

На правах рукописи

Романов Даниил Алексеевич

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ CVD-ПЛЕНОК АЛМАЗА С ПРИРОДНЫМ И
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук



Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Косушкин Виктор Григорьевич

Официальные оппоненты: **Хоконов Азамат Хазрет-Алиевич**
доктор физико-математических наук, профессор, Филиал Баксанская нейтринная обсерватория ФГБУН Институт ядерных исследований Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Исаев Евгений Игоревич
кандидат физико-математических наук, Отделение лазерных и плазменных технологий Обнинского института атомной энергетики – филиала ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», доцент

Ведущая организация: АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Защита состоится «16» февраля 2022 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кристаллы, полученные методом осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD), являются важным объектом физики конденсированного состояния, поскольку в процессе их роста удается не только синтезировать наиболее чистые кристаллы, но и прецизионно управлять содержанием в них примеси, что особенно важно для электронных и некоторых оптических применений. Благодаря своим уникальным свойствам – высокой твердости, химической и радиационной стойкости, малому коэффициенту теплового расширения и высокой теплопроводности – монокристаллы синтетического алмаза находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Применение алмаза возрастает не только в областях, связанных с изготовлением обрабатывающих инструментов, но и в высокотехнологичных, таких как создание детекторов излучений, электронных приборов, рентгенооптических элементов для синхротронных источников. Для электроники, в частности, наиболее интересны алмазы, легированные бором (Boron Doped Diamond – BDD) как очень перспективные материалы для высокочастотных и силовых приборов. При этом, как правило, предъявляются повышенные требования к однородности и структурному совершенству кристаллов.

Алмаз, как углерод природного состава (^{nat}C), содержит два стабильных изотопа – 98,93% ^{12}C и 1,07% ^{13}C . Если целенаправленно изменять изотопный состав – улучшатся уникальные свойства этого материала, в частности твердость и теплопроводность. Исследование влияния изотопного состава алмаза на свойства кристаллов представляет значительный интерес, так как изотопические модифицирование позволит реализовывать новые свойства, которые превосходят свойства естественных кристаллов.

Однако, получение совершенных по структуре CVD кристаллов по-прежнему остаётся проблемой и связано с известными трудностями. Прежде всего, следует отметить многообразие факторов, которые влияют на рост и структуру плёнок. Кроме структурного совершенства, качества, чистоты и подготовки поверхности подложек, немаловажное значение для структуры плёнок в процессе эпитаксии имеют процессы, проходящие в системе, плёнка – подложка. В частности, напряжения и деформации в эпитаксиальных структурах (ЭС), возникающие, главным образом, из-за несоответствия периодов кристаллических решеток сопрягаемых материалов. Эти процессы напрямую влияют на основные параметры, рост и структуру, эпитаксиальных слоёв и, определяют деградиационные процессы, происходящие в структурах при их эксплуатации. Это определяет интерес к исследованию механизмов формирования дефектов и их взаимодействия в эпитаксиальных структурах.

Несоответствие периодов ($\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$) в гомоэпитаксиальных нелегированных пленках алмаза природного изотопного состава, выращенных с использованием подложек алмаза типа Ib, связано с различием концентраций основной примеси – азота, в пленке, как более чистого материала и в подложке, содержание азота в которой может достигать 0,5 ат. % ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Существенного повышения уровня упругих напряжений можно ожидать в изотопически модифицированных пленках алмаза ^{13}C , в которых несоответствие периодов решеток составляет $\Delta a/a \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$.

В эпитаксиальных структурах релаксация упругих напряжений посредством пластической деформации начинается при толщинах плёнок, значительно превышающих критические. Этот процесс сопровождается образованием вблизи границы плёнка – подложка (в нейтральных системах) дислокаций несоответствия (ДН), что приводит к повышению плотности дислокаций в пленках, а при определенных условиях и к формированию деформационных микродвойников и дефектов упаковки. Процессы релаксации могут оказывать существенное влияние на дополнительную генерацию дислокаций и ухудшение структурных параметров CVD-плёнок алмаза, в частности при выращивании толстых плёнок. Более того, в эпитаксиальных структурах германия и кремния (кристаллографических аналогов алмаза) эти процессы имеют первостепенное значение при формировании реальной структуры кристалла.

В настоящее время, для изучения физических процессов, происходящих в эпитаксиальных пленках, находящихся в напряженном состоянии, широко используют рентгеноструктурные методы исследования. В отдельных случаях эти методы позволяют получить детальную информацию о таких важнейших параметрах структур, как величина несоответствия, уровень упругой и скачки пластической деформаций на границах раздела фаз даже в многослойных гетероструктурах. Однако, в некоторых случаях использование существующих подходов к изучению релаксационных процессов затруднено. К таким случаям относятся эпитаксиальные структуры алмаза, чья высокая твердость и химическая инертность значительно затрудняет проведение структурных исследований. Тем не менее, принимая во внимание, что алмаз является кристаллографическим аналогом германия, можно предположить, что процессы релаксации и дефектообразования в этих материалах проходят схожим образом.

В последние десятилетия технология плазменного газофазного химического осаждения (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition – PACVD) получила значительное развитие и обеспечивает в настоящее время получение высококачественных монокристаллов высокой чистоты с характеристиками, превосходящими лучшие натуральные алмазы. Это позволяет разрабатывать новые передовые применения синтетических кристаллов алмаза. Тем не менее, остается много открытых вопросов, которые необходимо решить, прежде чем этот материал найдет широкое применение в промышленности. В частности, высокая плотность дислокаций в эпитаксиальных пленках алмаза ограничивает возможность их использования в ряде применений из-за сильного влияния структурных дефектов на оптические и электронные свойства кристаллов.

Для совершенствования технологии получения монокристаллов синтетического алмаза с высокими структурными параметрами необходимо уточнить ряд физических процессов, характеризующих реальную структуру кристаллов, для чего востребованы адекватные высокочувствительные методы.

Работа соответствует *приоритетному направлению развития науки, технологий и техники Российской Федерации («Индустрия наносистем»)* и

перечню критических технологий Российской Федерации («Технологии диагностики наноматериалов и наноустройств») [Указ Президента РФ от 07.07.2011 N 899 (ред. от 16.12.2015) «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации»].

