

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Косушкин Виктор Григорьевич

Москва – 2021

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ АЛМАЗА: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 СТРУКТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ АЛМАЗА .....	11
1.2 ДЕФЕКТЫ В АЛМАЗАХ .....	13
1.3 ПОЛУЧЕНИЕ CVD ПЛЕНОК АЛМАЗА .....	16
1.4 РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ .....	18
1.4.1 ДВУХКРИСТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ.....	19
1.4.2 РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОПОГРАФИЯ .....	27
Выводы по Главе 1 и постановка задачи исследования .....	32
ГЛАВА 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ .....	34
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
Выводы по Главе 2.....	48
ГЛАВА 3. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА С ПРИРОДНЫМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СОСТАВОМ .....	50
3.1 ОБРАЗЦЫ АЛМАЗА С ПРИРОДНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ.....	50
3.2 ОБРАЗЦЫ ПЛЕНОК АЛМАЗА, ОТДЕЛЕННЫЕ ОТ ПОДЛОЖКИ .....	54
Выводы по Главе 3.....	62
ГЛАВА 4. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СОСТАВОМ.....	64
4.1 ОБРАЗЦЫ АЛМАЗА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СОСТАВОМ.....	64

	Стр.
Выводы по Главе 4.....	72
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ГЕРМАНИЯ И АЛМАЗА .....	73
5.1 ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИИ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ И РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ТОЛЩИН ПСЕВДОМОРФНЫХ ПЛЕНОК АЛМАЗА	73
Выводы по Главе 5.....	91
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94

## ВВЕДЕНИЕ

**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 мощных применений. 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 деградационные процессы, происходящие в структурах при их эксплуатации. Это определяет интерес к исследованию механизмов формирования дефектов и их взаимодействия в эпитаксиальных структурах.

Несоответствие периодов ( $\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$  [1]) в гомоэпитаксиальных нелегированных пленках алмаза природного изотопного состава, выращенных с использованием подложек Ib алмаза, преимущественно 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  $^{13}\text{C}$ , в которых несоответствие периодов решеток составляет  $\Delta a/a \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$  [2].

В эпитаксиальных структурах релаксация упругих напряжений посредством пластической деформации начинается при толщинах плёнок, значительно превышающих критические [1]. 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 [3]. 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 сильно 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-плёнках алмаза и его кристаллографического аналога германия;

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

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

**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:**

- метод исследования особенностей деформации и реальной структуры CVD- пленок алмаза, основанный на использовании двухкристального рентгеновского дифрактометра с монохроматором из германия;
- результаты прецизионного определения периода кристаллической решетки CVD-пленок алмаза  $^{13}\text{C}$ ;
- 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 двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии с использованием монохроматора из германия. Принимал участие в модернизации исследовательского оборудования, обеспечившей необходимую скорость углового вращения образца. 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 Фонда 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.

# ГЛАВА 1. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ АЛМАЗА: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Структура, физические свойства и применения алмаза

Повышенный интерес к искусственным алмазам, выращиваемым по CVD (Chemical Vapor Deposition) технологии, связан с такими характеристиками этого материала, как экстремально высокая твердость (до 90 ГПа) и износостойкость, высокий модуль упругости ( $1,2 \cdot 10^{12}$  Н/м<sup>2</sup>), наивысшая среди всех известных материалов теплопроводность, наименьший коэффициент теплового расширения при комнатной температуре ( $10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), оптическая прозрачность в широком диапазоне от ультрафиолетового до глубокого инфракрасного диапазона длин волн, химическая стойкость к большинству агрессивных сред, высокая подвижность основных носителей и радиационная стойкость.

Кристаллическая решётка – кубическая гранецентрированная (Рис.1.1). Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Все атомы углерода в структуре алмаза расположены в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Высокая твёрдость алмаза объясняется именно прочной связью атомов углерода.

Модифицирование (целенаправленное изменение) изотопического состава алмаза представляет значительный интерес, так как позволяет реализовать новые свойства, превосходящие свойства естественных кристаллов, в частности теплопроводность, которая определяется не только самими процессами теплового сопротивления, но и привнесёнными факторами. Так, обогащение до 99,93% по изотопу <sup>12</sup>C увеличивает теплопроводность алмаза почти на 50% до величины 33,2 Вт/см·К при комнатной температуре [4]. Изменяя изотопный состав «безазотного» алмаза типа IIa от естественного (концентрация <sup>13</sup>C 1,07%) до почти чистого (более 99%) <sup>13</sup>C уменьшается период кристаллической решетки, который по данным [5, 6] составляет  $\Delta a/a \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Влияние

изотопического состава на период решетки кристаллов [7] является чисто квантовомеханическим эффектом, и обусловлено совместным действием нулевых колебаний атомов (zero-point motion) и ангармоничностью потенциала [8].

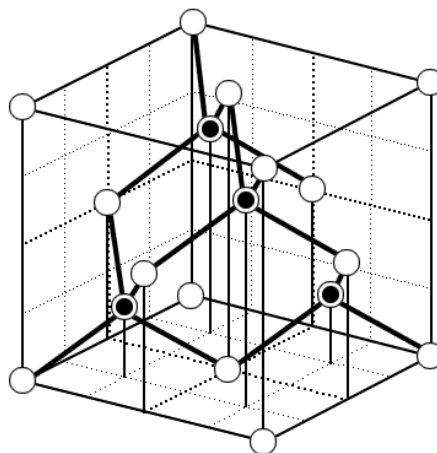


Рис. 1.1.

Элементарная ячейка алмаза. Темными кружками отмечены атомы углерода, расположенные в объеме элементарной ячейки. Период кристаллической решетки равен:  $a = 3.5668 \text{ \AA}$

В этой связи изучение влияния изотопного состава на физические свойства кристаллов алмаза представляет значительный интерес и имеет большое практическое значение.

Благодаря уникальным свойствам CVD алмазы находят всё более широкое применение в различных областях науки и техники. Для электроники, в частности, интересны алмазы, легированные бором (Boron Doped Diamond – BDD) как очень перспективные материалы для высокочастотных устройств, таких, например, как полевые транзисторы и диоды Шоттки. Такие электрические устройства обычно состоят из наложенных, друг на друга слоев с концентрацией бора  $[B] > 5 \times 10^{20} \text{ ат.}\cdot\text{см}^{-3}$  и  $[B] < 10^{17} \text{ ат.}\cdot\text{см}^{-3}$ . При разработке таких структур важен точный контроль толщины слоев, контроль структурного

совершенства, четко определенные градиенты легирования и низкая шероховатостью на границах разделов слоев [9].

Бор – один из немногих элементов, которые могут быть легко введены вместо углерода в решетке алмаза. Сильное легирование бором алмаза до концентраций бора порядка от 0,5 до 5%. приводит к снижению удельного сопротивления, что позволяет увеличить выходной ток. Такие материалы являются металлическими и сверхпроводящими [10–15]. Однако непреднамеренная деформация решетки, вследствие легирования приводит к образованию дефектов, что ухудшает характеристики устройств на основе алмазов, легированных бором.

## 1.2 Дефекты в алмазах

**Точечные дефекты.** Контроль точечных дефектов в алмазах важен, когда предполагается их использование для производства приборов. Так как алмаз имеет очень плотную кристаллическую решетку, состоящую из тетрагонально-скоординированных атомов углерода (C), введение инородных атомов в алмаз затруднено. Однако некоторые примеси в алмазах идентифицированы (список оптически активных дефектов можно найти в [16]). Так как CVD–пленки алмаза выращивают в обогащенной водородом среде, не удивительно, что обнаруживается различное количество связанных с водородом точечных дефектов. Часто обнаруживаются примеси азота, так как они могут попадать в кристаллы из газовой среды, из-за утечек в CVD реакторе или десорбции со стенок реактора. Из-за низкого давления в камере в процессе роста, агрегатные формы азота, типичные для натуральных и HPHT кристаллов, как правило, отсутствуют в CVD–пленках. По типу и характеру вхождения примесей алмазы разделяют на несколько групп. На Рис.1.2 представлено строение наиболее совершенных безазотных кристаллов алмаза группы Ia и кристаллов группы Ib, содержащих примесь азота в состоянии замещения. Иногда примеси в алмазе,

выращенном методом CVD, встречаются в агломерированном виде, например, в виде объемных графитовых включений или металлических частиц на границе раздела подложка/пленка, или встроенных в кристалл, которые создают напряжения, приводящие к образованию дислокаций. Это еще раз подчеркивает необходимость избегать любого внешнего загрязнения из материалов камеры и поддержание надлежащих условий роста.

