИМС. Такой подход позволяет полностью устранить влияние подложки, что очень существенно для подобных экспериментов, поскольку известно, что встраивание примесей может зависеть еще и от свойств конкретной подложки (в частности, от угла разориентации – угла между нормалью к поверхности подложки и кристаллографическим направлением <100>). Рост легированных азотом алмазных слоёв проводился в следующем режиме: давление газовой смеси 40 Торр, СВЧ мощность 1.5 кВт, температура подложки 750 – 900 С, поток водорода 950 sccm, поток метана 0.7-1.7 sccm, поток азота 1-8 sccm. Для проведения экспериментов были использованы подложки НРНТ алмаза типа Шб (100)-ориентации с размерами $3.5 \times 3.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Условия роста эпитаксиальных слоёв для каждого образца приведены в Таблице 5.3. Перед ростом подложки подвергались предварительной обработке для получения гладких и бездефектных поверхностей, которая включала в себя шлифовку и последующую обработку в

Таблица 5.3. Условия роста

Образец	Поток водорода, sccm	Поток метана, sccm	Поток азота, sccm	Температура подложки, °C	Давление, Торр
Образец 1	950	1.4	1	850	40
			2		
			4		
			8		
Образец 2	950	1.4	4	750	40
				800	
				850	
				900	
Образец 3	950	0.7	4	800	40
		1.1			
		1.4			
		1.7			
Образец 4	950	1.4	4	800	40
Образец 5	950	1.4	8-50	800	40
Образец 6	950	1.4	20	800	40
Образец 7	950	2.85-4.75	4; 8	800	60
Образец 8	950	2.85-4.75	4; 8	800	80

плазме индукционного разряда для удаления дефектов шлифовки. Травление в плазме индукционного разряда позволяет удалить поверхностный слой с дефектами шлифовки глубиной до 5 мкм без изменения гладкости поверхности. Используемый метод обработки подложек позволяет получать гладкие поверхности с шероховатостью < 0.1 нм (Рисунок 5.7). С помощью измерений ВИМС были определены профили примеси азота в выращенных образцах. Профиль ВИМС для образца, на котором были выращены несколько слоёв при разном содержании азота в газовой смеси приведен на Рисунке 5.8. С помощью анализа профиля ВИМС были найдены зависимости концентрации азота и скорости роста алмаза в эпитаксиальных слоях от параметров роста. В результате проведенных экспериментов получены зависимости концентрации азота и скорости роста от потока азота (Рисунок 5.9), температуры подложки (Рисунок 5.10). Из Рисунка 5.10 видно, что при увеличении температуры подложки от 750 до 900 °C концентрация азота уменьшилась в 4 раза. Таким образом, установлено,

что более низкие температуры подложки способствуют увеличению встраивания азота. Также, в результате проведенных экспериментов, получены зависимости концентрации азота в алмазе от содержания метана в газовой смеси, Рисунок 5.11.



(a)

(б)

Рисунок 5.7. Данные с интерферометра белого света ZYGO NewView 7300: (а) поверхность подложки перед ростом, $R_a=0.087$ нм; (б) поверхность подложки после роста CVD слоя толщиной 100 нм, $R_a=0.160$ нм.

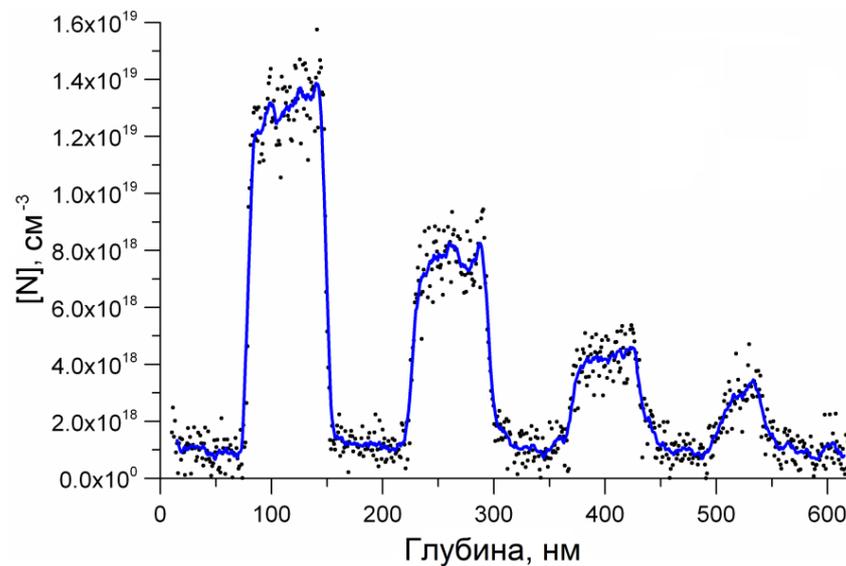


Рисунок 5.8. Профиль ВИМС (образец 1). Четыре легированных азотом слоя выращены при потоках азота 1, 2, 4 и 8 сссм. Поток метана 1.4 сссм.

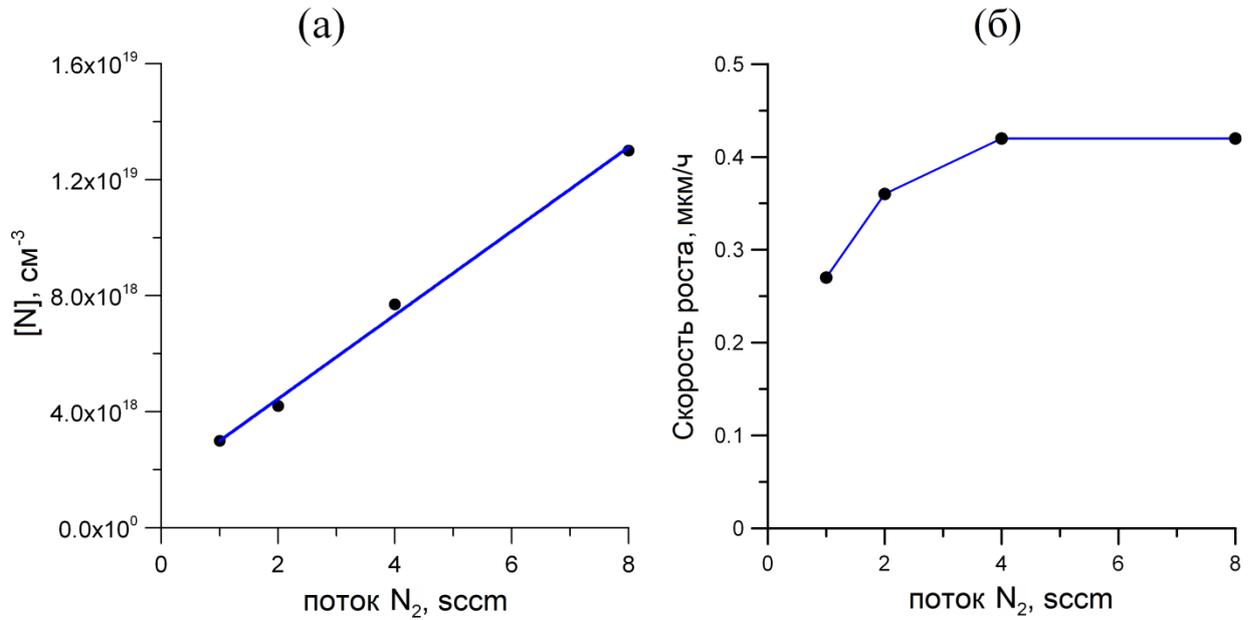


Рисунок 5.9. (а) Зависимость концентрации азота в эпитаксиальных слоях от потока азота. Поток метана 1.4 sccm. (б) Зависимость скорости роста от потока азота. Образец 1.

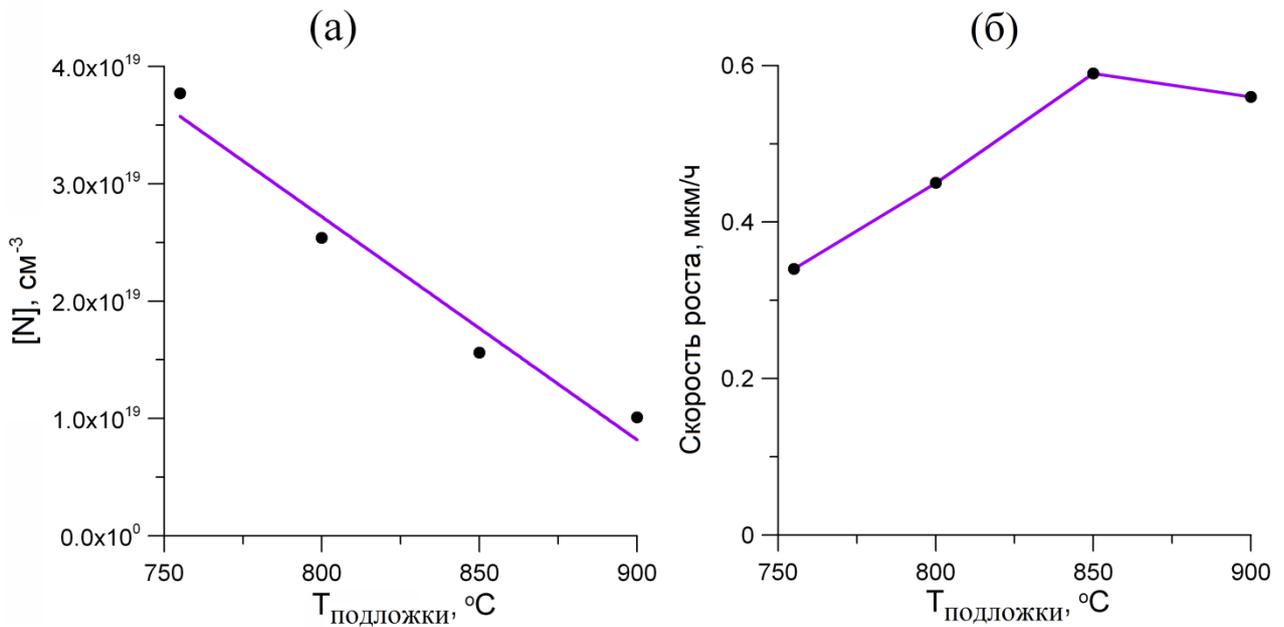


Рисунок 5.10 (а) Зависимость концентрации азота в эпитаксиальных слоях от температуры подложки. Поток метана 1.4 sccm. (б) Зависимость скорости роста от температуры подложки. Образец 2.