Основной целью работы является изучение неразрушающими методами рентгеновской топографии и двухкристальной дифрактометрии особенностей формирования реальной структуры и физических процессов получения гомоэпитаксиальных CVD-пленок алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом для развития эффективных методов повышения их структурного совершенства.

Для достижения цели, базируясь на совершенствовании рентгенодифракционных методов диагностики получение и анализ структурных и физических свойств пленок с природным и модифицированным изотопическим составом, решались следующие **основные задачи**:

- исследование напряженного состояния и реальной структуры эпитаксиальных пленок алмаза;
- изучение влияния изотопического состава на период кристаллической решетки и расчет критических толщин псевдоморфных пленок алмаза;
- проведение сравнительных исследований особенностей процессов релаксации и формирования дислокационной структуры в эпитаксиальных CVD-пленках алмаза и его кристаллографического аналога германия;

Научная новизна работы заключается в следующем:

– впервые проведено прецизионное определение периода кристаллической решетки эпитаксиальных CVD-пленок алмаза ^{13}C (99,96%), выращенных на подложках алмаза типа Ib. Установлено, что изменение (уменьшение) периода кристаллической решетки составляет $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1-1,2) \times 10^{-4}$ относительно алмаза с природным изотопическим составом;

– рассчитаны зависимости критических толщин псевдоморфных пленок алмаза от величины несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки при использовании подложек различных ориентаций. Показано, что критические толщины возрастают в последовательности ориентаций (110), (100), (111);

– с использованием оригинального подхода, основанного на сравнительных исследованиях эпитаксиальных структур германия и алмаза, установлено, что причиной изгиба нелегированных CVD-пластин алмаза, отделенных от подложки лазерной резкой, является неоднородная по толщине пластическая деформация пленок. Сформулированы возможные способы устранения изгиба. Объяснены наблюдаемые физические особенности в распределении дислокаций в толстых пленках.

– установлено различие в протекании релаксационных процессов в эпитаксиальных структурах германия и алмаза. В процессе релаксации упругих напряжений в эпитаксиальных структурах германия, на межфазной границе формируется сетка дислокаций несоответствия (ДН). Следов пластической деформации с образованием дислокаций несоответствия в исследованных

эпитаксиальных структурах алмаза с модифицированным изотопическим составом и толщиной пленки, превышающей критическое значение, не наблюдается. Причина этого, по-видимому, связана с тем, что температура эпитаксиального роста в 950°C мала, поэтому дислокации малоподвижны и эффективная пластическая деформация, которая наблюдается в эпитаксиальной структуре германия, в пленке алмаза не происходит.

Степень разработанности темы исследования. Изучением физических процессов, происходящих в эпитаксиальных структурах, находящихся в напряженном состоянии, занимались Hornstra J., Bartels W.J., Nijman W., а также Holloway H.A., Прохоров И.А. и другие. Однако остаётся ещё ряд не полностью решённых проблем.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что известные физические методы исследования, развитые в работе и полученные результаты, дают возможность повышения структурного совершенства пленок и могут быть использованы для совершенствования технологии выращивания эпитаксиальных CVD-пленок алмаза.

Научные положения, выносимые на защиту:

– результаты прецизионного определения периода кристаллической решетки CVD-пленок алмаза ^{13}C , с использованием двухкристального рентгеновского дифрактометра с монохроматором из германия;

– результаты расчета критических толщин псевдоморфных пленок алмаза для подложек различных кристаллографических ориентаций;

– физические особенности процессов релаксации и формирования дислокационной структуры эпитаксиальных CVD-пленок алмаза и германия;

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием современных прецизионных физических методов исследования (рентгеновская топография и дифрактометрия высокого разрешения), что наряду с подробным теоретическим обоснованием наблюдаемых закономерностей, свидетельствует о высокой степени достоверности полученных результатов. Основные результаты диссертации были изложены в статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, а также были доложены и обсуждены на научно-технических конференциях.

Апробация результатов работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на научных конференциях и семинарах: Конференции «Рентгеновская оптика – 2016» (Черноголовка, 2016); Первом Российском кристаллографическом конгрессе «От конвергенции наук к природоподобным технологиям» (Москва, 2016); Седьмом международном научном семинаре и Шестой международной молодежной научной школе-семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (Великий Новгород, 2016); XIV Международном семинаре «Структурные основы модифицирования материалов (МНТ- XIV)» (Обнинск 2017); Седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017); VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2018); XV

Международном семинаре «Структурные основы модифицирования материалов» (Обнинск, 2019); Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2019).

Публикации. Основные результаты диссертации в полной мере отражены в 11 научных работах, из которых 3 опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно. Диссертант принимал участие в проведении экспериментов и анализе полученных результатов, в частности, в подборе оптимальных условий исследования монокристаллов алмаза методами двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии с использованием монохроматора из германия. Принимал участие в модернизации исследовательского оборудования, обеспечившей необходимую скорость углового вращения образца. Принимал участие в анализе, систематизации и интерпретации полученных экспериментальных данных. При подготовке публикаций вместе с соавторами принимал участие в постановках экспериментов, обсуждении результатов, оформлении и редактировании текстов. Часть результатов была получена во время выполнения проекта, поддержанного Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, заключения и списка использованных источников из 62 наименований. Объем диссертации составляет 100 страниц, включая 54 рисунка и 8 таблиц.

Результаты работы использованы в НИОКР по Гос. заданию №: FSN-2020-0041 «Фундаментальные исследования методов цифровой трансформации компонентной базы микро- и наносистем», которые позволили разработать методику структурного совершенства пленок алмаза.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, определены задачи и методы исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор по свойствам, методам получения и характеристики эпитаксиальных пленок алмаза. Рассмотрены структура, физические свойства, дефекты и применение алмаза. Также рассмотрено получение эпитаксиальных пленок алмаза методом осаждения из газовой фазы. Рассмотрены рентгенодифракционные методы исследований, такие как дифрактометрия высокого разрешения и рентгеновская топография.

Установлено, что основное внимание специалистов направлено на получение и исследование ЭС алмаза, поскольку в процессе их роста методом CVD удастся не только синтезировать наиболее чистые кристаллы, но и прецизионно управлять содержанием в них примеси, что особенно важно для электронных и некоторых оптических применений. Для электроники, в частности, наиболее интересны алмазы, легированные бором как очень перспективные материалы для высокочастотных и мощных приборов.