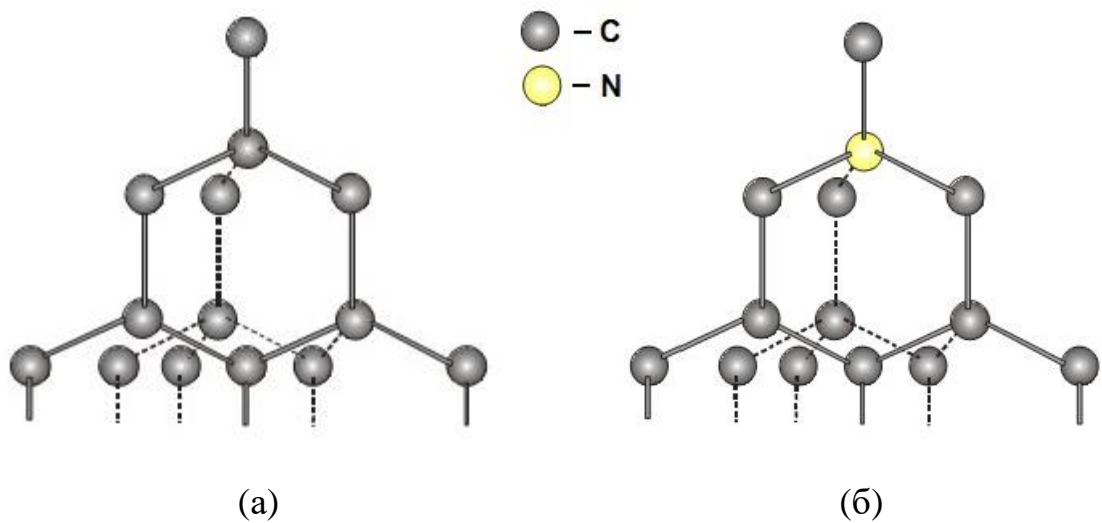


Рис.1.2.

Строение безазотных кристаллов алмаза группы IIa (а) и кристаллов, содержащих примесь азота в состоянии замещения – группа IIb (б)

**Протяженные дефекты.** Дислокации представляют собой тип протяженного дефекта, который обнаруживается в CVD алмазных пленках в концентрациях от  $10^4$  до  $10^6$  см<sup>-2</sup>. Это на несколько порядков ниже, чем в естественных алмазах, но обычно выше, чем типичные плотности, обнаруживаемые в синтетических HPHT кристаллах ( $< 10^4$  см<sup>-2</sup>). Сильное поле напряжений, которое окружает дислокации, порождает двойное лучепреломление, что делает непригодным применение таких кристаллов для оптических приложений, требующих высокой степени однородности. Дислокации могут создавать глубокие уровни в запрещенной зоне из оборванных связей вдоль линии дислокации [17], которые могут вести себя как

возможные пути утечки и изменять электронные свойства кристалла. Они также являются эффективными рекомбинационными центрами для инжектированных носителей.

В отличие от натуральных алмазов, в которых как винтовые, так и краевые дислокации, располагаются в направлениях типа  $\langle 110 \rangle$ , в CVD-пленках, выращенных на подложках ориентации (001), прорастающие дислокации распространяются в направлении роста  $\langle 100 \rangle$ . Дислокации, в основном, генерируются на границе раздела НРНТ подложка / CVD пленка из-за присутствия упругих напряжений, поверхностных загрязнений, дефектов упаковки и дефектов обработки (Рис.1.3).

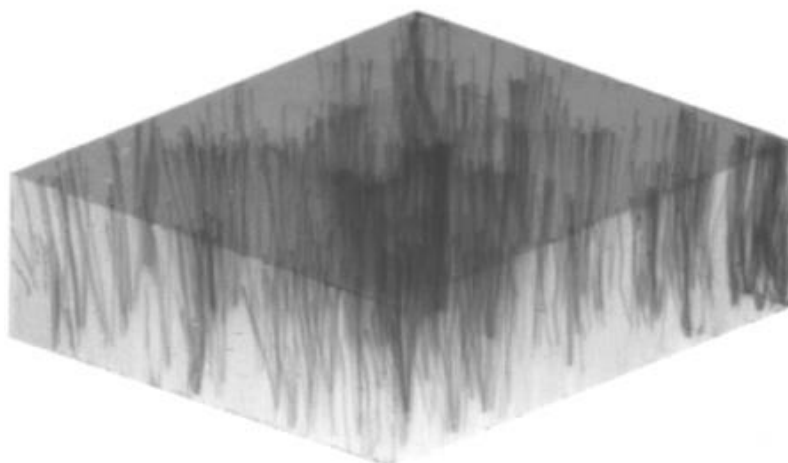


Рис.1.3.

Образование прорастающих дислокаций на границе раздела НРНТ подложка / CVD пленка ориентации (001). Пленка отделена от подложки лазерной резкой.

Проекционная топограмма, полученная методом Ланга,  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 004 [17]

Снижение плотности дислокации в CVD кристаллах алмаза становятся краеугольной задачей из-за роста потребности в высокосоввершенных кристаллах большого размера [18].

### 1.3 Получение CVD пленок алмаза

Chemical vapor deposition – химическое парофазное осаждение – технология основана на разложении, тем или иным способом, углеводородов (как правило – метана) в смеси с водородом и дальнейшим осаждением алмаза на нагретую подложку. В вакуумной камере происходит диссоциация рабочей смеси под действием электрического разряда, СВЧ–плазмы или лазерного излучения. Диссоциация может проходить и на горячей нити или в пламени газовой горелки (в этом случае используют смесь ацетилен-кислород). Продукты разложения (углеводородные радикалы и атомарный водород) диффундируют к подложке, нагретой до температуры 700–1000°С, на которую и осаждается алмаз (Рис.1.4).

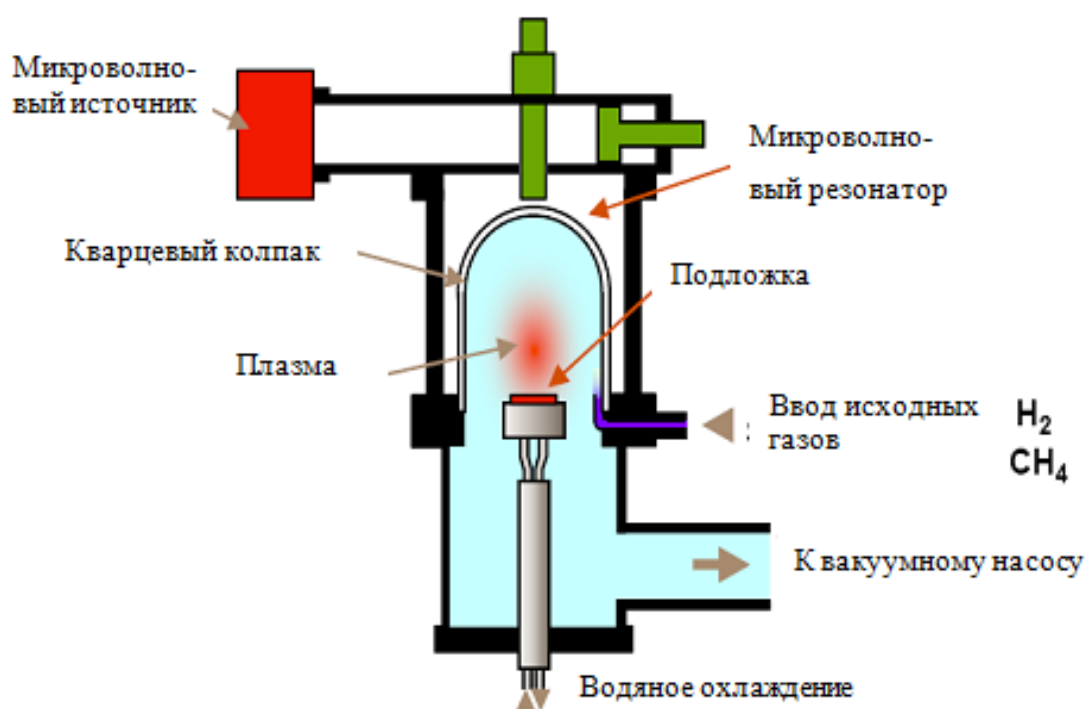


Рис.1.4.

Осаждение монокристаллических CVD–пленок алмаза на НРНТ Ib подложку из СВЧ–плазмы

Рост алмаза может быть как эпитаксиальным, так и не эпитаксиальным, когда зарождение кристаллов происходит на заранее созданных на подложке



центрах зародышеобразования, в роли которых, как правило, выступают наночастицы алмаза. Типичное значение давления газа в камере составляет 100 Торр, а скорости осаждения – 2–20 мкм/ч. В роли подложек наиболее часто используют алмаз, кремний или молибден. Следует отметить, что осаждать алмазные пленки можно и на другие материалы, стойкие к нагреву до 1000°С в присутствии атомарного водорода. Пленки, полученные таким способом, в дальнейшем могут быть химически отделены от подложки и использованы далее в виде пластин. Площадь пластин поликристаллического CVD–алмаза может составлять от десятков до сотен квадратных сантиметров, а площадь монокристаллических пленок обычно не превышает 1 см<sup>2</sup>. Это связано с ограниченностью размеров алмазной подложки. В настоящее время CVD–метод позволяет получать достаточно чистые поликристаллические алмазные пленки и пластины диаметром более 100 мм и толщиной от единиц микрометров до 3 мм (Рис.1.5).



Рис.1.5.

Пластина поликристаллического алмаза (диаметр 57 мм, толщина 0,5 мм) [19]

Однако наибольший интерес представляет получение высокосоввершенных монокристаллических эпитаксиальных пленок алмаза.

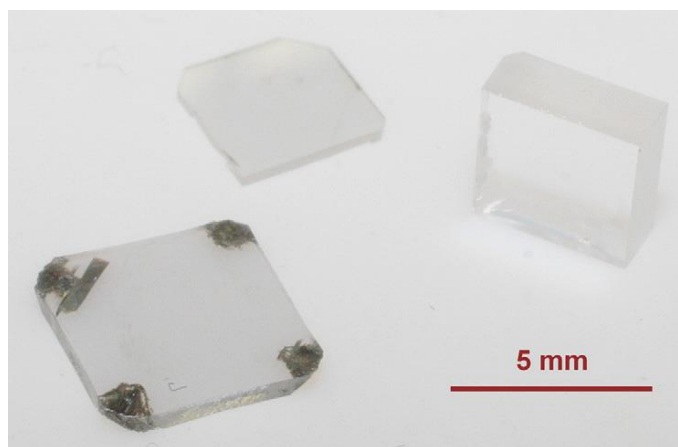


Рис.1.6.