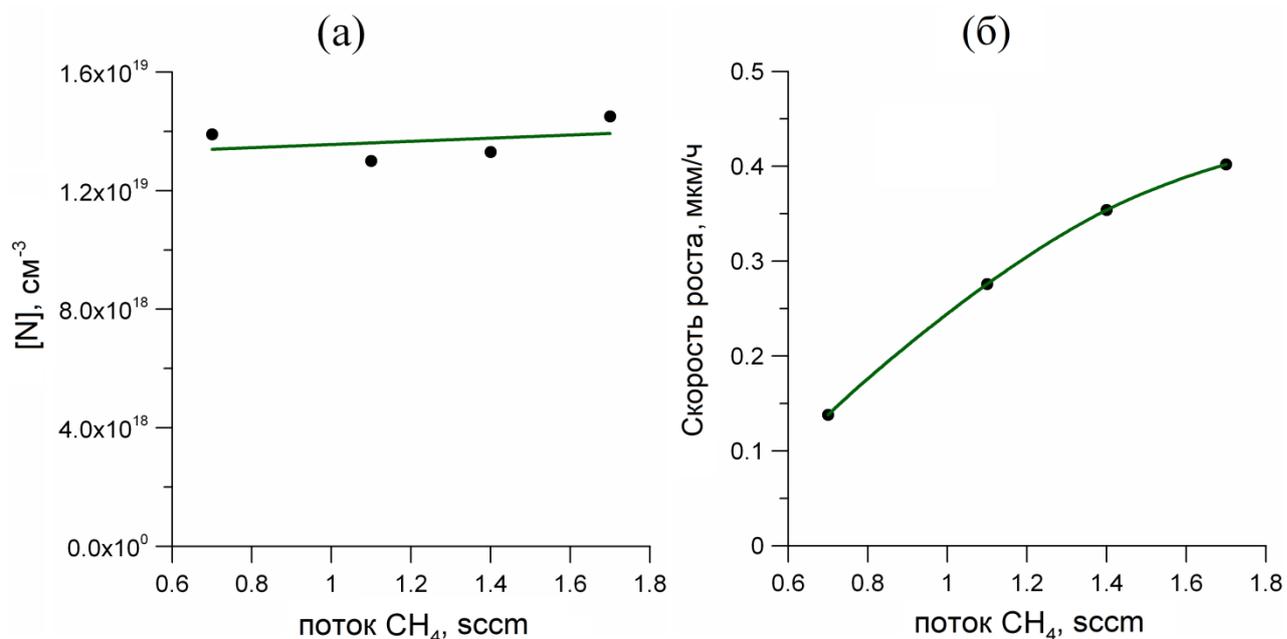


Рисунок 5.11. (а) Зависимость концентрации азота в эпитаксиальных слоях от потока метана. Поток азота 4 сссм. (б) Зависимость скорости роста от потока метана. Образец 3.

Все приведенные в Таблице 5.3 образцы были выращены в условиях избытка азота (отношение азота к углероду в газовой смеси больше 1). Эффективность встраивания азота, определяемая как $(N/C)_{\text{алмаз}}/(N/C)_{\text{газ}}$ определялась, используя данные, приведенные на Рисунке 5.8. В выбранном нами режиме роста эффективность встраивания азота равна $8 \cdot 10^{-6}$. Эта величина близка к значению эффективности встраивания азота в пределах 10^{-4} - 10^{-5} , известной из опубликованных работ [111, 112].

5.3. Исследование образования NV центров в алмазе в процессе CVD синтеза

NV центр представляет собой точечный дефект решетки алмаза, в котором атом азота, замещающий атом углерода, находится по соседству с вакансией (Рисунок 5.12). Образование NV центров в процессе CVD синтеза зависит от множества факторов: скорости роста, величины добавки азота в газовую смесь, ориентации подложки. NV центры могут находиться в различных зарядовых состояниях: NV^0 и NV^- , которые наблюдаются в спектре фотолюминесценции. Для примера, на Рисунке 5.13 приведены спектры фотолюминесценции образца 1 (Таблица 5.3) до и после роста эпитаксиального слоя, легированного азотом.

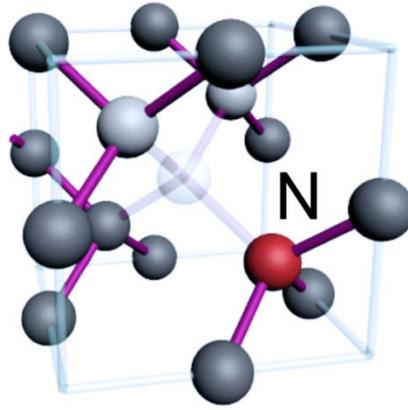


Рисунок 5.12. Структура NV центра.

Известно, что скорость роста монокристаллического CVD алмаза определяется условиями синтеза, такими как давление и состав газовой смеси, СВЧ мощность, температура подложки, а также содержанием азота в газовой смеси и структурой поверхности алмазной подложки. На скорость роста алмаза влияет кристаллографическая ориентация поверхности монокристаллической алмазной подложки, а также угол разориентации – угол между нормалью к поверхности и кристаллографическим направлением. От угла разориентации зависит также и встраивание примесей в алмаз. В данном разделе приведены результаты исследования образования NV центров в однородно легированных слоях, а также выяснения зависимости образования NV центров от угла разориентации поверхности подложки.

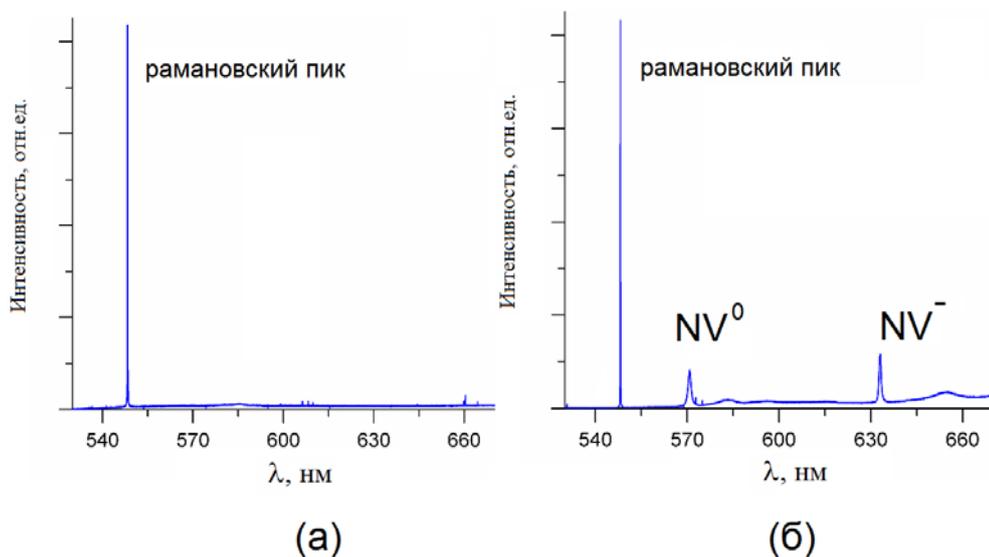


Рисунок 5.13. Спектр фотолюминесценции (77 К) образца 1: (а) до роста; (б) после роста.

5.3.1. Концентрация NV центров в сильнолегированных азотом слоях

В сильнолегированном азотом слое, выращенном на образце 6 (см. таблицу 5.3), концентрация азота по данным ВИМС была равна $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для определения концентрации NV центров было проведено сравнение спектра фотолюминесценции образца 6 с калибровочным образцом НРНТ алмаза, для которого была известна концентрация NV центров по измерениям электронного парамагнитного резонанса. Концентрация NV центров в калибровочном образце была равна $[NV]=14.6 \text{ ppm}$ ($1 \text{ ppm} = 1.77 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Сравнивая интенсивность сигнала фотолюминесценции NV⁻ центров для этих двух образцов, получаем, что для образца 6 концентрация NV центров составляет 0.46 ppm. Таким образом, эффективность конверсии азота в NV центры (определяемая как отношение концентрации NV центров к полной концентрации азота в алмазе) составляет 0.2%. Отметим, что полученное значение эффективности конверсии при очень высокой степени легирования ($4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) находится в соответствии с опубликованными в литературе данными для CVD образцов со значительно более низкой концентрацией азота. Так, в работе [110] было получено значение 0.25% для эффективности конверсии при концентрации азота $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Согласно современным представлениям, образование NV центров в процессе роста происходит в результате диффузии вакансий, некоторое количество которых всегда присутствует в CVD алмазе. Как известно, вакансии в алмазе становятся подвижными при температуре 650 °C [113], поэтому при температуре роста 800 °C вакансии могут продиффундировать к встроенному атому азота и образовать NV центр. Вероятность встретить атом азота при диффузии пропорциональна концентрации азота, следовательно при достаточном количестве вакансий ($> 1 \text{ ppm}$) эффективность конверсии для сильнолегированного образца 1 не изменится существенно по сравнению со случаем слабого легирования. Напротив, при нехватке вакансий можно было бы ожидать существенного уменьшения эффективности встраивания при высокой концентрации азота. Отметим, что концентрация вакансий в эпитаксиальных

слоях CVD алмаза высокого качества достоверно неизвестна.

5.3.2. Влияние угла разориентации на образование NV центров

Для изучения влияния угла разориентации (угла между нормалью к поверхности подложки и кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$) на образование NV центров была изготовлена специальная подложка (образец 5), на которой созданы три области с различными углами разориентации: 0° , 2° и 4° (Рисунок 5.14). Условия роста легированных слоёв на образце 5 приведены в Таблице 5.3.

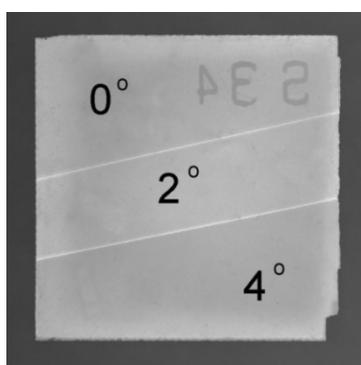


Рисунок 5.14. Фотография поверхности образца 5 с тремя областями с разным углом разориентации.

Подготовленный образец позволил исследовать влияние угла разориентации на зависимость скорости роста алмаза и концентрации азота в алмазе от содержания азота в газовой смеси (Рисунок 5.15).

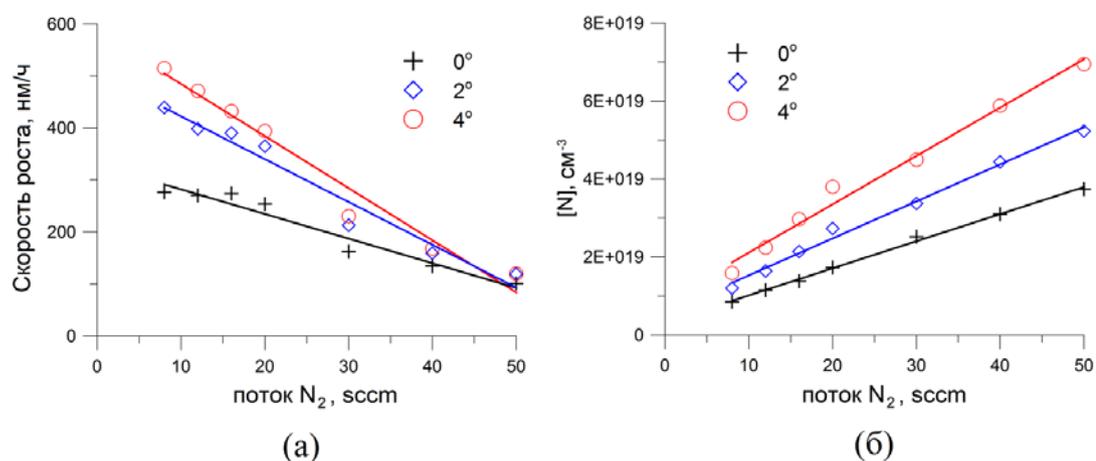


Рисунок 5.15. Зависимость скорости роста (а) и концентрации азота в алмазе (б) от содержания азота в газовой смеси. Образец 5.