Алмаз, как и любой углерод природного состава (^{nat}C), содержит два стабильных изотопа – 98,93% ^{12}C и 1,07% ^{13}C . Целенаправленное изменение изотопного состава позволяет улучшать уникальные свойства этого материала, включая теплопроводность, в частности, обогащение до 99,93% по изотопу ^{12}C увеличило его теплопроводность почти на 50% до величины 33,2 Вт/см·К при комнатной температуре. Изучение влияния изотопного состава алмаза на свойства кристаллов представляет значительный интерес, так как на его основе можно реализовывать новые свойства, превосходящие свойства естественных кристаллов.

Тем не менее, получение совершенных по структуре CVD кристаллов по-прежнему остаётся проблемой и сопряжено с известными трудностями, причина которых заключается, прежде всего, в многообразии факторов, влияющих как на рост, так и на структуру плёнок, и, в частности, с высокой плотностью дислокаций.

Выдвинуто предположение, что поскольку германий является кристаллографическим аналогом алмаза, то многие процессы дефектообразования в этих структурах проходят схожим образом. Отсюда следует, что на основе исследования процессов дефектообразования в ЭС германия можно спрогнозировать, какие структурные особенности и дефекты можно ожидать в эпитаксиальных пленках алмаза.

Во **второй главе** приведены методы получения, общая характеристика образцов и методы исследования. В работе описана технология синтеза образцов эпитаксиальных двухслойных структур алмаза CVD/НРПТ с природным и модифицированным изотопическим составом.

Для осаждения CVD слоев использовались пластины с линейными размерами от 3×3 мм² до 5×5 мм² с толщиной 0,5 – 0,9 мм, изготовленные из монокристаллов синтетического алмаза типа Ib, выращенные в аппаратах высокого давления методом High Pressure, High Temperature (НРПТ). Присутствием примеси азота в состоянии замещения с концентрацией порядка 10¹⁹ см⁻³ объясняется желтоватый оттенок кристаллов. Монокристаллические пленки CVD алмаза получены сотрудниками ИОФ РАН в реакторе ARDIS-100. Пленки осаждались на грани {001} НРПТ подложек в плазме СВЧ разряда с частотой 2,45 ГГц в смеси метан–водород при температуре T ~ 950°C.

Эпитаксиальная алмазная пленка с модифицированным изотопическим составом ^{13}C синтезировалась с использованием обогащенного по изотопу ^{13}C до 99,96% метана ($^{13}CH_4$). Толщина пленки около 2 мкм. Условия синтеза: содержание метана в смеси – 6%, давление в камере реактора 130 Торр, СВЧ мощность – 2,2 кВт, скорость роста около 9 мкм/час.

На Рис.2 приведена рентгенооптическая схема двухкристального дифрактометра, собранного на базе рентгеновской установки ДРОН-3М.

Проведена модернизация оборудования путем замены штатного шагового двигателя на реверсивный шаговый двигатель (РШД), что обеспечило возможность поворота образца со скоростями, вплоть до 0,6 угловых секунд в минуту. Проведены работы по градуировке скоростей вращения образца путем прямого измерения угла поворота образца по лимбу гониометра и времени, за которое этот поворот осуществлен, с помощью секундомера.

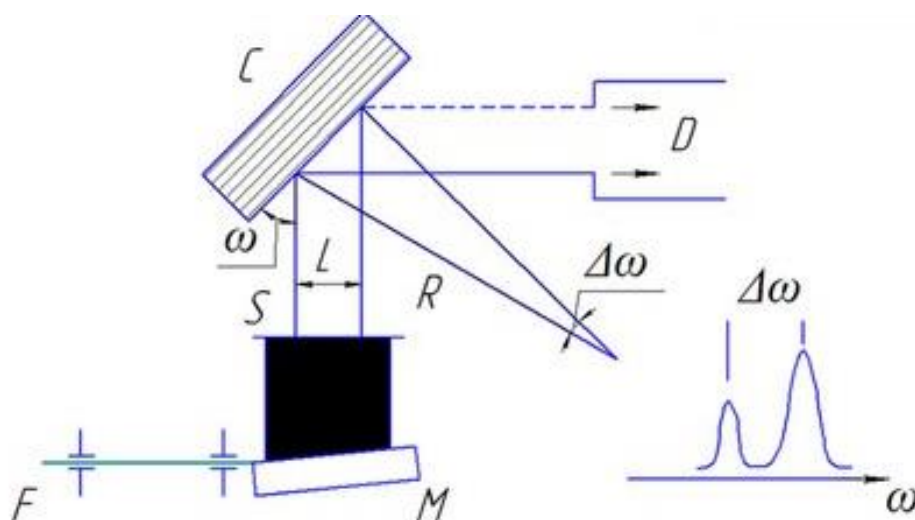


Рис.1. Рентгенооптическая схема двухкристального дифрактометра в режиме определения радиуса кривизны пластин. F – источник излучения; M – кристалл-монокроматор; S – двойная щель; C – исследуемый кристалл; D – детектор излучения; ω – угол падения рентгеновского излучения на поверхность образца, $\Delta\omega$ – расстояние между пиками дифракционной кривой качания, L – база, расстояние между щелями

Оптимизированы условия проведения дифракционных исследований кристаллов алмаза с использованием монокроматоров из Ge. Выбранное отражение, 113 (угол Брэгга $\theta \sim 46,0^\circ$), хорошо согласуется по межплоскостному расстоянию с отражением 511 от германия, что позволяет с высокой чувствительностью выявлять структурные дефекты в приповерхностной области кристаллов алмаза толщиной несколько десятков микрон.

Третья глава посвящена исследованиям образцов эпитаксиальных пленок алмаза с природным изотопическим составом и образцам, отделенным от подложки. Показано, что кривые качания для образца АО25 с толщиной пленки $t \sim 3$ мкм, полученные в режиме с полным омытием образца пучком уширены. Уменьшение исследуемой области на образце до размера $\sim 1 \times 1$ мм² позволило значительно улучшить параметры кривых качания до значений полуширины кривых качания $\Delta\omega_{A1/2} \sim 5,7''$ и $\Delta\omega_{B1/2} \sim 4,9''$.