Высокочистые CVD монокристаллические пленки алмаза, отделенные от подложки [18]

#### **1.4 Рентгеновские дифракционные методы исследования реальной структуры кристаллов**

Среди методов, используемых для изучения и контроля реальной структуры кристаллов, особое место занимают рентгеноструктурные методы, в которых информацию о строении кристаллов получают из анализа интенсивности и пространственного распределения рассеянного излучения. Поскольку рентгеновские лучи имеют большую глубину проникновения и чрезвычайно высокую чувствительность к малым (до  $10^{-8}$  и менее) деформациям кристаллической решетки, рентгенодифракционные методы позволяют проводить неразрушающий контроль структурного состояния материала, что особенно важно при производстве дорогостоящих кристаллов и структур.

В настоящее время методы дифрактометрии высокого разрешения и рентгеновской топографии нашли широкое распространение в лабораторной практике контроля реальной структуры как наиболее доступные и относительно простые в аппаратном исполнении [20].

При дифрактометрических исследованиях дефекты и изменения деформаций решетки по толщине кристалла влияют на форму кривой угловой

зависимости интенсивности рассеянного излучения, известной как «кривая качания». Это позволяет при использовании соответствующих методов математического моделирования и обработки результатов измерения получать информацию о распределении деформаций (и, соответственно, состава) по толщине кристалла в пределах глубины проникновения излучения и дает интегральную характеристику структурного состояния материала.

Методы рентгеновской топографии, позволяют визуализировать дефекты (дислокации, двойники, включения, примесные неоднородности и т.п.), присутствующие в объеме кристалла, определять их тип, некоторые характеристики и особенности распределения. По сравнению с другими методами выявления дефектов (травление, декорирование, электронно-микроскопические исследования утоненных кристаллов) методы рентгеновской топографии обладают рядом существенных преимуществ. В частности, они не требуют разрушения кристалла, их отличают высокая чувствительность и возможность исследования объемного расположения и характеристик широкого круга дефектов в сравнительно больших по размеру образцах.

Таким образом, совместное использование этих взаимно дополняющих друг друга методов исследования обеспечивает получение наиболее полной детальной информации о строении реальных кристаллов [21].

#### **1.4.1 Двухкристальная рентгеновская дифрактометрия**

На Рис.1.7 представлена рентгенооптическая схема одного из вариантов двухкристального дифрактометра в параллельной (относительно отражающих плоскостей) бездисперсионной ( $n, -n$ ) установке кристаллов.

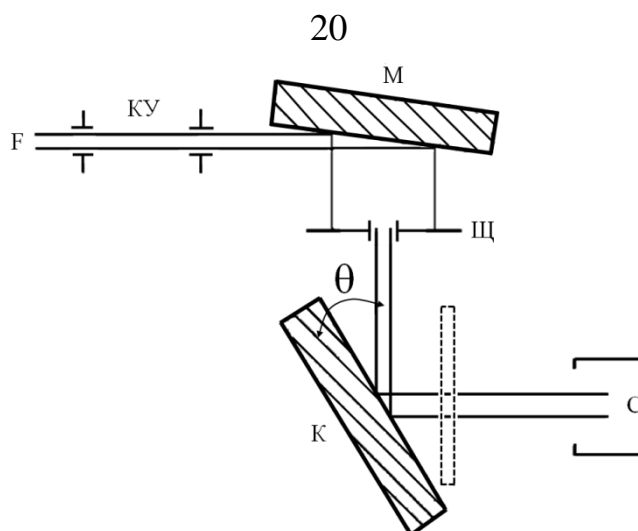


Рис.1.7.

Рентгенооптическая схема двухкристального рентгеновского дифрактометра: F – источник излучения, КУ – коллимирующее устройство, М – кристалл-монокроматор, Щ – щель,  $\theta$  – угол между плоскостью и падающим пучком, К – исследуемый кристалл, С – детектор излучения. Пунктиром обозначено положение фотопластинки при топографических исследованиях [21]

При условии, что первый кристалл (монокроматор) и исследуемый образец изготовлены из одного и того же материала, и при использовании идентичных отражений при строгой параллельности кристаллов все лучи, удовлетворяющие условию Брэгга ( $2d\sin\theta_B = n\lambda$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta_B$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $n$  – порядок отражения) для первого кристалла, будут удовлетворять брэгговским условиям и для образца. Так как угловая область, в которой брэгговское отражение имеет место, очень узкая, незначительное угловое смещение образца выводит его из отражающего положения. Вызывающие эффективную разориентацию такого уровня деформации кристаллической решетки приведут к уширению кривой качания.

Так, кривая дифракционного отражения является чем-то вроде паспорта исследуемого кристалла, а степень отклонения параметров экспериментальных кривых (пикового отражения и полуширины кривой) от расчетных

теоретических значений характеризует уровень структурного совершенства кристалла.

Возможности двухкристальной дифрактометрии наиболее ярко проявляются при исследовании эпитаксиальных систем.

Кривая качания в этом случае имеет достаточно сложный вид даже для однослойных структур и несет обширную информацию о строении и структурных характеристиках эпитаксиальных систем. Анализ кривых качания позволяет определить:

1) Структурное совершенство подложки и пленки - по полуширине кривых качания.

2) Несоответствие  $\Delta d/d$  в межплоскостных расстояниях кристаллических решеток подложки и пленки, а также их взаимную разориентацию  $\Delta\varphi$  – по угловым расстояниям  $\Delta\theta_1$  и  $\Delta\theta_2$  между пиками, полученными с использованием двух геометрий съемки, отличающихся поворотом образца на  $180^\circ$  вокруг вектора дифракции [22]:

$$\Delta d/d = -(\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2)/2\text{tg}\theta_B. \quad (1.1)$$

$$\Delta\varphi = (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2)/2. \quad (1.2)$$

В изотропном приближении задача определения несоответствия в периодах решеток подложки и пленки с учетом упругой деформации последней решена в [23], где, в частности, показано, что истинное несоответствие  $\Delta a/a$  связано с экспериментально определяемой величиной несоответствия ( $\Delta d/d$ ) в перпендикулярном (к поверхности пленки) направлении простым соотношением:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( \frac{\Delta d}{d} \right)_\perp, \quad (1.3)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Однако реальные полупроводниковые кристаллы, как правило, анизотропны, поскольку обладают большей жесткостью в направлениях  $\langle 111 \rangle$ , параллельных связям, чем в направлениях  $\langle 100 \rangle$  [24]. С учетом анизотропии связь между экспериментально определяемым несоответствием в межплоскостных расстояниях подложки и пленки и несоответствием в их периодах решеток установлена в [25]. Если обозначить через  $\varepsilon_{\parallel}$  деформацию пленки в плоскости границы раздела ( $\varepsilon_{\parallel} = \Delta a/a$ ), а через  $\varepsilon_{\perp}$  деформацию, обусловленную пуассоновским сжатием, то справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} \left( \frac{\Delta d}{d} \right)_{\perp}, \quad (1.4)$$

где  $\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} = \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}}$ ;  $\frac{c_{11} + c/2}{c_{11} + 2c_{12}}$ ;  $\frac{c_{11} + 2c/3}{c_{11} + 2c_{12}}$  для ориентации подложки (100), (110) и (111), соответственно,  $c$  – фактор анизотропии,  $c_{ij}$  – упругие постоянные.

В изотропном случае  $c = 0$ , и  $\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} = \frac{1-\nu}{1+\nu}$  для всех трех ориентаций.

В работе [1] такой подход был использован для оценки концентрации азота в подложках алмаза группы Ib. Исследования проведены на поперечном (110) срезе эпитаксиальной структуры. Результаты измерений в асимметричном отражении 113 с использованием двух геометрий дифракции [26] с углами падения излучения на образец  $\omega_A = \theta + \varphi$  и  $\omega_B = \theta - \varphi$ , ( $\theta$  – угол Брэгга,  $\varphi$  – угол выхода отражающих плоскостей к поверхности образца) показали следующее:

1) Период кристаллической решётки CVD плёнки меньше, чем НРПТ подложки, что проявляется в расщеплении кривой качания (Рис.1.8,а).

2) Разность брэгговских углов отражений от подложки и плёнки составляет  $\Delta\theta = (\Delta\omega_A + \Delta\omega_B) / 2 = 10,4''$ .

3) Взаимная разориентация отражающих плоскостей, обусловленная тетрагональными искажениями кристаллической решётки  $\Delta\varphi = (\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)/2 = 1,36''$ .

4) Относительное изменение межплоскостного расстояния  $\Delta d/d = 4,8 \cdot 10^{-5}$ .

Расположение пика отражения от подложки со стороны меньших углов свидетельствует об увеличении периода решетки алмаза при введении азота (одной из основных примесей в алмазе, вводимой в процессе получения из окружающей среды).