Как видно из приведенных данных, возрастание угла разориентации приводит к увеличению концентрации азота и скорости роста алмаза. Концентрация азота в алмазе во всем диапазоне (8-50 sccm) возрастает почти по линейному закону с ростом содержания азота в смеси.

Интересно отметить, что при выбранных условиях синтеза скорость роста алмаза падает с увеличением потока азота в газовой смеси, несмотря на то, что азот является, как известно, катализатором процесса CVD роста. В этом нет противоречий, поскольку в нашей работе использовались очень большие добавки азота 8 - 50 sccm, что соответствует отношению азота к углероду $N/C = 11 — 71$, т.е. азота намного больше, чем углерода в газовой смеси. Как было показано в разделе 5.1, при достаточно большом содержании азота в смеси скорость роста начинает падать с увеличением потока азота.

Для каждой из трех областей образца 5 и для образцов 7 и 8 были получены спектры фотолюминесценции (см. Рисунок 5.16, для образца 5). Профиль концентрации азота, полученный с помощью ВИМС, позволяет рассчитать величину интегральной концентрации азота ΣNL (где N – концентрация азота в слое, L – эффективная толщина легированного слоя) для каждой из областей. Зависимость интенсивности фотолюминесценции NV^- центров от ΣNL приведена на Рисунке 5.17. Сравнение полученных значений интенсивности флуоресценции NV^- центров позволяет судить о том, имеют ли место существенные различия в образовании NV^- центров при разном угле разориентации. Как видно из рисунка 5.17, интенсивность фотолюминесценции, а следовательно, и концентрация NV^- центров, образованных в процессе роста, определяется только концентрацией азота в слое, при этом не наблюдается существенных отличий в образовании NV^- центров для различных углов разориентации.

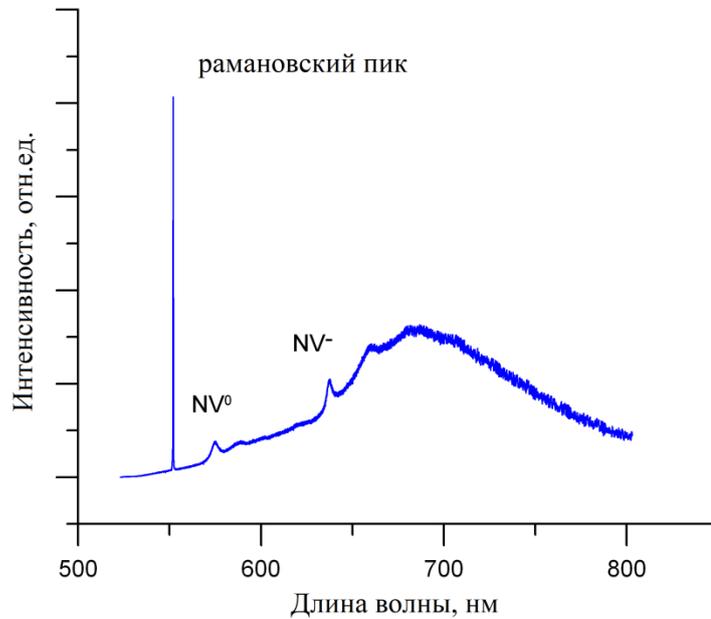


Рисунок 5.16. Спектр фотолюминесценции при комнатной температуре. Образец 5 (область с углом разориентации 4°).

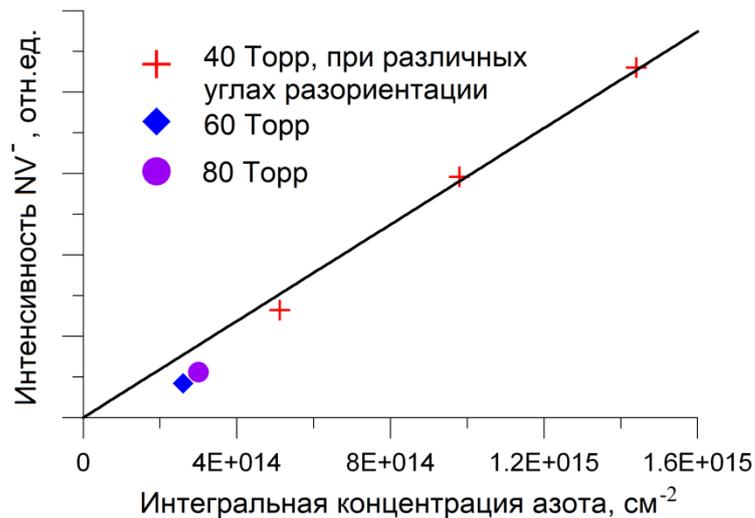


Рисунок 5.17. Интенсивность бесфонной линии NV⁻ центров (637 нм) в зависимости от интегральной концентрации азота.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать предположение, что эффективность образования NV центров в процессе CVD синтеза слабо зависит от условий роста и практически неизменна в широком диапазоне концентраций азота. В пользу этого предположения говорят также результаты исследования зависимости фотолюминесценции NV центров от угла разориентации.

5.4. Исследование характеристик дельта-слоев, легированных азотом

NV центры являются весьма чувствительными к магнитному полю и способны детектировать магнитные поля, создаваемые сверхмалыми объектами (вплоть до поля, создаваемого одним протоном [114]). Однако, для того, чтобы в полной мере использовать столь высокую чувствительность, NV центр должен находиться в непосредственной близости от исследуемого объекта — на расстоянии нескольких нанометров. Это означает, что NV центры должны быть расположены в тонком приповерхностном слое нанометровой толщины. В настоящее время различными группами исследователей предприняты попытки создания ансамблей приповерхностных NV центров с помощью метода ионной имплантации с низкой энергией ионов азота [115, 116]. Несмотря на то, что в этом направлении наблюдается значительный прогресс, следует отметить, что такой метод обладает рядом ограничений. Главными из них являются неизбежность образования дефектов решетки, оказывающих негативное влияние на спиновые свойства NV центров, а также неустранимый разброс по глубине залегания NV центров. При CVD синтезе дельта-легирование азотом также может быть использовано для получения NV центров, локализованных в тонком слое нанометровой толщины. Метод дельта-легирования заключается в использовании в процессе CVD роста добавок азота, поступающих в состав газовой смеси в течение короткого промежутка времени (определяемого скоростью роста). В отличие от ионной имплантации, при этом не образуются дефекты решетки, приводящих к уменьшению времен спиновой когерентности. Кроме того, глубина залегания конкретного исследуемого NV центра, созданного методом дельта-легирования, может быть определена с точностью до нескольких нанометров. Таким образом, дельта-легирование представляется даже более перспективным методом для решения задачи создания локализованных по глубине приповерхностных ансамблей NV центров.

Для того, чтобы дельта-легирование позволяло получать ансамбли с высокой концентрацией NV центров, расположенных на заданной глубине, необходимо решить ряд научных задач. Во-первых, необходимо научиться

создавать чрезвычайно тонкие (2-3 нм) легированные азотом слои с резкими границами в процессе роста CVD алмаза. Во-вторых, необходимо научиться контролировать скорость роста с высокой точностью для получения повторяемых результатов, не изменяющихся от образца к образцу. И, наконец, требуется разработка методов повышения концентрации (активации) NV центров, образованных в выращенных CVD слоях. Каждая из этих трёх задач требует отдельного внимания. Как известно, в разработанных ранее CVD реакторах после выключения потока азота, который кратковременно подавался в состав газовой смеси, азот может оставаться в газовой смеси еще в течение достаточно длительного времени из-за существования вихрей, которые препятствуют его мгновенному удалению. Это приводит к затягиванию фронтов легированного слоя, и, как следствие, к росту неопределенности положения NV центров по глубине. Хотя создание дельта-слоев с NV центрами в CVD алмазе было продемонстрировано некоторыми научными группами [117, 118], этому вопросу до сих пор не было уделено достаточно внимания. В работах [117, 118] подразумевалось, что все образованные NV центры находятся внутри тонкого слоя, толщина которого определялась умножением времени осаждения легированного слоя на скорость роста, которая должна была быть определена предварительно. Однако, такой подход не учитывает того факта, что в CVD реакторе смена газовой смеси является далеко не мгновенной. При этом возникает вопрос: как соотносится реальное положение NV центров в пространстве (степень их локализации по глубине) с такой простейшей оценкой толщины дельта-слоя? Для доказательства локализации NV центров в дельта-слое и определения его толщины может быть использован метод ВИМС. Поскольку NV центры образуются только в той области, где есть азот, изучение пространственной локализации атомов азота с помощью ВИМС позволяет судить и о локализации образованных NV центров.

В данном разделе приведены результаты экспериментального исследования синтеза дельта-слоёв, легированных азотом. Рост дельта-слоев, легированных азотом, проводился с помощью нового CVD реактора, разработанного в ИПФ РАН

(см. раздел 2.2), в котором быстрое переключение газов и ламинарный поток газов позволяют добиваться быстрой (за несколько секунд) смены газовой смеси в реакторе, что делает возможным рост легированных слоев с резкими границами, в том числе дельта-слоев толщиной 2-3 нм.

Легированный азотом слой был выращен с помощью добавки N_2 в состав водород-метановой газовой смеси при избытке азота по отношению к углероду: $N/C=5.7$. Отметим, что несмотря на высокие уровни азота, в условиях низкого удельного энергозатрата в плазму и очень низком содержании метана возможен рост качественных эпитаксиальных CVD слоёв. Для синтеза дельта-слоёв были использованы следующие условия роста: СВЧ мощность 1.3 кВт, давление газовой смеси 40 Торр, поток водорода 950 sccm, поток метана 1.4 sccm, Скорость роста эпитаксиальных слоев составляла 160 нм/ч при этих условиях роста. Для осаждения использовались НРНТ подложки типа Па с ориентацией (100). Угол разориентации поверхности подложки NV5 составлял 5.1° , шероховатость поверхности составляла 0.3 нм до роста и 0.35 нм после роста. Толщина выращенного CVD слоя составляла 100 нм. В середине процесса роста в состав газовой смеси добавлялся поток N_2 (4 sccm) в течение короткого промежутка времени для роста дельта-слоя. Содержание азота в газе контролировалось с помощью оптической эмиссионной спектроскопии по наблюдению излучения CN радикалов (Рисунок 5.18(а, б)).