При топографических исследованиях на просвет методом Ланга установлено, что ДН в этой структуре отсутствуют, поскольку толщина пленки меньше критической толщины их образования. Критическая толщина

псевдоморфной пленки, рассчитанная по уравнению Мэтьюза составляет $t_c \sim 4,1$ мкм. Несоответствие периодов кристаллических решеток составило $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$, что является характерным значением для структур с нелегированными пленками, выращенными на подложках из Ib алмаза. Несоответствие связано, с различием в концентрации основной примеси – азота, в пленке, как более чистого материала и в подложке, и соответствует концентрации азота в подложке на уровне $C_N \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако такой уровень несоответствия периодов крайне негативно сказывается при выращивании толстых пленок алмаза. При релаксации возникающих упругих напряжений в таких структурах происходит формирование пучков дислокаций на границе плёнка–подложка (Рис.2) и существенно повышается плотность дислокаций в эпитаксиальных пленках.

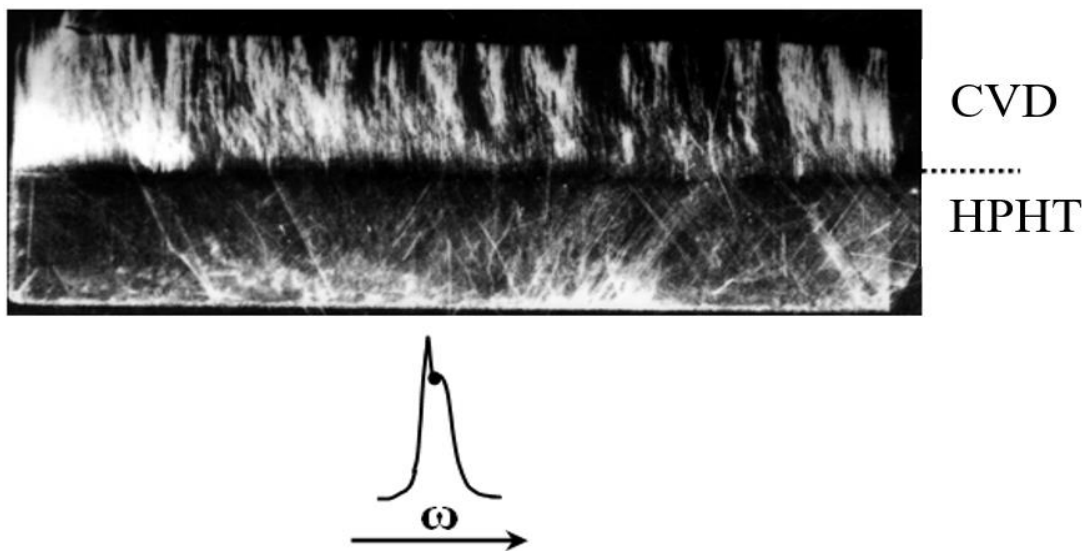


Рис.2. Двухкристальная рентгеновская топограмма поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры алмаза образец АО18. $\text{CuK}\alpha_1$ излучение, отражение 113, ω_B геометрия дифракции. Точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции. Толщина плёнки 620 мкм

Рентгенодифракционные исследования CVD плёнки высокого оптического качества, отделённой от подложки (образец В0Т62/96–1CVD), показали, что полуширина кривых качания составила $\Delta\omega_{1/2} \sim (8 - 12)''$. Рентгено топографические исследования этого образца выявили развитую дислокационную структуру, сформировавшуюся в результате релаксации упругих напряжений в процессе его получения.

Установлено, что образец В0Т64/21–2CVD имеет значительный изгиб (Рис.3), обусловленный, интенсивной неоднородной по толщине пластической деформацией плёнок. Полуширина кривой качания плёнки достигала $\Delta\omega_{1/2} \sim 255''$, а плотность дислокаций превышала 10^6 см^{-2} .

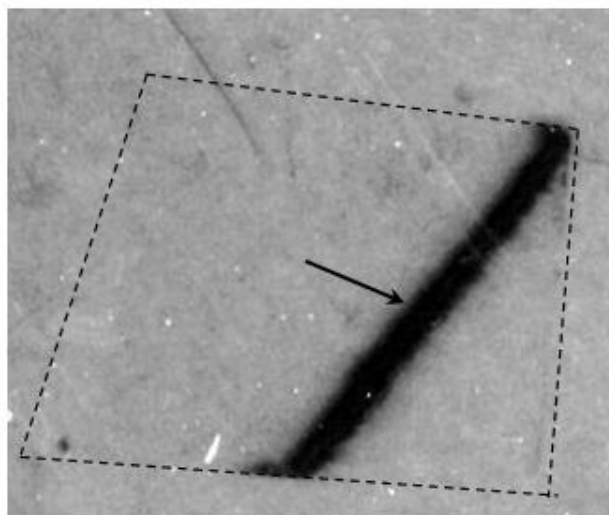


Рис.3. Топограмма образца ВОТ64/21–2СVD. Пунктиром показана форма образца. Из-за значительного изгиба образца (радиус кривизны по данным дифрактометрических измерений с двойной щелью составляет $R = 4,6$ м) в отражающем положении находится лишь узкая область образца, показанная стрелкой

В более совершенных CVD плёнках, отделённых от НРНТ подложки, образце Е6 макродеформация (изгиб) отсутствовала, и кривые качания значительно сужались, полуширина кривой качания в ω_B геометрии дифракции составила $\Delta\omega_{1/2} = 4,9''$ (при размере пятна 1×1 мм²).

В **четвертой** главе рассмотрены эпитаксиальные структуры алмаза с модифицированным изотопическим составом. Методами рентгеновской дифрактометрии определено несоответствие периодов кристаллических решеток подложки и пленки образца ТШ-3 (CVD¹³C/НРНТ Ib). Исследования с использованием схем дифракции с углами падения излучения на образец $\omega_A = \theta + \varphi$ и $\omega_B = \theta - \varphi$, (θ - угол Брэгга, φ - угол выхода отражающей плоскости к поверхности образца) (Рис. 4) показали следующие результаты.