К сожалению, в рассмотренном случае из-за сложного характера деформации маленького по размеру образца с существенным вкладом краевых эффектов нельзя в полной мере использовать возможности анализа, развитые для обычных эпитаксиальных структур (когда размеры образца много больше толщины). Известные подходы позволяют определять величину несоответствия периодов кристаллических решёток подложки и плёнки и, соответственно, состав, а также особенности деформации слоя [25, 26]. Однако, поскольку в данном случае разориентация отражающих плоскостей мала (порядка секунды) и, следовательно, тетрагональные искажения решётки, практически, отсутствуют, то видимо прошла почти полная релаксация напряжений (Рис.1.8,б). Об этом свидетельствует и большая плотность дислокаций в CVD слое, выявленная топографически, которые зарождаются на интерфейсе плёнка-подложка и, практически, не разрешаются. Поэтому, измеренное значение относительного изменения межплоскостных расстояний, по-видимому, близко к несоответствию периодов кристаллических решёток подложки и плёнки.

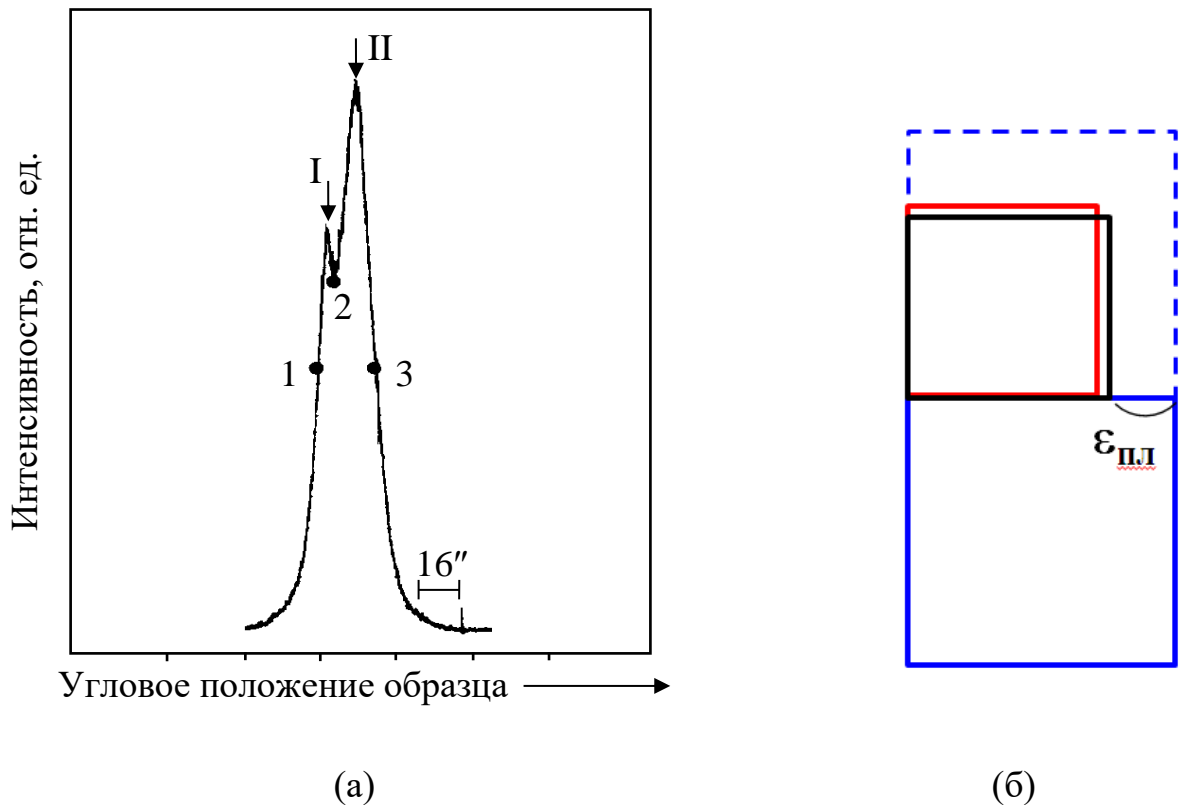


Рис.1.8.

Двухкристальная кривая качания поперечного (110) среза кристалла,  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение, отражение 113,  $\omega_B$  – геометрия дифракции, I – пик отражения от НРНТ подложки, II – пик отражения от CVD – пленки (а) и схема сопряжения кристаллических решеток подложки (синий квадрат) и частично релаксированной (на величину  $\varepsilon_{\text{пл}}$ ) пленки (черный квадрат) (б). Красный квадрат соответствует периоду решетки алмаза в свободном (недеформированном) состоянии

На основании этого предположения, из полученных данных была проведена оценка концентрации азота в НРНТ подложке. Определённое несоответствие периодов кристаллических решёток подложки и плёнки  $\Delta a/a \sim \Delta d/d = 4,8 \cdot 10^{-5}$ . Используя зависимость между периодом решётки алмаза и концентрацией азота  $\Delta a/a = (0,12 \pm 0,013) \cdot C_N$  [27], где  $C_N$  выражена в атомных долях, было установлено, что  $C_N \sim 400$  миллионных долей (ppm) или  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация азота  $C_N$ , определенная для образцов НРНТ подложек по методике



[28] из интенсивности спектральной линии УФ поглощения вблизи длины волны 270 нм, оказалась близка к этой величине. Следует отметить, что традиционно, содержание азота определяют коэффициентом поглощения в ИК – области на длине волны 7,8 мкм [29, 30]. Оценка концентрации азота из соотношения Воронова [6] с использованием коэффициента деформации решётки примесью  $\Delta d/d = 3,06 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}$   $[C_N] = 4,8 \cdot 10^{-5}$  приводит к завышенным примерно вдвое значениям  $C_N = 1,57 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Однако следует подчеркнуть, что полученные в цитируемой работе данные по концентрации азота носят лишь оценочный характер. Для повышения точности определения величины  $C_N$  дифракционные измерения необходимо проводить не на поперечных срезах эпитаксиальной структуры (в области краевых эффектов), а со стороны плёнки вдали от периферийной области структуры шириной порядка её толщины. При этом толщина пленки не должна слишком превышать критическую [31], чтобы не допустить начала пластической релаксации и образования дислокаций несоответствия (ДН).

Кроме того, анализ кривых качания позволяет определить:

1) Толщину эпитаксиальной пленки  $t$  – из соотношения интегральных интенсивностей или по периоду  $\delta\theta$  осцилляции интенсивностей (Pendellösung):

$$t = \lambda \gamma_H / \delta\theta \sin 2\theta_B, \quad (1.5)$$

где  $\theta_B$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\gamma_H$  – направляющий косинус отраженного пучка относительно внутренней нормали к поверхности пленки,  $\delta\theta$  – период осцилляции интенсивности.

2) Когерентность сопряжения решеток – из данных по эффективному несоответствию при съемке в различных асимметричных отражениях.

3) Кривизну пластины и, соответственно, уровень упругих напряжений в системе – из данных по разделению дифракционных пиков при использовании специальных двулучевых схем [32].

4) Толщину пленки, изменение состава по толщине и структуру межфазной границе при обработке кривой качания с использованием методов математического моделирования.

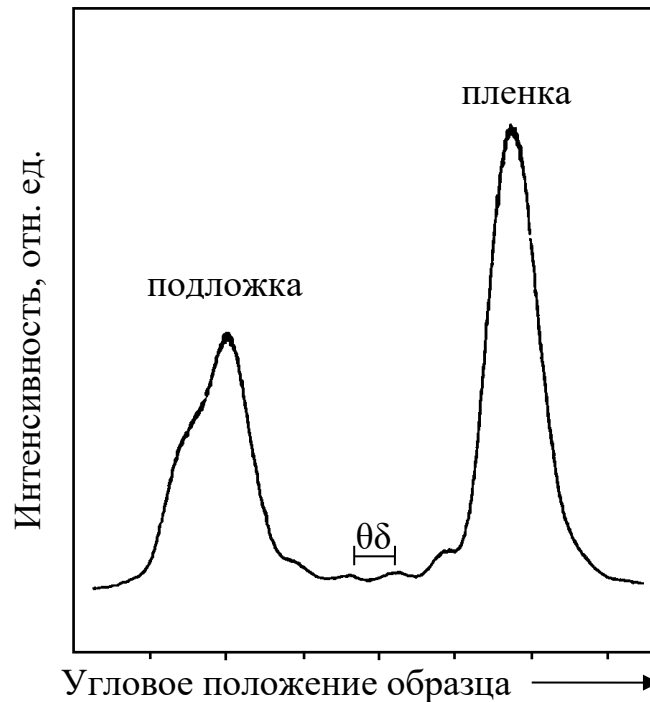


Рис.1.9.

Типичная двухкристалльная кривая дифракционного отражения для эпитаксиальной структуры  $\text{La}_{0,1}\text{Y}_{2,9}\text{Ga}_{1,2}\text{Fe}_{3,8}\text{O}_{12} / \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} (111)$ , толщина пленки 1,6 мкм;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение; асимметричное отражение (880);  $\delta\theta$  – период осцилляции интенсивности (Pendellösung) [21]

В случае многослойных гетероэпитаксиальных систем кривая качания существенно усложняется из-за интерференционных эффектов, что не допускает простой интерпретации результатов и требует использования специальной математической обработки с привлечением современного программного обеспечения.