Таким образом, на НРНТ подложке NV5 был выращен эпитаксиальный слой с легированным азотом дельта-слоем на глубине 50 нм от поверхности эпитаксиального слоя. Концентрация азота в дельта-слое (по измерениям методом ВИМС) составляла $1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а его толщина 3 нм (Рисунок 5.18(в)). Профиль ВИМС, получаемый в результате измерений, является сверткой исходного профиля концентрации бора и аппаратной функции ВИМС. При этом инструментальное уширение может сильно исказить реальные профили дельта-легирования, внося существенную систематическую погрешность в определяемые методом ВИМС значения толщины и концентрации. Поэтому для корректного исследования встраивания бора в дельта-слои необходимо проводить

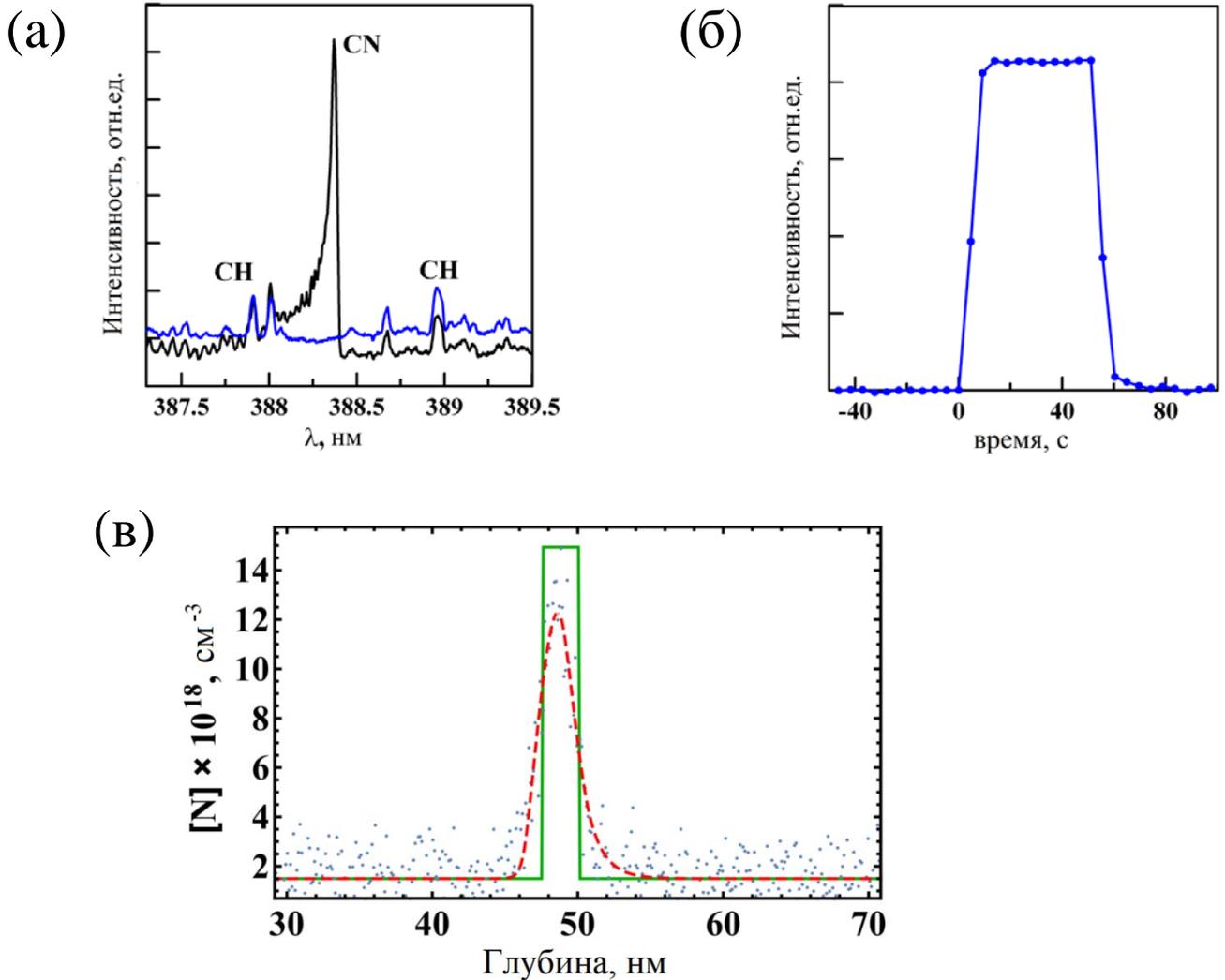


Рисунок 5.18. (а) Спектр излучения CN во время роста дельта-слоя (черный) и во время роста нелегированного слоя (синий); (б) Зависимость интенсивности излучения CN от времени в течение роста дельта-слоя; (в) Профиль концентрации азота, измеренный с помощью ВИМС (синие точки); восстановленный профиль азота с учетом аппаратной функции ВИМС (зеленая линия); Свёртка восстановленного профиля с аппаратной функцией ВИМС (красная линия).

восстановление их «реальных» характеристик из измеренных профилей ВИМС. Задача восстановления профиля дельта-слоя является нетривиальной (учитывая то, что дельта-слои имеют толщину, сравнимую с характерной шириной аппаратной функции ВИМС даже при небольшой глубине анализа) и не может быть решена без знания аппаратной функции ВИМС или дополнительных априорных предположений. Для восстановления профиля был использован метод, подробно описанный в работе [119]. Восстановление основано на предположении, что профиль концентрации азота в дельта-слое является

прямоугольным. Такое предположение основано на том, что смена состава газа в реакторе происходит за время много меньшее, чем время роста дельта-слоя, что подтверждается измерениями интенсивности излучения молекулы CN в зависимости от времени в течение роста дельта-слоя (Рисунок 5.18(б)). Толщина дельта-слоя была определена с помощью обработки данных ВИМС с использованием процедуры восстановления профиля легирования, учитывающей аппаратную функцию ВИМС [119]. Анализ профиля легирования проводился в режиме, имеющем наилучшее пространственное разрешение по глубине. Следует отметить, что в этом режиме чувствительность ВИМС по отношению к азоту была ограничена величиной порядка $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, поэтому получение подобного профиля для дельта-слоя с меньшим уровнем легирования при том же пространственном разрешении может быть затруднительно. Так, например, в работе [117] при исследовании дельта-слоев с концентрацией азота $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ с помощью ВИМС не наблюдалось ярко выраженного сигнала от дельта-слоя. Поскольку на образце NV5 были использованы достаточно высокие уровни легирования, ВИМС позволяет достоверно прописать профиль дельта-слоя и определить его толщину.

Таким образом, использование высоких уровней легирования позволило получить экспериментальное подтверждение локализации азота (и, следовательно, NV центров) в тонком слое толщиной 3 нм.

5.5. Исследование фотолюминесценции и спиновых свойств NV центров в монокристаллических слоях CVD алмаза

NV центры, образованные в дельта-слое (п. 5.4), были исследованы с помощью конфокальной микроскопии, а также оптически детектируемого микроволнового резонанса, с целью изучения их концентрации, оптических и спиновых свойств. Поскольку чувствительность ВИМС не позволяет определить концентрацию азота вне дельта-слоя, возникает вопрос: может ли остаточный уровень азота в нелегированных областях привести к образованию такого количества NV центров в этих областях, которое было бы сравнимо с количеством NV центров в дельта-слое? Оценим сверху концентрацию азота в нелегированных

областях. Для синтеза CVD слоёв используются чистый водород (7N) и метан (5.5N), которые проходят еще дополнительную очистку с помощью очистителей газов. Уровень предварительного вакуума перед проведением процесса составляет 10^{-7} Торр. Как показано в работе [120], уровень азота, вызванный возможным натеканием, с учетом чистоты используемых газов, не превышает 200 ppb. Используя эту оценку и предполагая линейную зависимость встраивания азота, получаем оценку сверху для концентрации азота вне дельта-слоя: $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Как видим, столь малая величина не может повлиять на наблюдения NV центров в дельта-слое. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые в образце NV центры находятся именно внутри дельта-слоя. Как показали эксперименты, дельта-слой является очень удобной средой для наблюдения одиночных NV центров (Рисунок 5.19).

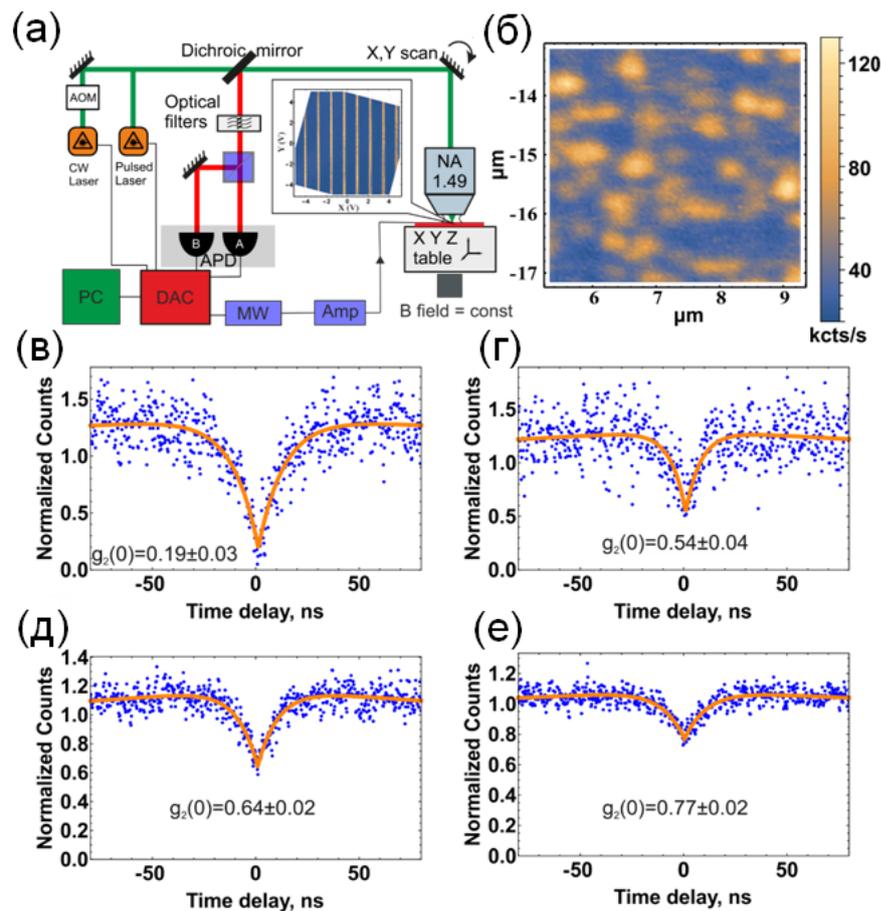


Рисунок 5.19 (а) Схема конфокального микроскопа, (б) Изображение дельта-слоя (NV5), полученное с помощью конфокальной микроскопии, (в)-(е) корреляционные функции $g^{(2)}$, измеренные при разном количестве NV центров (от 1 до 4) в области конфокального пятна.