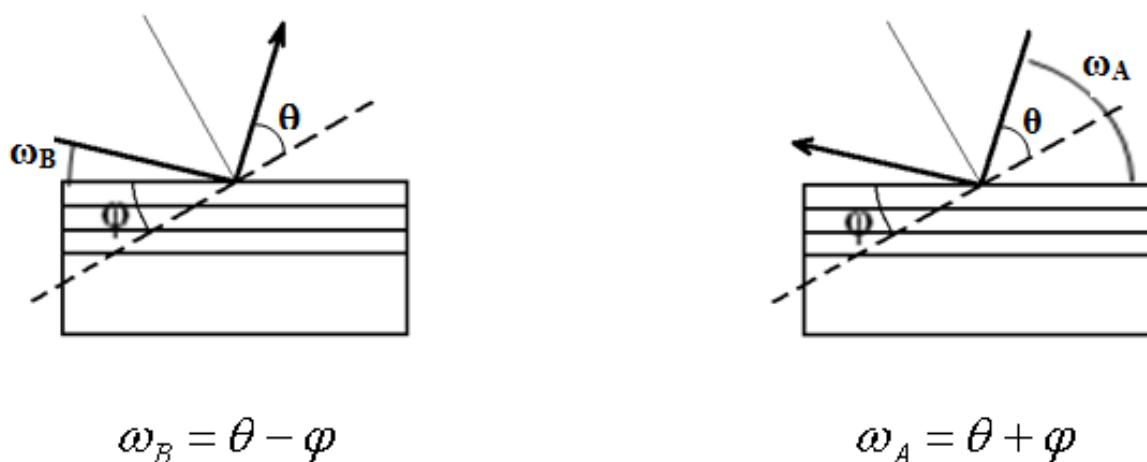


Рис.4. Схемы геометрий дифракции, которые используются для определения несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки

По данным измерений с использованием асимметричного отражения изменение релаксированного периода решетки равно $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim -1,2 \cdot 10^{-4}$. По данным измерений с использованием симметричного отражения изменение релаксированного периода решетки равно $(\Delta a/a)_{\text{relax}} = \gamma \cdot (\Delta d/d)_{\perp} \sim -1,14 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, при использовании симметричного или асимметричного отражений получаются практически одинаковые результаты измерений для модуля несоответствия в периодах кристаллических решеток $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$ Ib подложки и ^{13}C CVD – пленки.

Полученные результаты согласуются с результатами Холловэя и Банхользера по прецизионным измерениям периода решетки, в изотопически модифицированных кристаллах алмаза группы IIa с низким содержанием азота, уменьшение периода кристаллической решетки которых составило $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$. Обнаруженное различие связано, главным образом, с неоднородностью подложек Ib алмаза, что существенно затрудняет проведение прецизионных измерений и снижает их точность.

Пятая глава посвящена особенностям пластической деформации эпитаксиальных структур германия и алмаза. Для оценки критической толщины псевдоморфных пленок, при которых процесс релаксации и образования ДН становится энергетически выгодным использовалось уравнение Мэттьюза:

$$f = \frac{b(1-\nu \cdot \cos^2 \alpha)}{8\pi(1+\nu)t \cdot \cos \lambda} \ln \left(\frac{\beta t}{b} \right), \quad (1)$$

где $f = \Delta a/a$ – величина несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки, взятая по модулю, ν – коэффициент Пуассона, α – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации несоответствия, β – параметр ядра дислокации, t – критическая толщина пленки, находящейся в псевдоморфном состоянии, b – модуль вектора Бюргерса, λ – угол между вектором Бюргерса и лежащей в плоскости границы раздела нормалью к линии дислокации несоответствия.

На Рис.5 представлены зависимости критической толщины псевдоморфной пленки t_c от величины несоответствия f для эпитаксиальных структур алмаза, которые получены с использованием подложек различной ориентации. Определено, что критические толщины возрастают в последовательности ориентаций (110), (100), (111).

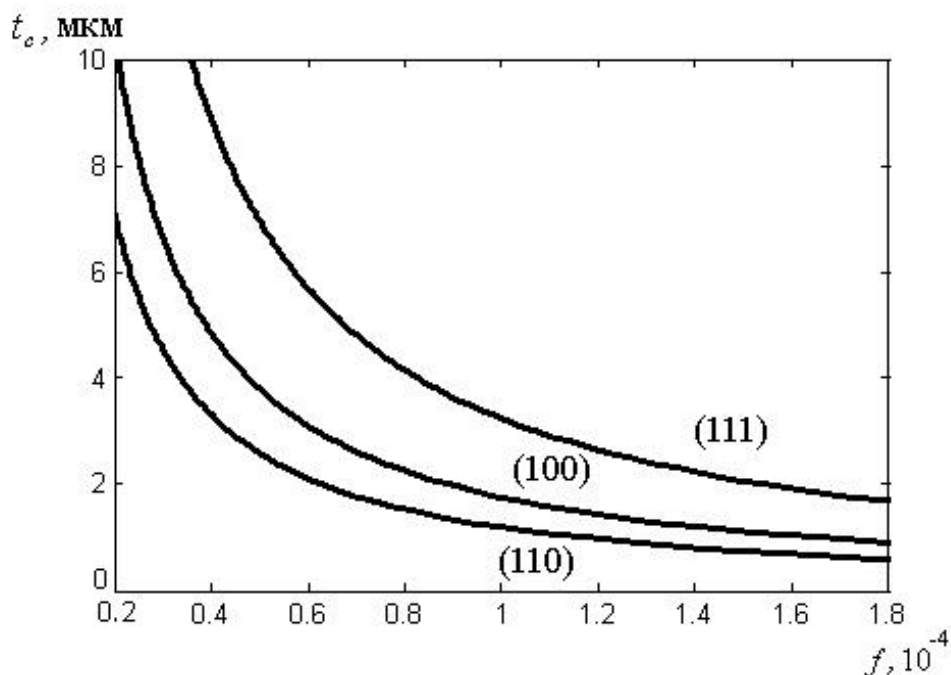


Рис.5. Зависимость критической толщины псевдоморфной пленки от величины несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки для эпитаксиальных структур алмаза ориентации (110), (100) и (111)

Критическая толщина пленок алмаза ориентации (100) составила $t_c \sim 1,1$ мкм. Однако дислокаций несоответствия в образце ТШ-3 с толщиной пленки $t \sim 2$ мкм не обнаружено. Это свидетельствует о задержке релаксационных процессов и о нахождении пленки в метастабильном псевдоморфном состоянии.