Еще большие возможности для исследования материалов открываются при использовании трехкристалльных схем с кристаллом – анализатором, расположенным между образцом и детектором. Это не только устраняет трудности, связанные с возможным изгибом или мозаичностью образца, но

позволяет также разделять рассеяния от различных источников. В частности, отделять диффузную составляющую, обусловленную рассеянием на дефектах и нарушениях поверхности, от когерентного рассеяния совершенной матрицей кристалла, разделять эффекты, связанные с изменением периода и разориентацией решетки и т.п. Трехкристальные схемы в настоящее время широко используются для анализа тонких пленок, многослойных структур и различных нарушений поверхности кристаллов.

Дальнейшее развитие дифракционных методов в плане повышения чувствительности и информативности при исследовании сверхтонких нанометровых пленок, поверхностных структур и межфазных границ раздела, явлений адсорбции и десорбции, начальных стадий эпитаксиального роста, поверхностных фазовых переходов, реконструкции и релаксации поверхности привело к созданию ряда принципиально новых поверхностно чувствительных методов исследования: рентгеновская дифракция в условиях скользящего падения вблизи области полного внешнего отражения, асимптотическая брэгговская дифракция и другие [33]. Эти методы в настоящее время интенсивно развиваются, однако более детальный анализ их возможностей выходит за рамки этой работы.

#### 1.4.2 Рентгеновская топография

Для изучения индивидуальных дефектов используется группа однокристалльных топографических методов, перечисленных ниже [21].

**Метод Ланга** – наиболее универсальный метод прямого наблюдения дефектов в достаточно тонких ( $\mu t \leq 1$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения) кристаллах. Принципиальной стороной метода является строгое коллимирование падающего пучка жесткого (обычно Mo или Ag) излучения, при котором только компонент  $K_{\alpha 1}$  отражается кристаллом. Ширина пучка в методе Ланга составляет обычно  $\approx 200$  мкм, но, благодаря синхронному перемещению (сканированию) кристалла и пластинки при неподвижном экране (Рис.1.10),

можно получить «проекционную топограмму» большого по площади участка кристалла (Рис.1.11).

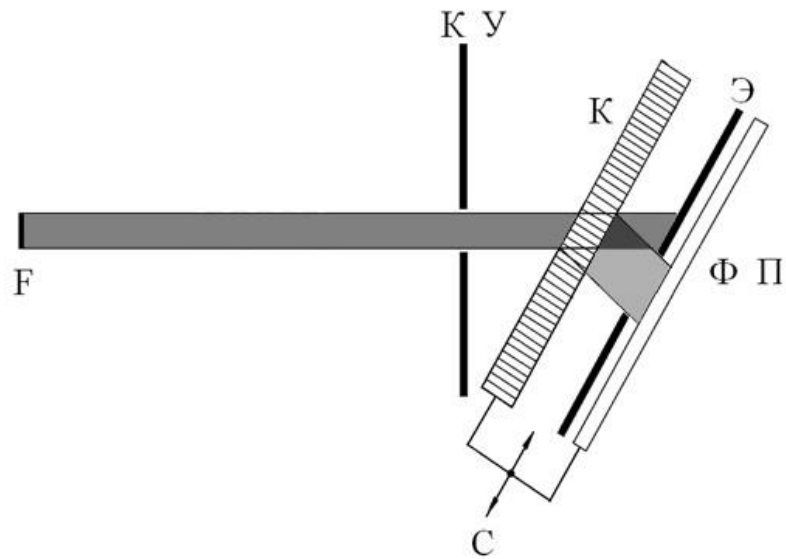


Рис.1.10.

Рентгенооптическая схема топографического метода Ланга: F – источник излучения, КУ – коллимирующее устройство, К – исследуемый кристалл, Э – экран, ФП – фотопластинка, С – механизм сканирования [21]

Наличие дефектов в этом случае вызывает нарушение когерентности рассеяния между нарушенной и идеальной матрицей кристалла, что приводит к локальному уменьшению первичной экстинкции и, как следствие, к увеличению интенсивности рассеяния. Такой контраст называется «экстинкционным» и проявляется в виде более темного относительно фона изображения дефектов. Метод Ланга позволяет также получать стереопары топограмм, что обеспечивает визуализацию объемного расположения дефектов.

Частичное перекрытие экраном отраженного пучка («ограничительная» проекционная топография) дает изображение дефектов, расположенных в различных по глубине участках образца.

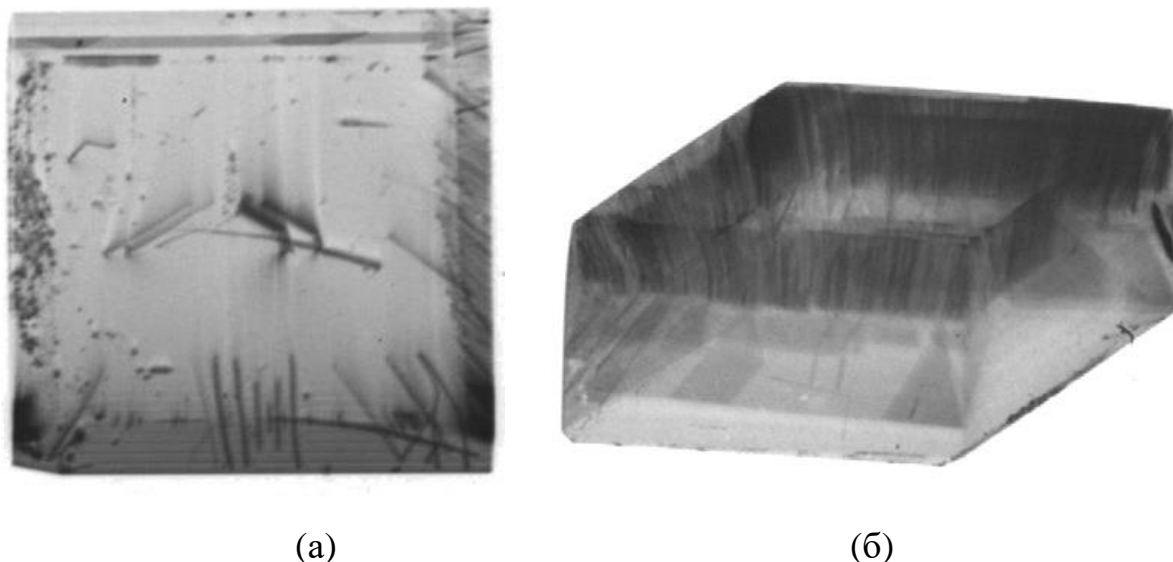


Рис.1.11.

Проекционные топограммы алмазной Па НРНТ подложки (а) и эпитаксиальной CVD пленки на Па НРНТ подложке (б)

Использование более узкой ( $\approx 10$  мкм) входной щели при неподвижных кристалле и фотопластинке обеспечивает получение так называемых «секционных» топограмм. Этим методом исследуют очень узкие участки образца, но он дает детальную информацию о потоке энергии и распределении дефектов по глубине кристалла. В настоящее время секционные топограммы широко используются для численного моделирования изображений разнообразных дефектов и получения количественной информации о микроскопических деформациях в кристалле при сравнении расчетных и экспериментальных изображений.

**Метод аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ)** очень эффективен при исследовании дефектов (прежде всего, дислокаций) в почти совершенных достаточно толстых ( $\mu t \geq 10$ ) кристаллах. В его основе лежит эффект Бормана, который обусловлен уменьшением истинного поглощения в идеальном кристалле, если последний находится в строго отражающем положении. Наличие дислокаций, приводящих к нарушению идеальности кристалла, вызывает локальное увеличение поглощения. Вследствие этого на

топограммах, сформированных как проходящим, так и дифрагированным пучками, появляется контраст в виде более светлого изображения дефектных областей (Рис.1.12).

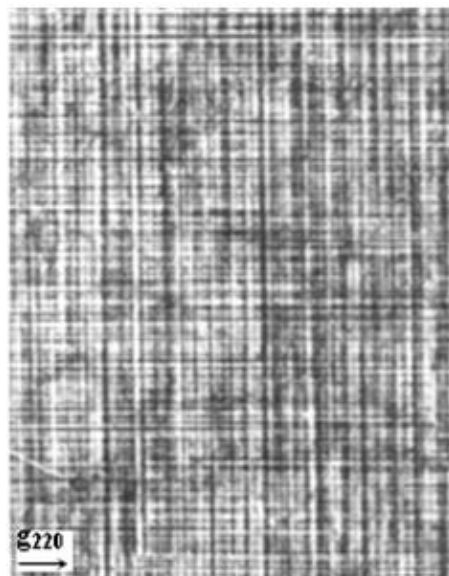


Рис.1.12.

Дислокации несоответствия в эпитаксиальной структуре германия Ge(B)/Ge(100). Метод АПРЛ,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение

Для изучения недостаточно совершенных сильнопоглощающих кристаллов (GaAs, CdTe и т.п.), исследование которых трансмиссионными методами затруднено, используют рентгенотопографический метод на отражение – метод **Берга-Барретта-Ньюкирка**. В зависимости от величины коэффициента линейного поглощения материала и используемых отражений толщина исследуемой приповерхностной области кристалла варьируется от единиц до нескольких десятков микрометров.

**Двухкристальная рентгеновская топография** – один из наиболее чувствительных топографических методов исследования, с помощью которого могут быть выявлены дефекты, практически не регистрируемые другими топографическими методами. В основе формирования изображения лежит так называемый «ориентационный контраст»: при использовании пучка малой

расходимости, сформированного первым кристаллом, разориентация кристаллической решетки в окрестности дефектов выводит эти области из отражающего положения (Рис.1.13).