При этом концентрация NV центров в дельта-слое может быть определена путем прямого подсчета числа NV центров, наблюдаемых на конфокальном скане. При таком подсчете необходимо учитывать, что светящаяся точка может соответствовать не одному, а нескольким близко расположенным NV центрам. Для того чтобы определить количество NV центров в светящейся точке, были использованы измерения корреляционной функции $g^{(2)}$ в схеме Хэнбери Брауна-Твисса. По величине провала корреляционной функции определялось количество NV центров (Рисунок 5.19(в-е)). Таким образом, прямым подсчетом была измерена поверхностная плотность NV центров в дельта-слое, для которой получено значение 3.9 ± 0.6 мкм⁻². Для сравнения, в работе [121] на 5 мкм² приходился один NV центр в дельта-слое. Для расчета эффективности конверсии азота в NV центры, найденное значение 3.9 мкм⁻² необходимо разделить на поверхностную плотность азота ($3 \text{ нм} \times 1.4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3} = 4.2 \times 10^4 \text{ мкм}^{-2}$). Таким образом, получаем для эффективности конверсии значение $Eff = \frac{n_{NV} \pm \Delta n_{NV}}{n_N} \times 100\% = 0.009 \pm 0.001\%$. Интересно отметить, что это значение приблизительно в 20 раз меньше полученного для эффективности конверсии азота в NV центры в однородно легированных слоях. Наблюдаемое различие является неожиданным, и, по-видимому, отражает некоторые особенности формирования NV центров в процессе роста дельта-слоя.

С целью повышения концентрации NV центров в дельта-слое был исследован метод облучения электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа (энергия электронов 200 кэВ) с последующим отжигом в вакууме при температуре 1200°C. С помощью просвечивающего электронного микроскопа были созданы несколько облученных областей на образце с дельта-слоем, легированным азотом (Рисунок 5.20).

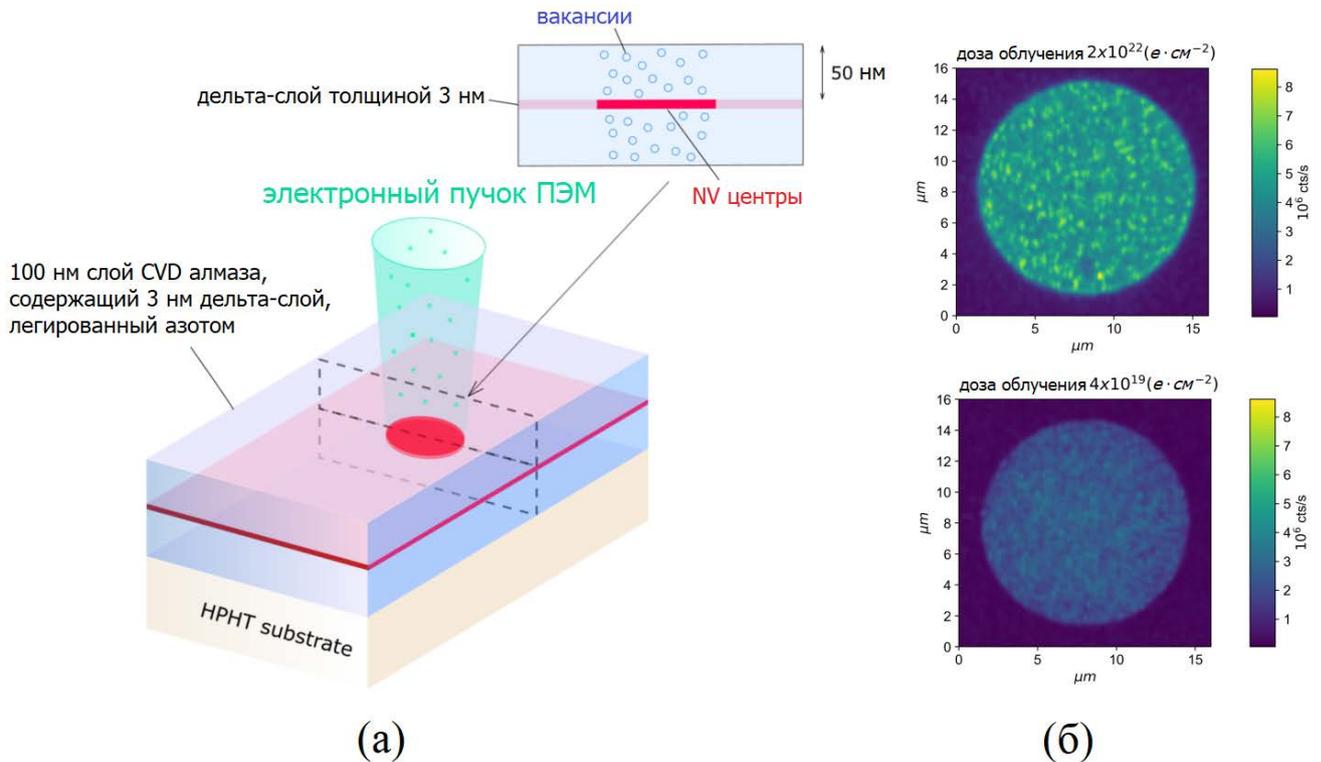


Рисунок 5.20. (а) схема эксперимента и структура исследуемого образца; (б) изображение облученных областей, полученное с помощью конфокального микроскопа.

Размер облученных областей составлял ~ 13 мкм, расстояние между областями 300 мкм. Доза облучения для каждой из областей была различна и изменялась в пределах $4 \cdot 10^{18}$ - $2 \cdot 10^{22}$ e/cm^2 . Облучение электронами с энергией 200 кэВ приводило к созданию вакансий в алмазе. После облучения электронным пучком образец отжигался в вакууме при температуре 1200 °С в течение 4 часов для формирования NV центров в дельта-слое, вследствие диффузии вакансий. По сравнению с ранее опубликованными работами на тему активации NV центров электронным пучком [122-124], были использованы более высокие дозы облучения (выше 10^{22} e/cm^2), а также значительно более высокая концентрация азота в дельта-слое (выше 10^{19} cm^{-3}). Это позволило получить ансамбли с высокой поверхностной плотностью NV центров в дельта-слое, достигающей величины ~ 2500 $мкм^{-2}$ при дозе облучения $2 \cdot 10^{22}$ e/cm^2 (Рисунок 5.21).

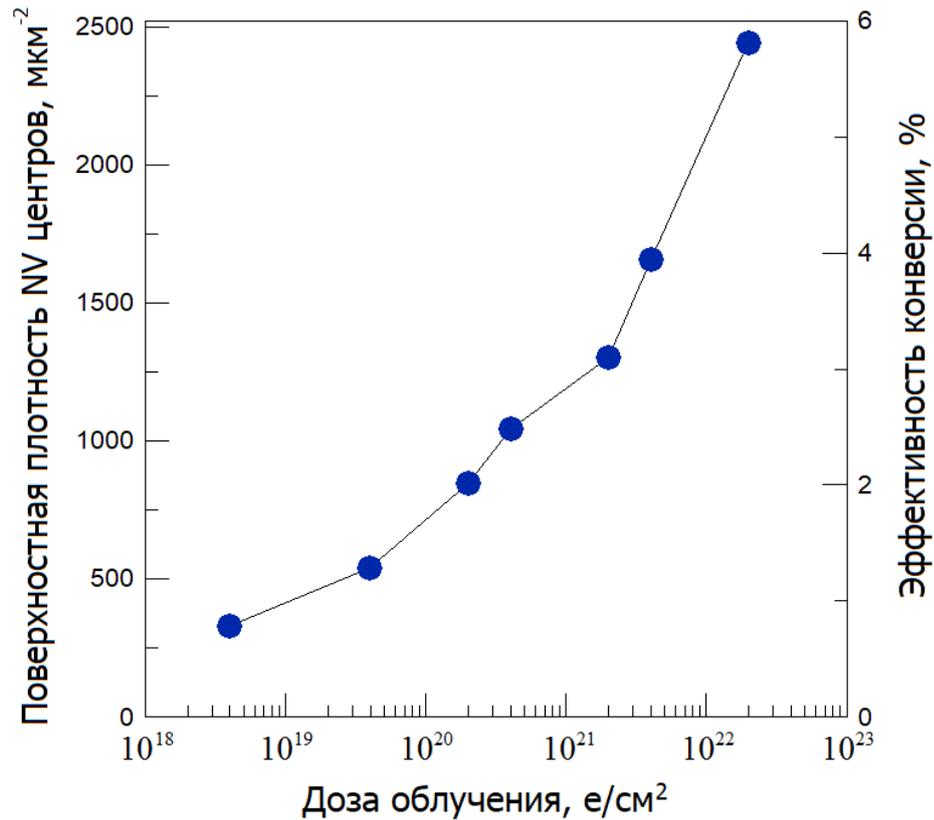


Рисунок 5.21. Зависимость концентрации NV центров и эффективности конверсии от дозы облучения.

Типичные значения поверхностной плотности NV центров в активированных дельта-слоях, которые приводятся в литературе, находятся в диапазоне $\sim 1-15 \text{ мкм}^{-2}$ [124, 125]. Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность значительного увеличения концентрации NV центров в дельта-слоях. Измерения спиновых свойств созданных ансамблей NV центров показали более высокие значения времен спиновой когерентности T_2 в дельта-слое ($\sim 33 \text{ мкс}$) в сравнении со случаем однородного легирования при той же концентрации азота ($\sim 2 \text{ мкс}$) [126].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Экспериментально изучено пространственное распределение интенсивности излучения основных компонент плазмы, поддерживаемой в CVD реакторе с частотой СВЧ излучения 2.45 ГГц (СВЧ реакторе) в водороде и водород-метановой газовой смеси в условиях высокого удельного энерговклада в плазму (более 200 Вт/см³). Обнаружен эффект локализации удельного энерговклада в плазму вблизи подложки, наблюдаемый при кажущейся однородности интегрального оптического свечения плазмы и связанный с перераспределением электрического поля в плазме с концентрацией электронов выше критической. Эффект локализации удельного энерговклада в плазму проявляется при высоких давлениях и становится ярко выраженным при давлении более 150 Торр.
2. Разработан метод экспериментального определения средней величины удельного энерговклада в плазму, основанный на определении объема плазмы по пространственному распределению светимости линии атомарного водорода $H\alpha$ серии Бальмера. Метод свободен от субъективности определения плазменного объёма и позволяет проводить корректное сравнение условий роста алмаза в СВЧ реакторах различной конструкции.
3. В СВЧ реакторе в водород-метановой газовой смеси при удельном энергокладе в плазму ~ 550 Вт/см³ впервые экспериментально установлен переход разряда в контрагированную форму с ярким тонким цилиндрическим филаментом, вытянутым вдоль направления электрического поля. Изучено пространственное распределение интенсивности излучения атомарного водорода и молекулы C_2 в контрагированном разряде и обнаружено увеличение интенсивности излучения атомарного водорода более чем в 10 раз при контракции разряда. Установлено, что разряд переходит в контрагированную

форму при пороговом давлении газа 375 Торр. Контрагированная форма разряда наблюдается в водород-метановой смеси (при содержании метана ~1%) и не наблюдается в чистом водороде.