Для объяснения задержки релаксационных процессов был рассмотрен процесс образования ДН в эпитаксиальной структуре Ge(V)/Ge. При толщинах плёнки меньших критической $t < t_c$ наблюдаются только дислокации, наследуемые плёнкой из подложки. При $t > t_c$ начинается процесс скольжения дислокаций в плёнке с образованием ДН. При превышении плёнкой второй критической толщины $t > t_c^*$ наблюдаются прямолинейные дислокационные сегменты на интерфейсе и в глубине подложки. Их образование происходит преимущественно скольжением дислокаций в подложке в интервале i (граница плёнка-подложка) - m (нейтраль, плоскость нулевой деформации подложки). При выращивании очень толстых плёнок (с толщиной, превышающей половину толщины подложки) появляется нейтраль n (область изменения знака напряжений) в плёнке. При превышении плёнкой критической толщины t_c^{**} на дополнительно наблюдаются дислокационные ямки травления в плёнке, образованные выходами дислокационных сегментов в нейтрале n (Рис.6). При этом, в результате перемещения нейтрала m в подложке в процессе роста толщины плёнки наблюдается формирование объёмной сетки дислокаций в подложке, выходы которых видны в нижней части.

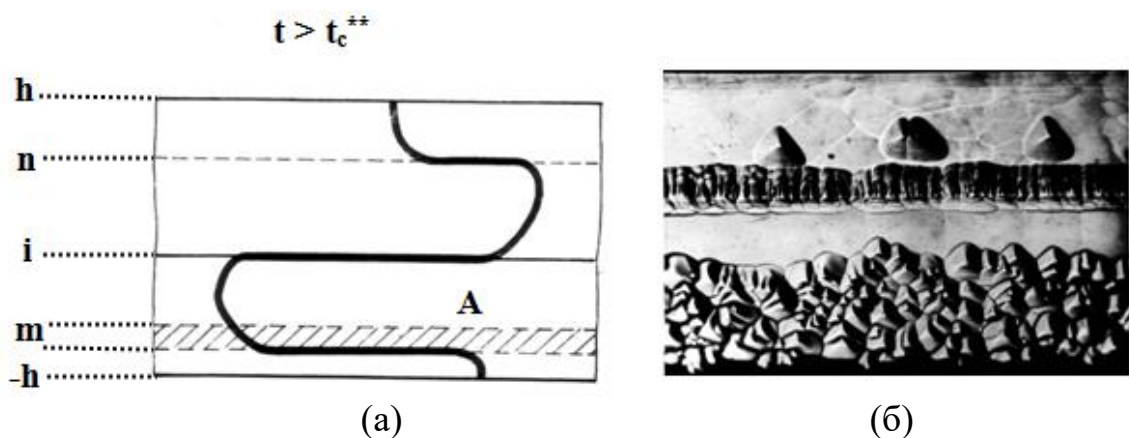


Рис.6. Конфигурация дислокаций несоответствия (а) и микрофотография скола (б) ЭС германия при $t > c/2$ (c -толщина подложки). Заштрихована область перемещения нейтрали в подложке с ростом толщины пленки

Таким образом, пластическая деформация, обусловленная генерацией и перемещением дислокаций в подложке и пленке на различных этапах эпитаксиального роста, частично «замораживает» состояние деформации эпитаксиальных структур.

На Рис.7 представлены топограммы поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры алмаза (образец А018, толщина пленки $t = 620$ мкм, толщина подложки $c = 560$ мкм, концентрация азота $C_N \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, несоответствие периодов кристаллических решеток подложки и пленки $\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$). Видно формирование пучков дислокаций на интерфейсе пленка-подложка (i), обусловленное, релаксацией упругих напряжений, которые возникают в системе по причине несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки.

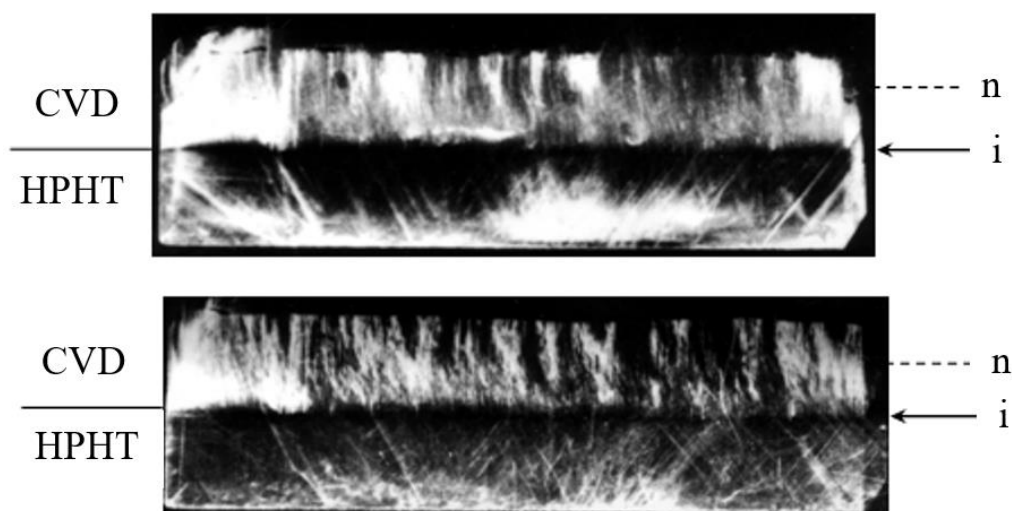


Рис.7. Двухкристальные рентгеновские топограммы поперечного (110) среза образца А018, полученные на противоположных склонах кривой качания. $\text{CuK}\alpha_1$ излучение, отражение 113. Стрелкой показана граница раздела пленка-подложка i. Пунктирами отмечено положение нейтрали n в пленке

Наблюдаемые особенности дислокационной структуры в CVD – пленках алмаза очень похожи на картину распределения дислокаций в эпитаксиальных структурах Ge(B)/Ge с толстыми плёнками.