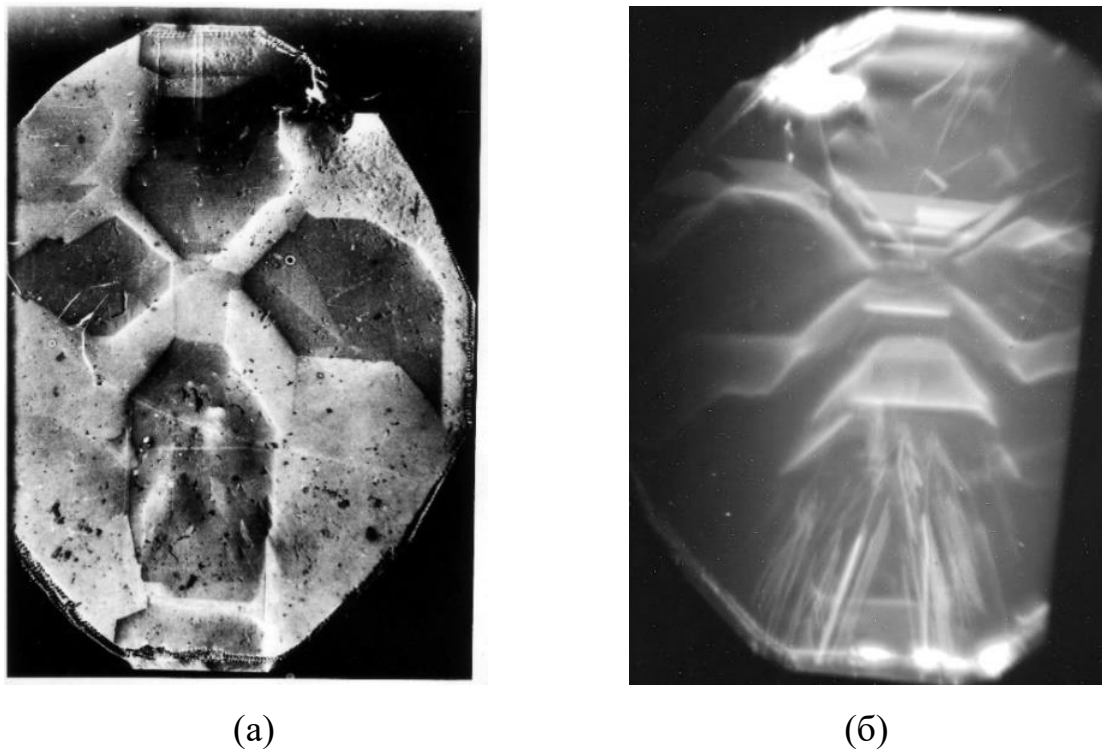


Рис.1.13.

Двухкристальная (а) топограмма (на отражение) и синхротронная (б) топограмма (на просвет) подложки из алмаза типа Ib природного изотопического состава. Видна ярко выраженная неоднородность подложки, обусловленная различием в концентрации азота в различных секторах роста [1]

Метод может быть реализован как в геометрии «на отражение», так и «на просвет», и широко используется для изучения микродефектов в кремнии, начальных стадий образования дислокаций несоответствия в эпитаксиальных структурах, примесных микронеоднородностей и других дефектов, в том числе и в сильнопоглощающих кристаллах.

Более детальное описание возможностей топографических методов исследования материалов, включая использование трехкристальной, а также

других более экзотических схем (например, «муаровой» топографии), можно найти в специальной литературе [34,35,36].

Принципиально новые возможности изучения реальной структуры кристаллов открываются при использовании синхротронного излучения (СИ), характеризующегося:

- 1) Высокой яркостью (в  $10^3$ – $10^8$  раз выше, чем у обычных рентгеновских источников).
- 2) Малой расходимостью и высокой степенью поляризации пучка.
- 3) Широким диапазоном длин волн (от долей ангстрема до  $10^3$  нм и выше).
- 4) Пульсирующим характером излучения ( $\approx 1$  МГц).

Это позволяет проводить исследования с использованием очень слабых отражений, регистрировать предельно малые ( $10^{-10}$ – $10^{-8}$ ) деформации решетки, наблюдать «in-situ» процессы роста кристаллов, зарождение и распространение дефектов, динамику доменов и фазовых переходов [21].

Таким образом, использование современных рентгенодифракционных методов позволяет решать широкий круг фундаментальных и прикладных задач, связанных с дефектообразованием в реальных кристаллах и эпитаксиальных структурах.

### **Выводы по Главе 1 и постановка задачи исследования**

Исходя из обзора литературы следует, что в последние десятилетия технология плазменного газофазного химического осаждения PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) 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 сильно ограничивает возможность их использования в ряде применений из-за сильного влияния структурных дефектов на оптические и электронные свойства кристаллов.

Поэтому, основной целью настоящей работы является: изучение неразрушающими методами рентгеновской топографии и двухкристальной дифрактометрии особенностей формирования реальной структуры гомоэпитаксиальных CVD-пленок алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом для развития эффективных методов повышения структурного совершенства пленок.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1) Исследовать структурные особенности гомоэпитаксиальных CVD пленок алмаза.

2). Провести сравнительные исследования особенностей релаксационных процессов и формирования дислокационной структуры CVD-пленок германия и алмаза. Поскольку германий является кристаллографическим аналогом алмаза, можно предположить, что многие процессы дефектообразования в этих структурах проходят схожим образом. Отсюда следует, что на основе исследования процессов дефектообразования в эпитаксиальных структурах германия можно спрогнозировать, какие структурные особенности и дефекты можно ожидать в эпитаксиальных пленках алмаза.

3) Выявить основные дефекты структуры и особенности деформации пленок.

4) Провести измерения величины несоответствия периодов кристаллических решеток подложки синтетического алмаза и выращенной на ней эпитаксиальной пленки  $^{13}\text{C}$ .

5). Провести расчет критических толщин псевдоморфных пленок алмаза.

6) Проанализировать влияние изотопического модифицирования пленок на особенности структуры CVD-пленок алмаза.

## ГЛАВА 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследованы структурные особенности гомоэпитаксиальных CVD пленок алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом с использованием неразрушающих методов двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и топографии. Полученные результаты сопоставлены с особенностями реальной структуры гомоэпитаксиальных пленок германия (кристаллографического аналога алмаза). Далее приведены общие характеристики использованных в работе образцов и методов их исследования.

### 2.1 Методика получения и общая характеристика образцов

Для осаждения CVD слоев использовали пластины с линейными размерами от  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup> до  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> с толщиной 0,5 – 0,9 мм, изготовленные из монокристаллов синтетического алмаза типа Ib, выращенных в аппаратах высокого давления методом High Pressure, High Temperature (HPHT). Присутствием примеси азота в состоянии замещения с концентрацией порядка  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> объясняется желтоватый оттенок кристаллов. Монокристаллические пленки CVD алмаза получены сотрудниками ИОФ РАН в реакторе ARDIS-100 (Рис.2.1). Пленки осаждали на грани {001} HPHT подложек в плазме СВЧ разряда с частотой 2,45 ГГц в смеси метан–водород при температуре  $T \sim 950^\circ\text{C}$  [37, 38].

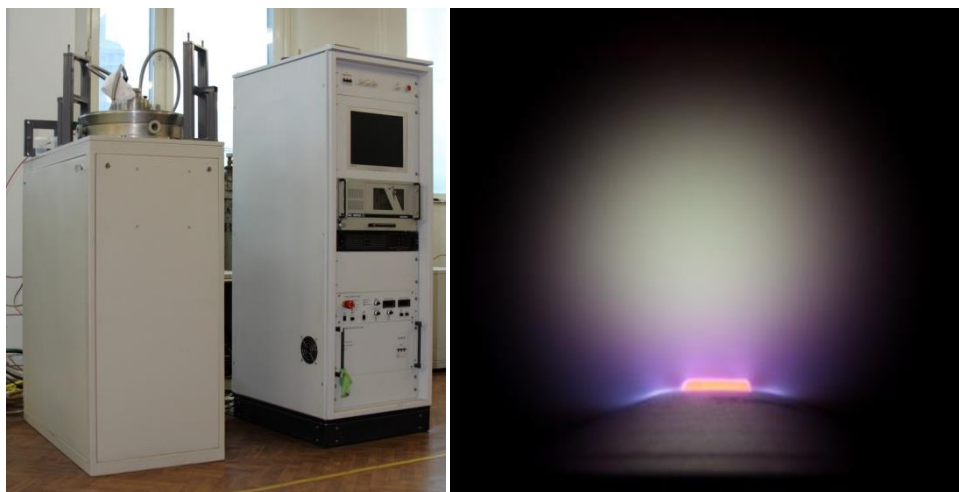


Рис.2.1.

Внешний вид реактора ARDIS–100 (слева) и фотография процесса роста CVD пленки алмаза

Эпитаксиальную алмазную пленку с модифицированным изотопическим составом  $^{13}\text{C}$  синтезировали с использованием обогащенного по изотопу  $^{13}\text{C}$  до 99,96% метана ( $^{13}\text{CH}_4$ ). 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.

В диссертации исследованы образцы эпитаксиальных двухслойных структур алмаза CVD/HPHT с природным и модифицированным изотопным составом (Рис.2.2 – Рис.2.5), CVD – пленки, отделенные от подложки (Рис.2.6, Рис.2.7) и гомоэпитаксиальные пленки германия (Рис.2.8).