4. В СВЧ реакторе проведено исследование процессов легирования бором монокристаллических алмазных слоёв в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. Исследовано поведение интенсивности излучения радикала ВН (433.2 нм) в зависимости от отношения содержания атомов бора к углероду в газовой фазе (В/С = 500 - 40000 ppm) при различном уровне кислорода (О/С = 0.02, 0.1 и 0.5). Экспериментально установлено, что увеличение содержания кислорода в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси приводит к уменьшению интенсивности излучения бор-содержащих радикалов в плазме СВЧ разряда и концентрации бора в алмазе. Эффективность встраивания бора уменьшается от 0.025 до 0.009 при увеличении отношения О/С от 0.1 до 0.5. При малых добавках кислорода (О/С = 0.1) использование высоких значений отношения В/С в газовой смеси (выше 40000 ppm) позволяет синтезировать сильно легированные алмазные слои толщиной 2.5-4 мкм и с концентрацией бора более 10^{20} см⁻³, отличающиеся высоким кристаллическим совершенством (ширина рамановского пика 1.8 см⁻¹) и гладкой поверхностью (шероховатость поверхности ~ 0.3 нм).

5. В СВЧ реакторе проведено осаждение легированных бором монокристаллических алмазных слоёв в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси. Установлено, что совместное использование кислородсодержащих газовых смесей (с малыми добавками кислорода, О/С = 0.1) и высоких удельных энергокладов в плазму (~130 Вт/см³) позволяет синтезировать толстые сильно легированные бором алмазные слои (толщиной более 100 мкм и концентрацией бора более 10^{20} см⁻³) с высокой скоростью роста 4 мкм/ч в течение одного длительного процесса осаждения.

6. В СВЧ реакторе проведено исследование влияния малых добавок азота на осаждение поликристаллических алмазных плёнок в водород-метановой газовой смеси. Установлено, что увеличение скорости роста поликристаллических алмазных пленок без существенного ухудшения их качества достигается добавкой азота в газовую смесь, величина которой зависит от удельного энерговклада в плазму и составляет не более 50 ppm и 100 ppm при энерговкладах в плазму 40 Вт/см^3 и 100 Вт/см^3 , соответственно. В реакторе при энерговкладе в плазму 30 Вт/см^3 увеличение скорости роста толстых поликристаллических алмазных пленок в 2.5 раза, при сохранении таких характеристик пленок, как тангенс угла потерь на частоте 170 ГГц и теплопроводность, реализуется при добавке азота в газовую смесь равной 50 ppm по отношению к концентрации водорода.

7. Проведено исследование концентрации встроенного азота в эпитаксиальных слоях монокристаллического CVD алмаза в зависимости от условий роста (величины добавки азота, содержания метана, температуры подложки) и от угла разориентации подложки. Определено значение эффективности встраивания азота в однородно легированных азотом слоях равное $8 \cdot 10^{-6}$. Установлено, что эффективность встраивания азота растёт с уменьшением температуры подложки (приблизительно в 4 раза при изменении температуры подложки от 900 до 750 °C). Показано, что эффективность встраивания азота возрастает в 2 раза при увеличении угла разориентации от 0 до 4°.

8. Проведено исследование дельта-легирования монокристаллического алмаза азотом и образования NV центров в дельта-слоях. Установлено, что в слое толщиной 3 нм с высокой концентрацией азота ($1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) поверхностная плотность NV центров, образованных в процессе роста дельта-слоя, составляет $3.9 \pm 0.6 \text{ мкм}^{-2}$. Также исследован метод повышения концентрации NV центров в дельта-слое с помощью облучения электронным пучком с энергией электронов 200 кэВ и высокотемпературного отжига.

Показано, что эффективность конверсии азота в NV центры достигает величины 6% при дозе облучения $2 \cdot 10^{22}$ е/см², что соответствует увеличению концентрации NV центров приблизительно на три порядка. Впервые получены ансамбли NV центров в дельта-слое с высокой поверхностной плотностью (~ 2500 мкм⁻²) и временем спиновой когерентности $T_2 \sim 33$ мкс.

Литература

1. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Noyes Publications, 1994.
2. Dischler B., Wild C. Low-Pressure Synthetic Diamond. Springer, 1998.
3. Asmussen J., Reinhard D.K. Diamond Films Handbook. Marcel Dekker, 2002.
4. Jelezko F. and Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // Phys. Stat. Sol. (a). 2006. Vol. 203, no. 13. P. 3207 – 3225.
5. Mildren R.P., Rabeau J.R. Optical Engineering of Diamond. Wiley, 2013.
6. Praver S., Aharonovich I. Quantum Information Processing with Diamond. Elsevier, 2014.
7. Koizumi S., Umezawa H., Pernot J., Suzuki M. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. Elsevier, 2018.
8. Brandon J.R., Coe S.E., Sussmann R.S., Sakamoto K., Spohl R., Heidinger R., Hanks S. Development of CVD diamond r.f. windows for ECRH // Fusion Engineering and Design. 2001. Vol. 53. P. 553-559.
9. Manfredotti C. CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 531-540.
10. Wort C.J.H., Balmer R.S. Diamond as an electronic material // Materials Today. 2008. Vol. 11, P. 23-28.
11. Koizumi S., Nebel C., Nesladek M. Physics and Applications of CVD Diamond. Wiley, 2008.
12. Sussman S. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors. Wiley, 2009.
13. Issaoui R., Achard J., Silva F., Tallaire A., Tardieu A., Gicquel A., Pinault M.A., Jomard F. Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 182101.
14. Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L.C.L. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond // Physics Reports. 2013. Vol. 528. P. 1-45.
15. Pezzagna S., Meijer J. Quantum computer based on color centers in diamond //

Appl. Phys. Rev. 2021. Vol. 8. P. 011308.

16. Jelezko F., Gaebel T., Popa I., Domhan M., Gruber A., Wrachtrup J. Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 130501.

17. Neumann P., Beck J., Steiner M., Rempp F., Fedder H., Hemmer P.R., Wrachtrup J., Jelezko F. Single-Shot Readout of a Single Nuclear Spin // *Science*. 2010. Vol. 329, P. 542-544.

18. Maurer P.C., Kucsko G., Latta C., Jiang L., Yao N.Y., Bennett S.D., Pastawski F., Hunger D., Chisholm N., Markham M., Twitchen D.J. Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second // *Science*. 2012. Vol. 336. P. 1283-1286.

19. Bernien H., Hensen B., Pfaff W., Koolstra G., Blok M.S., Robledo L., Taminiou T.H., Markham M., Twitchen D.J., Childress L., Hanson R. Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres // *Nature*. 2013. Vol. 497. P. 86-90.

20. Dolde F., Jakobi I., Naydenov B., Zhao N., Pezzagna S., Trautmann C., Meijer J., Neumann P., Jelezko F., Wrachtrup J. Room-temperature entanglement between single defect spins in diamond // *Nature Physics*. 2013. Vol. 9. P. 139-143.

21. Xu Z., Yin Z., Han Q., Li T. Quantum information processing with closely-spaced diamond color centers in strain and magnetic fields // *Optical Materials Express*. 2019. Vol. 9. No. 12. P. 4654.

22. Malik A.K. Microwave Plasma CVD Grown Single Crystal Diamonds – A Review // *Journal of Coating Science and Technology*. 2016. Vol. 3. No. 2. P. 75-99.

23. Goodwin D.G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. P. 6888-6894.

24. Gu Y., Lu J., Grotjohn T., Schuelke T., Asmussen J. Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis // *Diam. Relat. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 210-214.

25. Tallaire A., Achard J., Silva F., Brinza O., Gicquel A. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges // *C. R. Physique*. 2013. Vol. 14. P. 169–184.

26. Hassouni K., Silva F., Gicquel A. Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. Vol. 43. P. 153001.
27. Grotjohn T., Liske R., Hassouni K., Asmussen J. Scaling behavior of microwave reactors and discharge size for diamond deposition // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 288–291.
28. Muchnikov A.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Blank V.D., Terentiev S.A. Homoepitaxial single crystal diamond growth at different gas pressures and MPACVD reactor configurations // *Diam. Relat. Mater.* 2010. Vol. 19. P. 432-436.
29. Ashfold M.N.R., Goss J.P., Green B.L., May P.W., Newton M.E., Peaker C.V. Nitrogen in Diamond // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120. P. 5745-5794.
30. Locher R., Wild C., Herres N., Behr D., Koidl P. Nitrogen stabilized (100) texture in chemical vapor deposited diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 34-36.
31. Jin S., Moustakas T.D. Effect of nitrogen on the growth of diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 403-405.
32. Müller-Sebert W., Wörner E., Fuchs F., Wild C., Koidl P. Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P. 759-760.
33. Dunst S., Sternschulte H., Schreck M. Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition—a catalytic effect // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 224101.
34. Watanabe H., Kitamura T., Nakashima S., Shikata S. Cathodoluminescence characterization of a nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 093529.
35. Brinza O., Achard J., Silva F., Bonnin X., Barroy P., De Corte K., Gicquel A. Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2008. Vol. 205. No. 9. P. 2114 – 2120.
36. Liang Q., Chin C.Y., Lai J., Yan C., Meng Y., Mao H., Hemley R.J. Enhanced

growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94, P. 024103.

37. Catledge S.A., Vohra Y.K. Effect of nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of diamond films grown using high-methane concentrations // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. P.698-700.

38. Asmussen J., Mossbrucker J., Khatami S., Huang W.S., Wright B., Ayres V. The effect of nitrogen on the growth, morphology, and crystalline quality of MPACVD diamond films // *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 220–225.

39. Truscott B.S., Kelly M.W., Potter K.J., Johnson M., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. I. N_2/H_2 and NH_3/H_2 Plasmas // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 12962–12976.

40. Truscott B.S., Kelly M.W., Potter K.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. II: $CH_4/N_2/H_2$ Plasmas // *J. Phys. Chem. A.* 2016. Vol. 120. P. 8537–8549.

41. Kelly M.W., Halliwell S.C., Rodgers W.J., Pattle J.D., Harvey J.N., Ashfold M.N.R. Theoretical Investigations of the Reactions of N- and O-Containing Species on a $C(100):H\ 2 \times 1$ Reconstructed Diamond Surface // *J. Phys. Chem. A.* 2017. Vol. 121. P. 2046–2055.

42. Yiming Z., Larsson F., Larsson K. Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen // *Theor. Chem. Acc.* 2014. Vol. 133. P. 1432.

43. Tallaire A., Collins A.T., Charles D., Achard J., Sussmann R., Gicquel A., Newton M.E., Edmonds A.M., Cruddace R.J. Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition // *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. P. 1700–1707.

44. Achard J., Silva F., Issaoui R., Brinza O., Tallaire A., Schneider H., Isoird K., Ding H., Koné S., Pinault M.A., Jomard F., Gicquel A. Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics // *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 145-152.