В частности, в ЭС с достаточно толстыми плёнками и интенсивной релаксацией макронапряжений наблюдается значительный остаточный (пластический) изгиб подложек после отделения (стравливания) плёнок. На Рис.8 представлена экспериментальная зависимость кривизны ЭС от её толщины ξ при послойном стравливании со стороны плёнки.

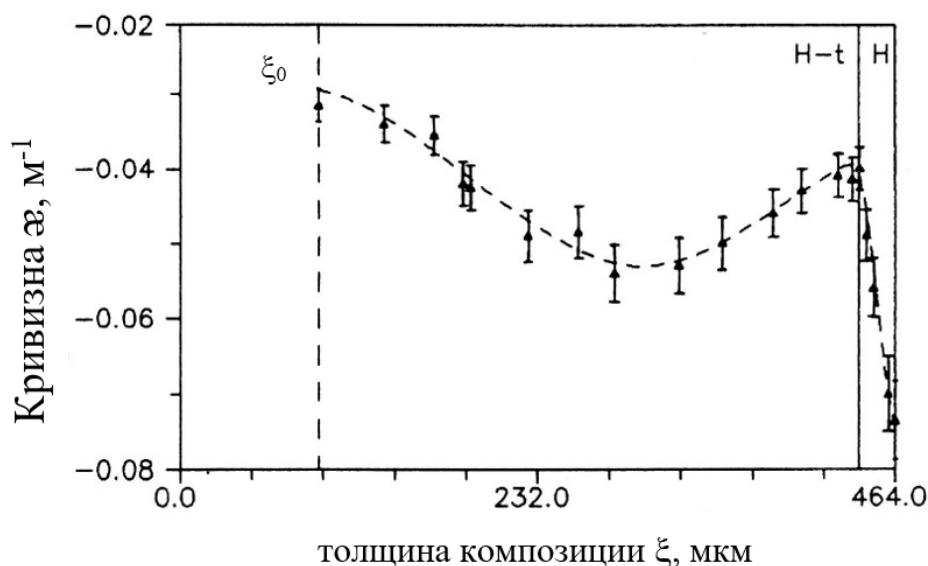


Рис.8. Изменение кривизны $R^{-1}(\xi)$ при послойном стравливании эпитаксиальной структуры Ge(B)/Ge со стороны плёнки. ξ_0 – конечная толщина структуры после послойного стравливания

Остаточный изгиб подложки после стравливания плёнки и сложный характер изменения кривизны подложки при дальнейшем послойном травлении свидетельствует о значительных пластических изменениях, которые произошли в первоначально однородной неизогнутой подложке.

Специфическое распределение дислокаций, связанное с особенностями распределения макронапряжений в плёнке (напряжения растяжения вблизи интерфейса из-за большего периода решётки подложки и сжатия вблизи поверхности плёнки) «замораживают» состояние деформации ЭС. После отделения пленки от подложки лазерной резкой плёнка должна остаться изогнутой выпуклой стороной к подложке. Такая ситуация наблюдалась, в частности, при исследовании образца В0Т64/21-2СVD (эпитаксиальная плёнка алмаза, отделённая от подложки). При определении кривизны пластины с использованием двойной щели установлено, что радиус кривизны составил $R = 4,6$ м. Таким образом, особенности распределения дислокаций в эпитаксиальных структурах германия и алмаза находятся в соответствии с распределением упругих напряжений в двухслойных структурах, что объясняет появление остаточного пластического изгиба подложек и пленок.

В то же время следует отметить различие в протекании релаксационных

процессов в эпитаксиальных структурах германия и алмаза. Процесс релаксации упругих напряжений в структурах германия сопровождается формированием сетки ДН (Рис.9,а). Следов пластической деформации с образованием ДН в ЭС $^{13}\text{C}/^{nat}\text{C}$ (001) (образец ПЗА-1) с толщиной пленки ~ 80 мкм, почти на два порядка величины, превышающей критическое значение $t_c \sim 1.1$ мкм не наблюдается (Рис.9,б). Выявляются лишь следы механической обработки на обратной стороне подложки, идущие вдоль направления [100], являющегося направлением легкой полировки алмаза (Рис.9,в). Причина этого, по-видимому, связана с тем, что температура эпитаксии 950°C мала, поэтому дислокации малоподвижны и эффективная пластическая деформация, наблюдаемая в ЭС германия, в пленке алмаза не происходит.

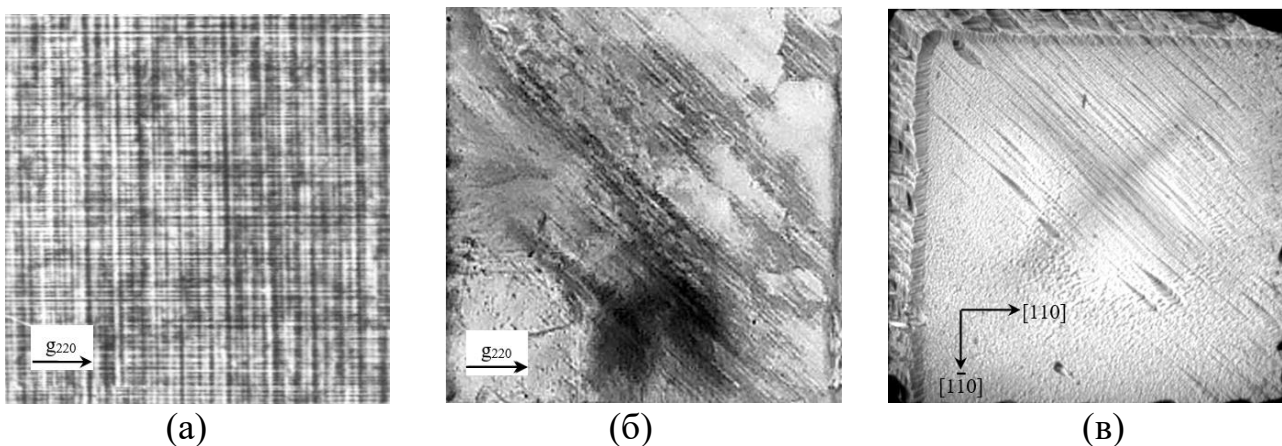


Рис.9. Рентгеновские топограммы гомоэпитаксиальных структур германия Ge(B)/Ge (001) (а) и алмаза $^{13}\text{C}/^{nat}\text{C}$ (образец ПЗА-1) (001) (б). Метод Ланга, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ излучение, отражение 220

Остаточный изгиб CVD-пленок алмаза, отделенных от подложки, может быть обусловлен перераспределением точечных дефектов (легирующей и/или фоновой примеси) в знакопеременном поле упругих напряжений при выращивании толстых пленок, изменением дислокационной структуры пленок в процессе их роста, а также несимметричной обработкой поверхностей пленки после лазерного отделения от подложки.