### **Эпитаксиальные структуры алмаза с природным и модифицированным изотопическим составом**

Образец **ТШ-3** (Рис.2.2). Изотопически модифицированная эпитаксиальная пленка  $^{13}\text{C}$ . Пленка выращена на подложке алмаза природного изотопического состава группы Ib: CVD $^{13}\text{C}$ /HPHT $^{nat}\text{C}$  Ib. Толщина пленки ~ 2 мкм. Ориентация подложки (001), максимальная разориентация составляет  $\Delta\varphi \sim 2^\circ$ .

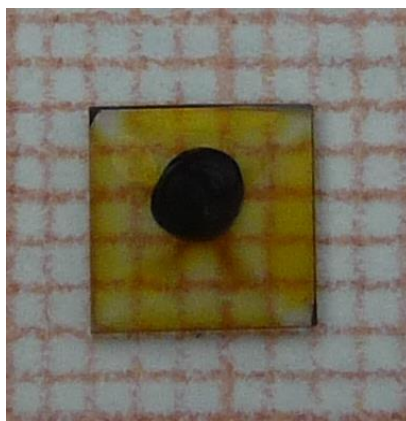


Рис.2.2.

Изображение образца ГШ-3 со стороны пленки. Ориентация (001), боковые стороны соответствуют направлениям типа  $\langle 110 \rangle$ . Темным пятном отмечена сторона подложки

Образец **ПЗА-1** (Рис.2.3). Изотопически модифицированная эпитаксиальная пленка  $^{13}\text{C}$ . Пленка выращена на подложке алмаза природного изотопического состава группы Ib:  $\text{CVD}^{13}\text{C}/\text{HPHT}^{\text{nat}}\text{C Ib}$ . Толщина пленки  $\sim 80$  мкм. Ориентация подложки (001), максимальная разориентация составляет  $\Delta\varphi \sim 2^\circ$ .

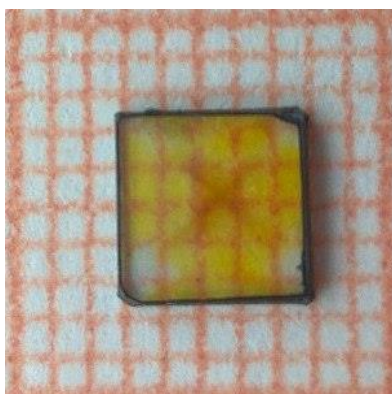


Рис.2.3.

Изображение образца ПЗА-1 со стороны пленки. Ориентация (001), боковые стороны соответствуют направлениям типа  $\langle 110 \rangle$ . Меткой отмечена сторона подложки

Образец **AO25** (Рис.2.4). Эпитаксиальная пленка природного состава  $^{nat}C$ . Пленка выращена на подложке алмаза типа Ib:  $CVD^{nat}C/HPHT^{nat}C$  Ib. Толщина пленки  $\sim 3$  мкм. Ориентация подложки (001), максимальная разориентация составляет  $\Delta\varphi \sim 5,5^\circ$ .

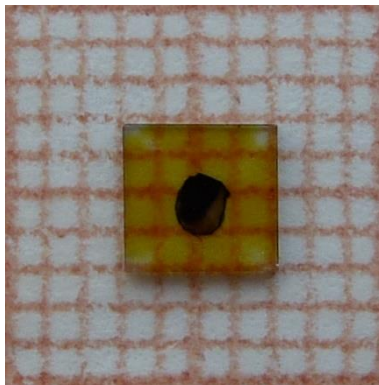


Рис.2.4.

Изображение образца AO25 со стороны пленки. Ориентация (001), боковые стороны соответствуют направлениям типа  $\langle 110 \rangle$ . Темным пятном отмечена сторона подложки

Образец **AO18** (Рис.2.5). Эпитаксиальная двухслойная структура алмаза природного изотопического состава  $CVD^{nat}C / HPHT^{nat}C$ . Толщина плёнки 620 мкм, толщина подложки 560 мкм, ориентация подложки (001). Проанализирован поперечный (110) срез структуры.



Рис.2.5.

Поперечный (110) срез эпитаксиальной структуры  $CVD$  плёнка /  $HPHT$  подложка (образец AO18). Тёмная часть –  $HPHT$  подложка толщиной 560 мкм, белая –  $CVD$  плёнка толщиной 620 мкм

### Эпитаксиальные пленки алмаза, отделенные от подложки

Технология их получения включает (Рис.2.6) выращивание CVD –пленки, лазерное обрезание поликристаллической «шубы» на периферии образца (черная область на рисунке справа), отделение пленки от подложки лазерной резкой и обработка пластины с удалением морфологических и структурных нарушений поверхности.

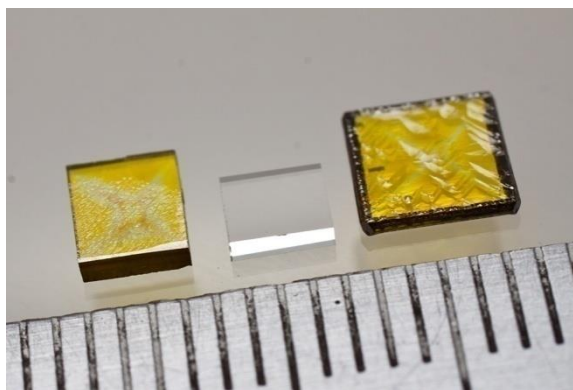


Рис.2.6.

Фотография кристаллов на различных стадиях изготовления CVD – пластин, отделенных от подложки

Образцы **ВОТ64/21–2CVD**, **Е6** и **ВОТ62/96–1CVD** (Рис.2.7). Эпитаксиальные CVD пленки алмаза природного изотопического состава  $^{nat}\text{C}$ , толщиной  $\sim 520\text{--}550$  мкм, отделенные от подложки. Содержание азота может достигать 0,5 ат % ( $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$ ). Максимальная разориентация образца (а) составляет  $\Delta\varphi \sim 10^\circ$ .

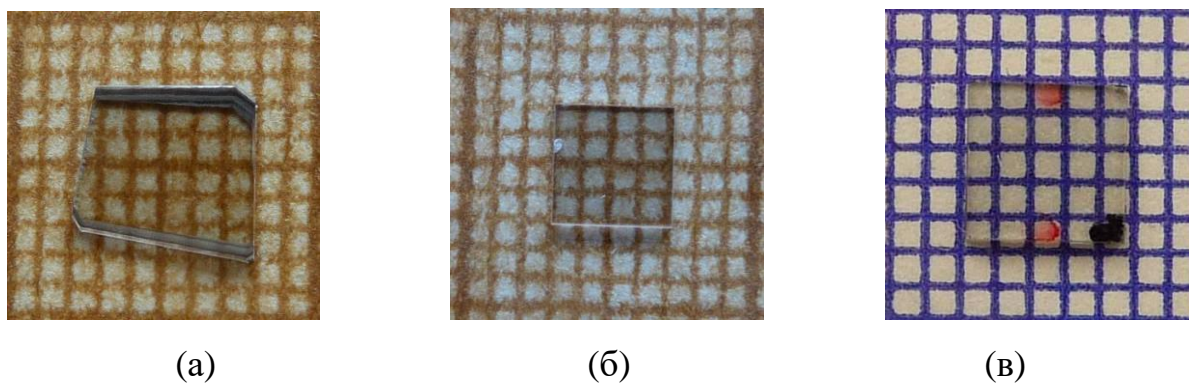


Рис.2.7.

Фотографии образцов ВОТ64/21–2СVD (а), Е6 (б) и ВОТ62/96–1СVD (в)

### Эпитаксиальные структуры германия

Проведены исследования гомоэпитаксиальных пленок германия, легированных бором до концентрации  $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Толщина пленок  $t \sim 20\text{--}200$  мкм. Рост пленок на подложках из германия марки ГДГ–3 осуществлен газотранспортным методом в хлоридной системе. Температура роста  $T \sim 820^\circ\text{C}$ . При послойном травлении образцов использовался полирующий химический травитель со стороны эпитаксиальной пленки. Толщину контролировали индикатором с точностью  $\pm 1$  мкм. В качестве примера (Рис.2.10) приведена фотография гомоэпитаксиальной структуры Ge(B)/Ge (111). Толщина пленки 100 мкм, толщина подложки 300 мкм, ориентация подложки (111).



Рис.2.8.

Фотография гомоэпитаксиальной структуры Ge (B)/Ge (111)

## 2.2 Методы исследования

Исследования методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и плосковолновой топографии на отражение проводились на рентгеновском двухкристальном дифрактометре в  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучении с длиной волны ( $\lambda$ ) характеристического излучения 1,54 Å.

Для повышения эффективности указанных методов используется бездисперсионная (n, -n) установка кристаллов. Однако изготовление из алмаза прецизионно ориентированных сильно асимметричных кристаллов-монокроматоров затруднено из-за высокой твердости алмаза. Поэтому, для получения почти плоской волны и расширения пучка использовалось сильно асимметричное отражение 511. Монокроматор – высокосовременный бездислокационный германий марки ГДГ-3 с углом Брэгга  $\theta \sim 45,0^\circ$  и фактором асимметрии отражения  $b = 0,01$ . Расходимость пучка после монокроматора составила  $\sim 0,5''$ .