45. Volpe P.-N., Arnault J.-C., Tranchant N., Chicot G., Pernot J., Jomard F., Bergonzo P. Boron incorporation issues in diamond when TMB is used as precursor: Toward extreme doping levels // *Diam. Relat. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 136-141.
46. Teraji T., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films // *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. P. 602-606.
47. Ramamurti R., Becker M., Schuelke T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Deposition of thick boron-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* 2009. Vol. 18. P. 704-706.
48. Ramamurti R., Becker M., Schuelke T., Grotjohn T., Reinhard D., Asmussen J. Synthesis of boron-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17. P. 1320-1323.
49. Achard J., Issaoui R., Tallaire A., Silva F., Barjon J., Jomard F., Gicquel A. Freestanding CVD boron doped diamond single crystals: A substrate for vertical power electronic devices? // *Phys. Status Solidi A.* 2012. Vol. 209. No. 9. P.1651–1658.
50. Demlow S.N., Rechenberg R., Grotjohn T. The effect of substrate temperature and growth rate on the doping efficiency of single crystal boron doped diamond // *Diam. Relat. Mater.* 2014. Vol. 49. P. 19–24.
51. Geis M.W., Wade T.C., Wuorio C.H., Fedynyshyn T.H., Duncan B., Plaut M.E., Varghese J.O., Warnock S.M., Vitale S.A., Hollis M.A. Progress toward diamond power field-effect transistors// *Phys. Status Solidi A.* 2018. Vol. 215. P. 1800681.
52. Denisenko A., Kohn E. Diamond power devices. Concepts and limits // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 491–498.
53. Twitchen D.J., Whitehead A.J., Coe S.E., Isberg J., Hammersberg J., Wikstrom T., Johansson E. High-voltage single-crystal diamond diodes // *IEEE Trans. Electr. Dev.* 2004. Vol. 51. P. 826–828.
54. Butler J.E., Geis M.W., Krohn K.E., Lawless Jr J., Deneault S., Lyszczarz T.M., Flechtner D., Wright R. Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low

- boron doping // *Semiconductor Science and Technology*. 2003. Vol. 18. P. 67-71.
55. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Kozlov A.V. Gas temperature and electron concentration measurements in a 30GHz gyrotron-based CVD reactor // 28th Intern. Conf. Phen. in Ionized Gases. 2007. P. 1653.
56. Lombardi G., Benedic F., Mohasseb F., Hassouni K., Gicquel A. Determination of gas temperature and C₂ absolute density in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C₂ Mulliken system // *Plasma Sources Sci Technol*. 2004. Vol. 13. P. 375-386.
57. Prasad C.V.V., Bernath P.F. Fourier transform spectroscopy of the Swan system of the jet-cooled C₂ molecule // *Astrophysical Journal*. 1994. Vol. 426. P. 812-821.
58. Pellerin S., Musiol K., Motret O., Pokrzywka B., Chapelle J. Application of the (0,0) Swan band spectrum for temperature measurements // *J. Phys. D: Appl Phys*. 1996. Vol. 29. P. 2850-2865.
59. Hemawan K.W., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Improved microwave plasma cavity reactor for diamond synthesis at high-pressure and high power density // *Diam. Relat. Mater*. 2010. Vol. 19. P. 1446-1452.
60. Derkaoui N., Rond C., Hassouni K., and Gicquel A. Spectroscopic analysis of H₂/CH₄ microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal // *J. Appl. Phys*. 2014. Vol. 115. P. 233301.
61. Mankelevich Y.A., Ashfold M., Ma J. 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.
62. Lebedev Yu.A., Epshtein I.L. Ion composition of nonequilibrium hydrogen-methane plasma // *High Temperature*. 1998. Vol. 36. No. 4. P. 534-540.
63. Coburn J.W., Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *J. Appl. Phys*. 1980. Vol. 51. P. 3134-3136.
64. Vikharev A.L., Gorbachev A. M., Koldanov V.A., Radishev D. B. Studies of pulsed and continuous microwave discharges used to deposit diamond films // *Plasma Phys. Rep*. 2005. Vol. 31. No. 4. P. 338-346.

65. Dyatko N.A., Kashko D.A., Pal A.F., Serov A.O., Suetin N.V., Filippov A.V. Actinometric method for measuring hydrogen-atom density in a glow discharge plasma // *Plasma Phys. Rep.* 1998. Vol. 24. No. 12. P. 1041-1050.
66. Gicquel A., Chenevier M., Hassouni Kh., Tserepi A., Dubus M. Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. No. 12. P. 7504-7521.
67. Wouters M.J., Khachan J., Falconer I.S., James B.W. Quenching of excited Ar I and H by H₂ in a gas discharge // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1999. Vol. 32. P. 2869-2880.
68. Francis A., Czarnetzki U., Dobele H.F., Sadeghi N. Quenching of the 750.4 nm argon actinometry line by H₂ and several hydrocarbon molecules // *Appl Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 3796-3798.
69. Hassouni K., Grotjohn T.A., Gicquel A. Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. P. 134-151.
70. Silva F., Hassouni K., Bonnin X., Gicquel A. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. Vol. 21. P. 364202.
71. 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 // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1743-1746.
72. Horino Y., Chayahara A., Mokuno Y., Yamada H., Fujimori N. High-rate growth of large diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition with newly designed substrate holders // *New Diamond and Frontier Carbon Technology.* 2006. Vol. 16. P. 63-69.
73. Widmann C.J., Muller-Sebert W., Lang N., Nebel C.E. Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond // *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 64. P. 1-7.
74. Muehle M., Asmussen J., Becker M.F., Schuelke T. Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr // *Diam. Relat. Mater.* 2017. Vol.

79. P. 150-163.
75. Lavrov B.P., Melnikov A.S., Kaning M., Ropcke J. uv continuum emission and diagnostics of hydrogen-containing nonequilibrium plasmas // *Phys. Rev. E*. 1999. Vol. 59. No. 3. P. 3526-3543.
76. Kunze H.-J. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics 56. Springer, 2009.
77. Mahoney E.J.D., Truscott B.S., Mushtaq S., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. Spatially Resolved Optical Emission and Modeling Studies of Microwave-Activated Hydrogen Plasmas Operating under Conditions Relevant for Diamond Chemical Vapor Deposition // *J. Phys. Chem. A*. 2018. Vol. 122. No. 42. P. 8286-8300.
78. Gicquel A., Derkaoui N., Rond C., Benedic F., Cicala G., Moneger D., Hassouni K. Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency // *Chemical Physics*. 2012. Vol. 398. P. 239-247.
79. Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 043302.
80. J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wagner. *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2013.
81. Janev R.K., Langer W.D., Evans J.K., Prost D.E. Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas, Cross Sections and Reaction Rate Coefficients, in *Springer Series on Atoms+Plasmas*, edited by G. Ecker, P. Lambropoulos, and H. Walther. Springer, 1987.
82. Freemire B., Hanlet P.M., Torun Y., Chung M., Jana M.R., Johnstone C.J., Kobilarcik T., Koizumi G., Leonova M., Moretti A., Popovic M., Schwartz T., Tollestrup A.V., Yonehara K., Johnson R.P., Collura M.G. Electron recombination in a dense hydrogen plasma // *Proceedings of IPAC*. 2012. P. 217.
83. Carbone E., Dijk J., Kroesen G., Experimental evidence of resonant energy collisional transfers between argon 1s and 2p states and ground state H atoms by laser collisional induced fluorescence // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. Vol. 24. P. 025036.

84. Sadeghi N., Setser D.W., Francis A., Czarnetzki U., Döbele H.F. Quenching rate constants for reactions of Ar ($4p^1[1/2]_0$, $4p^1[1/2]_0$, $4p^1[3/2]_2$, and $4p^1[5/2]_2$) and atoms with 22 reagent gases // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. P. 3144-3154.
85. Gaydon A.G., Wolfhard H.G. Spectroscopic studies of low-pressure flames III. Effective rotational temperatures and excitation mechanism for C_2 bands *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1950. Vol. 210. P. 561–569.
86. Duten X., Rousseau A., Gicquel A., Leprince P. Rotational temperature measurements of C_2 excited and ground states of transition in a H_2/CH_4 915 MHz microwave pulsed plasma // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. No. 9. P. 5299-5301.
87. Райзер Ю.П., Физика газового разряда. Наука, 1987.
88. Fridman A., Kennedy L.A. *Plasma Physics and Engineering.* Taylor & Francis Routledge, 2004.
89. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B. Physics and application of gas discharge in millimeter wave beams // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. Vol. 52. P. 014001.
90. Omnès F., Muret P., Volpe P.-N., Wade M., Pernot J., Jomard F. Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance–voltage measurements // *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 912-916.
91. Mankelevich Y.A., Ashfold M.N.R., Comerford D.W., Ma J., Richley J.C. Boron doping: B/H/C/O gas-phase chemistry; H atom density dependences on pressure and wire temperature; puzzles regarding the gas-surface mechanism // *Thin Solid Films.* 2011. Vol. 519. P. 4421–4425.
92. Teraji T., Yamamoto T., Watanabe K., Koide Y., Isoya J., Onoda S., Ohshima T., Rogers L.J., Jelezko F., Neumann P., Wrachtrup J., Koizumi S. Homoepitaxial diamond film growth: High purity, high crystalline quality, isotopic enrichment, and single color center formation // *Phys. Status Solidi A.* 2015. Vol. 212. No. 11. P. 2365-2384.
93. Issaoui R., Achard J., Silva F., Tallaire A., Mille V., Gicquel A. Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond // *Phys. Status*

Solidi A. 2011. Vol. 208. No. 9. P. 2023–2027.

94. Volpe P.-N., Pernot J., Muret P., Omnès F. High hole mobility in boron doped diamond for power device applications // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 092102.

95. Issaoui R., Achard J., William L., Mehmel L., Pinault Thauray M.-A., Bénédict F. Thick and widened high quality heavily boron doped diamond single crystals synthesized with high oxygen flow under high microwave power regime // *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 94. P. 88–91.

96. Blank V.D., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Volkov A.P. Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes // *Diam. Relat. Mater.* 2015. Vol. 57. P. 32–36.

97. Faggio G., Messina G., Santangelo S., Prestopino G., Ciancaglioni I., Marinelli M. Raman scattering in boron-doped single-crystal diamond used to fabricate Schottky diode detectors // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* 2012. Vol. 113. P. 2476–2481.

98. Bustarret E., Gheeraert E., Watanabe K. Optical and electronic properties of heavily boron-doped homo-epitaxial diamond // *Phys. Stat. Sol. A.* 2003. Vol. 199. No. 1. P. 9 – 18.

99. Muret P., Volpe P.-N., Pernot J., Omnès F. Hole traps profile and physical properties of deep levels in various homoepitaxial diamond films studied by isothermal and deep level transient spectroscopies // *Diamond Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 722–725.

100. Belousov M.E., Mankelevich Yu.A., Minakov P.V., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Khmel'nitskiy R.A., Tal A.A., Khomich A.V. Boron-doped homoepitaxial diamond CVD from microwave plasma-activated ethanol/trimethyl borate/hydrogen mixtures // *Chem. Vap. Deposition* 2012. Vol. 18. P. 302–308.

101. Achard J., Silva F., Brinza O., Tallaire A., Gicquel A. Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 685–689.