В заключении приведены итоги теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в настоящей работе, которые заключаются в следующем:

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Развитые в работе рентгенодифракционные методы исследования реальной структуры кристаллов, проведенное усовершенствование оборудования и оптимизация условий проведения дифракционных исследований кристаллов алмаза с использованием монохроматоров из Ge – обеспечило проведение прецизионных исследований CVD-пленок и объемных кристаллов

алмаза. Использованный набор образцов обеспечил решение поставленных в диссертационной работе задач.

2. Установлено, что в ЭС алмаза с природным изотопическим составом по результатам проведенных измерений несоответствие периодов $\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$ связано, главным образом, с различием в концентрации основной примеси – азота, в пленке (более чистый материал) и подложке, и соответствует концентрации азота в подложке на уровне $C_N \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако такой уровень несоответствия периодов крайне негативно сказывается при выращивании толстых пленок алмаза. При релаксации возникающих упругих напряжений в таких структурах происходит формирование пучков дислокаций на границе плёнка–подложка и существенно повышается плотность дислокаций в эпитаксиальных пленках.

3. Обнаружено, что в изотопически модифицированных пленках алмаза ^{13}C (99,96%), выращенных на подложках Ib алмаза наблюдается существенное уменьшение периода кристаллической решетки $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$. Результаты, в целом, согласуются с результатами прецизионных измерений периода решетки в изотопически модифицированных кристаллах алмаза группы Па с низким содержанием азота, $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$.

4. В результате расчета зависимости критических толщин псевдоморфных пленок алмаза от величины несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки при использовании подложек различных ориентаций и выполненных измерений установлено, что критические толщины возрастают в последовательности ориентаций (110), (100), (111).

5. С использованием оригинального подхода, основанного на сравнительных исследованиях ЭС германия и алмаза, установлено, что причиной изгиба нелегированных CVD-пластин алмаза, отделенных от подложки лазерной резкой, является неоднородная по толщине пластическая деформация пленок, которая формируются из сетки дислокаций несоответствия на границе плёнка–подложка и сетки дислокаций в подложке в окрестности нейтральной системы. Сформулированы и предложены возможные способы устранения изгиба. Объяснены наблюдаемые особенности в распределении дислокаций в толстых пленках.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. X-ray Diffraction Characterization of Epitaxial CVD Diamond Films with Natural and Isotopically Modified Composition / D.A. Romanov [et al.] // Crystallography Reports. 2016. Vol. 61, No 6. P. 979–986 (0,5 п.л./0,27 п.л.).

2. Specific Features of Distribution and Relaxation of Elastic Stresses in Homoepitaxial CVD Films of Germanium and Diamond / D.A. Romanov [et al.] // Crystallography Reports. 2019. Vol. 64, No. 3. P. 392–397 (0,38 п.л./0,2 п.л.).

3. Double-Crystal X-Ray Diffractometry and Topography Methods in the Analysis of the Real Structure of Crystals / D.A. Romanov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. Vol. 14, No 6. P. 1113–1120 (0,5 п.л./0,27 п.л.).

4. Romanov D.A., Kosushkin V.G., Strelov V.I. Application of Double-Crystal X-Ray Diffractometry Methods and Topography for Characterization of Isotopically Modified CVD Diamond Films // American Scientific Journal. 2020. Vol. 1, No 43. P. 65 (0,06 п.л./0,03 п.л.).

5. Структурные особенности эпитаксиальных CVD пленок алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом / Д.А. Романов [и др.] // Тезисы докладов Первого Российского кристаллографического конгресса. Москва. 2016. С. 182–183 (0,13 п.л./0,08 п.л.).

6. Эпитаксиальные CVD–пленки алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом: рентгенодифракционная характеристика / Д.А. Романов [и др.] // Структурные основы модифицирования материалов: Тезисы докладов XIV Международного семинара. Обнинск. 2017. С. 72-73 (0,13 п.л./0,08 п.л.).

7. Особенности релаксации упругих напряжений в гомоэпитаксиальных структурах германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов: Тезисы докладов Седьмой Международной конференции, посвященной памяти профессора С.С. Горелика. Москва. 2017. С. 166 (0,06 п.л./0,03 п.л.).

8. Особенности релаксационных процессов в CVD пленках германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // Структурные основы модифицирования материалов: Тезисы докладов XV Международного семинара. Обнинск. 2019. С. 49–50 (0,13 п.л./0,08 п.л.).

9. Методы двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и топографии в анализе реальной структуры кристаллов / Д.А. Романов [и др.] // Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов: Тезисы докладов VIII Международной конференции Москва. 2019. С. 193 (0,06 п.л./0,03 п.л.).

10. Рентгенодифракционная характеристика эпитаксиальных CVD пленок алмаза с природным и модифицированным изотопным составом / Д.А. Романов [и др.] // Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики: Сборник материалов Седьмого международного научного семинара и Шестой международной молодежной научной школы-семинара. Великий Новгород. 2016. С. 170-175 (0,38 п.л./0,2 п.л.).

11. Сравнительные рентгенодифракционные исследования гомоэпитаксиальных структур германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. Воронеж. 2018. С. 454-455 (0,13 п.л./0,08 п.л.).

Романов Даниил Алексеевич

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ CVD-ПЛЕНОК АЛМАЗА С ПРИРОДНЫМ И
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 27.10.2021 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1.0.
Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ № ____

Отпечатано в Редакционно-издательском отделе
Калужского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана
248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2.