102. Frauenheim Th., Jungnickel G., Sitch P., Kaukonen M., Weich F., Widany J.,

- Porezag D. A molecular dynamics study of N-incorporation into carbon systems: doping, diamond growth and nitride formation // *Diamond Relat. Mater.* 1998. Vol. 7. P. 348-355.
103. Butler J.E., Oleynik I. A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2008. Vol. 366. P. 295-311.
104. Cao G.Z., Giling L.J., Alkemade P.F.A. Growth of phosphorus and nitrogen co-doped diamond films // *Diam. Relat. Mater.* 1995. Vol. 4. P. 775-779.
105. Worner E., Pleuler E., Wild C., Koidl P. Thermal and optical properties of high purity CVD-diamond discs doped with boron and nitrogen // *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. P. 744-748.
106. Kuposova E.V., Myasnikova S.E., Parshin V.V., Vlasov S.N. The absorption investigation in CVD-diamond plates and windows at 50–200 GHz // *Diam. Relat. Mater.* 2002. Vol. 11. P. 1485-1490.
107. Thumm M. MPACVD-diamond windows for high-power and long-pulse millimeter wave transmission // *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 1692-1699.
108. Garin B.M., Parshin V.V., Myasnokova S.E., Ralchenko V.G. Nature of millimeter wave losses in low loss CVD diamonds // *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. P. 1755-1759.
109. Van Regemorter T., Larsson K. Effect of substitutional N on the diamond CVD growth process: A theoretical approach // *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17. P. 1076-1079.
110. Osterkamp C., Mangold M., Lang J., Balasubramanian P., Teraji T., Naydenov B., Jelezko F. Engineering preferentially-aligned nitrogen-vacancy centre ensembles in CVD grown diamond // *Scientific Reports.* 2019. Vol. 9. P. 5786.
111. Edmonds A.M., D'Haenens-Johansson U.F.S., Cruddace R.J., Newton M.E. Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 035201.
112. A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace // *Characterisation of high-quality thick*

single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. P. 1700-1707.

113. Mainwood A. Point defects in natural and synthetic diamond: what they can tell us about CVD diamond // *Phys. Stat. Sol. A.* 1999. Vol. 172. P. 25-35.

114. Loretz M., Roskopf T., Boss J.M., Pezzagna S., Meijer J., Degen C.L. Single-proton spin detection by diamond magnetometry // *Science Express.* 2015. Vol. 347. P. 139.

115. Pezzagna S., Naydenov B., Jelezko F., Warchtrup J., Meijer J. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond // *New Journal of Physics.* 2010. Vol. 12. P. 065017.

116. Ito K., Saito H., Sasaki K., Watanabe H., Teraji T., Itoh K.M., Abe E. Nitrogen-vacancy centers created by N^+ ion implantation through screening SiO_2 layers on diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110. P. 213105.

117. Ohno K., Heremans F.J., Bassett L.C., Myers B.A., Toyli D.M., Bleszynski Jayich A.C., Palmstrom C.J., Awschalom D.D. Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 115. P. 082413.

118. Lee J.C., Bracher D.O., Cui S., Ohno K., McLellan C.A., Zhang X., Andrich P., Alemán B., Russell K.J., Magyar A.P., Aharonovich I., Bleszynski Jayich A., Awschalom D., Hu E.L. Deterministic coupling of delta-doped nitrogen vacancy centers to a nanobeam photonic crystal cavity // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 261101.

119. Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Isaev V.A., Radishev D.B., Bogdanov S.A., Drozdov M.N., Yunin P.A., Butler J.E. Investigation of boron incorporation in delta doped diamond layers by secondary ion mass spectrometry // *Thin Solid Films.* 2018. Vol. 653. P. 215–222.

120. Vikharev A.L., Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Isaev V.A., Bogdanov S.A. Investigation of homoepitaxial growth by microwave plasma CVD providing high growth rate and high quality of diamond simultaneously // *Materials Today Communications.* 2020. Vol. 22. P. 100816.

121. Osterkamp C., Lang J., Scharpf J., Müller C., McGuinness L.P., Diemant T.,

- Behm R.J. Stabilizing shallow color centers in diamond created by nitrogen delta-doping using SF₆ plasma treatment // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 113109.
122. Farfurnik D., Alfasi N., Masis S., Kauffmann Y., Farchi E., Romach Y., Hovav Y., Buks E., Bar-Gill N. Enhanced concentrations of nitrogen-vacancy centers in diamond through TEM irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 111. P. 123101.
123. Eichhorn T.R., McLellan C.A., Bleszynski Jayich A.C. Enhanced concentrations of nitrogen-vacancy centers in diamond through TEM irradiation // *Phys. Rev. Materials.* 2019. Vol. 3. P. 113802.
124. Oliveira F., Momenzadeh S.A., Antonov D., Scharpf J., Osterkamp C., Naydenov B., Jelezko F., Denisenko A., Wrachtrup J. Toward optimized surface δ -profiles of nitrogen-vacancy centers activated by helium irradiation in diamond // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. P. 2228-2233.
125. McLellan C.A., Myers B.A., Kraemer S., Ohno K., Awschalom D.D., Bleszynski Jayich A.C. Patterned formation of highly coherent nitrogen-vacancy centers using a focused electron irradiation technique // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. No. 4. P. 2450-2454.
126. Bauch E., Hart C.A., Schloss J.M., Turner M.J., Barry J.F., Kehayias P., Singh S., Walsworth R.L. Ultralong dephasing times in solid-state spin ensembles via quantum control // *Phys. Rev. X.* 2018. Vol. 8. P. 28–30.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в реферируемых журналах:

[1A] Lobaev M.A., Bogdanov S.A., Radishev D.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M. Method of power density determination in microwave discharge, sustained in hydrogen–methane gas mixture // *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 66. P. 177-182.

[2A] Bogdanov S.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Radishev D.B., Lobaev M.A. Study of microwave discharge at high power density conditions in diamond chemical vapor deposition reactor by optical emission spectroscopy // *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 97, P. 107407.

[3A] Богданов С.А., Горбачев А.М., Радищев Д.Б., Вихарев А.Л., Лобаев М.А. Контракция микроволнового разряда в реакторе для газофазного осаждения алмаза // *Письма в Журнал технической физики.* 2019. Т. 45(3). С. 30.

[4A] Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Drozdov M.N., Radishev D.B. Synthesis of thick and high-quality homoepitaxial diamond with high boron doping level: Oxygen effect // *Diam. Relat. Mater.* 2017. Vol. 74. P. 59–64.

[5A] Zubkov V.I., Kucherova O.V., Bogdanov S.A., Zubkova A.V., Butler J.E., Ilyin V.A., Afanas'ev A.V., Vikharev A.L. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond, *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 118. P. 145703.

[6A] Суровегина Е.А., Демидов Е.В., Дроздов М.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И., Лобаев М.А., Горбачев А.М., Вихарев А.Л., Богданов С.А., Исаев В.А., Мучников А.Б., Чернов В.В., Радищев Д.Б., Батлер Д.Е. Атомный состав и электрофизические характеристики эпитаксиальных слоев CVD алмаза, легированных бором, *Физика и техника полупроводников.* 2016. Т. 50(12). С. 1595-1598.

[7A] Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Muchnikov A.B., Radishev D.B., Ovechkin N.M., Parshin V.V. Growth-rate Enhancement of High-quality, Low-loss CVD-produced Diamond Disks Grown for Microwave Windows Application // *Chem. Vap. Deposition.* 2014. Vol. 20, P. 32-38.

[8A] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Drozdov M.N. Influence of CVD diamond growth

conditions on nitrogen incorporation // *Diam. Relat. Mater.* 2017. Vol. 72, P. 1-6.

[9A] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Drozdov M.N. NV-center formation in single crystal diamond at different CVD growth conditions // *Physica Status Solidi A.* 2018. Vol. 215. No. 22. P. 1800205.

[10A] Богданов С.А., Горбачев А.М., Радищев Д.Б., Вихарев А.Л., Лобаев М.А., Гусев С.А., Татарский Д.А., Большедворский С.В., Акимов А.В., Чернов В.В. Создание локализованных ансамблей NV-центров в CVD-алмазе с помощью облучения электронным пучком, Письма в Журнал технической физики. 2019. Т. 45(6). С. 36.

[11A] Bogdanov S.A., Bolshedvorskii S.V., Zeleneev A.I., Soshenko V.V., Rubinas O.R., Radishev D.B., Lobaev M.A., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Drozdov M.N., Sorokin V.N., Akimov A.V. Optical investigation of as-grown NV centers in heavily nitrogen doped delta layers in CVD diamond // *Materials Today Communications.* 2020. Vol. 24. P. 101019.

[12A] Bogdanov S.A., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Vikharev A.L., Lobaev M.A., Gusev S.A., Tatarskiy D.A. Investigation of High-Density Nitrogen Vacancy Center Ensembles Created in Electron-Irradiated and Vacuum-Annealed Delta-Doped Layers // *Physica Status Solidi – R.R.L.* 2021. P. 2000550.

Статьи в сборниках трудов российских и международных конференций:

[13A] Lobaev M.A., Bogdanov S.A., Radishev D.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M. Investigation of microwave discharge in cavity reactor excited in the TM₀₁₃ mode, Proceedings of IX International workshop “Microwave discharges: fundamentals and applications”, September 7-11, 2015, Cordoba (Spain), P. 83-88.

[14A] Богданов С.А., Вихарев А.Л., Дроздов М.Н. Исследование синтеза полупроводникового CVD алмаза при высокой степени легирования, Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2016. Т. 1, № 1. С. 79-81.

[15A] Зубков В.И., Кучерова О.В., Зубкова А.В., Butler J., Вихарев А.Л., Богданов С.А. Исследования примесного уровня бора в полупроводниковом

алмазе методом температурной спектроскопии адмиттанса // Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников, Ершово, 21-25 сентября 2015 г., С. 337.

[16A] Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Zubkov V.I., Solomnikova A.V., Kucherova O.V. Investigation of synthesis and electronic properties of semiconductor CVD diamond with high boron doping level // Proceedings of VII International Conference "Frontiers of Nonlinear Physics (FNP-2016)", Nizhny Novgorod – St. Petersburg - Nizhny Novgorod, Russia, July 17-July 23, 2016, p. 321.

[17A] Bogdanov S.A., Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Drozdov M.N., Gusev V.A., Tatarsky D.A. Investigation of optical properties of different color centers in diamond // Proceedings of VII International Conference "Frontiers of Nonlinear Physics (FNP-2019)", Nizhny Novgorod - Saratov - Nizhny Novgorod, Russia, June 28-July 4, 2019, P. 269.

[18A] Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Radishev D.B., Isaev V.A., Chernov V.V., Drozdov M.N., Yunin P.A. Influence of CVD diamond growth conditions and misorientation angle on nitrogen incorporation // EPJ Web of Conferences. 2017. Vol. 149, P. 02003.

[19A] Bogdanov S.A., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Lobaev M.A., Drozdov M.N., Radishev D.B., Chernov V.V. Study of the controlled creation of NV- centers ensembles in CVD diamond by method of delta doping // Proceedings of VII International Conference "Frontiers of Nonlinear Physics (FNP-2016)", Nizhny Novgorod – St. Petersburg - Nizhny Novgorod, Russia, July 17-July 23, 2016, P. 330.

[20A] Лобаев М.А., Горбачев А.М., Богданов С.А., Дроздов М.Н., Вихарев А.Л., Радищев Д.Б., Исаев В.А., Юнин П.А. Исследование процессов выращивания легированных азотом тонких слоев алмаза для создания пространственно локализованных NV центров // Нанопфизика и наноэлектроника. Труды XXII Международного симпозиума (Нижний Новгород, 12–15 марта 2018 г.), Том 2, С. 689–690.