Рентгенооптическая схема установки в режиме измерения радиуса кривизны пластин представлена на Рис.2.9 [40]. Суть данного метода заключается в следующем. С использованием сильно асимметричного монокроматора формируется широкий по фронту пучок, из которого щелями вырезаются два параллельных монокроматических луча, разнесенных на расстояние  $L$ . В случае, не изогнутого кристалла, оба луча будут выходить в отражающее положение одновременно. Если кристалл изогнут, то при его вращении в Брэгговском направлении регистрируются два дифракционных пика, угловое расстояние между которыми связано с радиусом кривизны простым соотношением:

$$R = L / \Delta\omega \sin \omega, \quad (2.1)$$

где  $\omega$  – угол падения рентгеновского излучения на поверхность образца,  $\Delta\omega$  – расстояние между пиками дифракционной кривой качания,  $L$  – база, расстояние



между щелями. При использованных параметрах схемы (полуширина кривой качания  $\Delta\omega_{1/2} \sim 8''$ , база  $L=2\text{мм}$ ) предел измерения метода составил  $R \sim 500 \text{ м}$ .

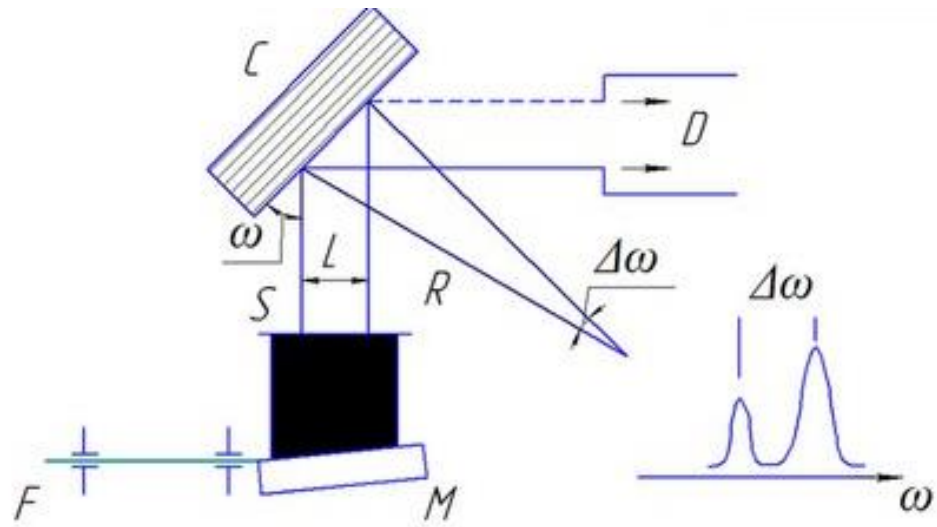


Рис.2.9.

Рентгенооптическая схема двухкристального дифрактометра в режиме определения радиуса кривизны пластин. F – источник излучения; M – кристалл-монохроматор; S – двойная щель; C – исследуемый кристалл; D – детектор излучения

Для обеспечения возможности регистрации кривых дифракционного отражения с малой полушириной (порядка нескольких угловых секунд) была проведена модернизация используемого оборудования.

В штатном гониометре ГУР-8 минимальная скорость поворота образца составляет  $1/64$  градуса в минуту, что не позволяет с необходимым разрешением регистрировать кривые качания с полушириной порядка нескольких угловых секунд. Для обеспечения возможности регистрации таких кривых качания проведена замена штатного двигателя (ШД) РД гониометра на шаговый двигатель РШД, обеспечивающий возможность поворота образца со скоростями, вплоть до  $0,6$  угловых секунд в минуту. В Таблице 1 представлена скорость поворота образца в зависимости от режимов работы шагового двигателя.

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. Результаты измерений обобщены в Таблице 2 – Таблице 6, а также приведены масштабы диаграмм для различных значений редукции гониометра, различных режимов работы шагового двигателя, задаваемых блоком управления КБР-3 (111, 011, 101, 001 и 110) и двух скоростей движения диаграммной ленты (1800 мм/час и 720 мм/час).

Таблица 1.

Таблица скоростей

Режимы работы ШД	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
111	156,8 "/мин.	78,4 "/мин.	39,2 "/мин.	19,6 "/мин.	9,8 "/мин.
011	78,4 "/мин.	39,2 "/мин.	19,6 "/мин.	9,8 "/мин.	4,9 "/мин.
101	39,2 "/мин.	19,6 "/мин.	9,8 "/мин.	4,9 "/мин.	2,45 "/мин.
001	19,6 "/мин.	9,8 "/мин.	4,9 "/мин.	2,45 "/мин.	1,225"/мин.
110	9,8 "/мин.	4,9 "/мин.	2,45 "/мин.	1,225 "/мин.	0,613"/мин.

Таблица 2.

Масштабы диаграмм при режиме работы ШД – 111

Скорость диаграммной ленты	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
1800 мм/час.	5,227 "/мм	2,613 "/мм	1,307 "/мм	0,653 "/мм	0,327 "/мм
720 мм/час.	13,07 "/мм	6,533 "/мм	3,267 "/мм	1,63 "/мм	0,817 "/мм

Таблица 3.

Масштабы диаграмм при режиме работы ШД – 011

Скорость диаграммной ленты	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
1800 мм/час.	2,613 "/мм	1,307 "/мм	0,653 "/мм	0,327 "/мм	0,163 "/мм
720 мм/час.	6,533 "/мм	3,267 "/мм	1,63 "/мм	0,817 "/мм	0,408 "/мм

Таблица 4.

Масштабы диаграмм при режиме работы ШД – 101

Скорость диаграммной ленты	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
1800 мм/час.	1,307 "/мм	0,653 "/мм	0,327 "/мм	0,163 "/мм	0,082 "/мм
720 мм/час.	3,267 "/мм	1,63 "/мм	0,817 "/мм	0,408 "/мм	0,204 "/мм

Таблица 5.

Масштабы диаграмм при режиме работы ШД – 001

Скорость диаграммной ленты	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
1800 мм/час.	0,653 "/мм	0,327 "/мм	0,163 "/мм	0,082 "/мм	0,041 "/мм
720 мм/час.	1,63 "/мм	0,817 "/мм	0,408 "/мм	0,204 "/мм	0,102 "/мм

Масштабы диаграмм при режиме работы ШД – 110

Скорость диаграммной ленты	Редуктор				
	П/1	П/2	П/3	П/4	П/5
1800 мм/час.	0,327 "/мм	0,163 "/мм	0,082 "/мм	0,041 "/мм	0,02 "/мм
720 мм/час.	0,817 "/мм	0,408 "/мм	0,204 "/мм	0,102 "/мм	0,051 "/мм

В Таблице 7 приведены рентгенодифракционные данные для кристаллов германия.

Таблица 7.

Рентгенодифракционные данные для кристаллов германия

Ge, a = 5,657349 Å			
hkl	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	d, Å	Cu – излучение
			$\theta_{K\alpha 1}$
111	1,73	3,270143	13,62
200	2,00	2,828674	15,8
220	2,83	1,999063	22,66
311	3,31	1,709168	26,78
222	3,46	1,635071	28,1
400	4,00	1,414337	33,0
331	4,36	1,297557	36,42
420	4,47	1,295626	37,49
422	4,90	1,154561	41,85
<b>333;511</b>	<b>5,20</b>	<b>1,087951</b>	<b>45,07</b>

В Таблице 8 приведены рентгенодифракционные данные для кристаллов алмаза.

Таблица 8.

## Рентгенодифракционные данные для кристаллов алмаза

C, a = 3,5668 Å			
hkl	$H^2+K^2+L^2$	d, Å	Cu – излучение
			$\theta_{K\alpha 1}$
111	3	2,0593	22,023
220	8	1,2611	37,758
<b>311</b>	<b>11</b>	<b>1,0754</b>	<b>45,894</b>
400	16	0,8917	59,995
331	19	0,8183	70,676
422	24	0,7281	-
333;511	27	0,6864	-

Эти данные необходимы для анализа параметров кривых дифракционного отражения (полуширины кривой и величины пикового отражения), и для прецизионного измерения угловых расстояний между пиками отражения от подложки и пленки для определения величины несоответствия в периодах кристаллических решеток подложки и пленки.

Кристаллы алмаза исследовали в отражении 113 (угол Брэгга  $\theta \sim 46,0^\circ$ ), который хорошо согласуется по межплоскостному расстоянию с отражением 511 от германия. Используемый метод позволяет с высокой чувствительностью выявлять структурные дефекты в приповерхностной области кристаллов алмаза толщиной несколько десятков микрон.

Выбор отражения 113 при исследовании кристаллов алмаза методом двухкристальной дифрактометрии и топографии с использованием отражения

511 от германиевого монохроматора обосновывается тем, что межплоскостное расстояние 311 ( $1,0754 \text{ \AA}$ ) близко к межплоскостному расстоянию 511 для монохроматора из Ge ( $1,0879 \text{ \AA}$ ). Поэтому исследования кристаллов алмаза проводили в отражении 311.

Исследования методом плоскороволновой рентгеновской топографии проводили в широком пучке с использованием щели шириной  $\sim 0,5 \text{ см}$ . При дифрактометрических исследованиях использовали одинарную щель. Исследования с использованием двойной щели [40] позволяли определять радиус кривизны пластин с чувствительностью до  $R \sim 500 \text{ м}$ . Примеры кривых качания, полученных экспериментально показаны на Рис.2.10. Примеры двухкристалльных рентгеновских топограмм показаны на Рис.2.11.

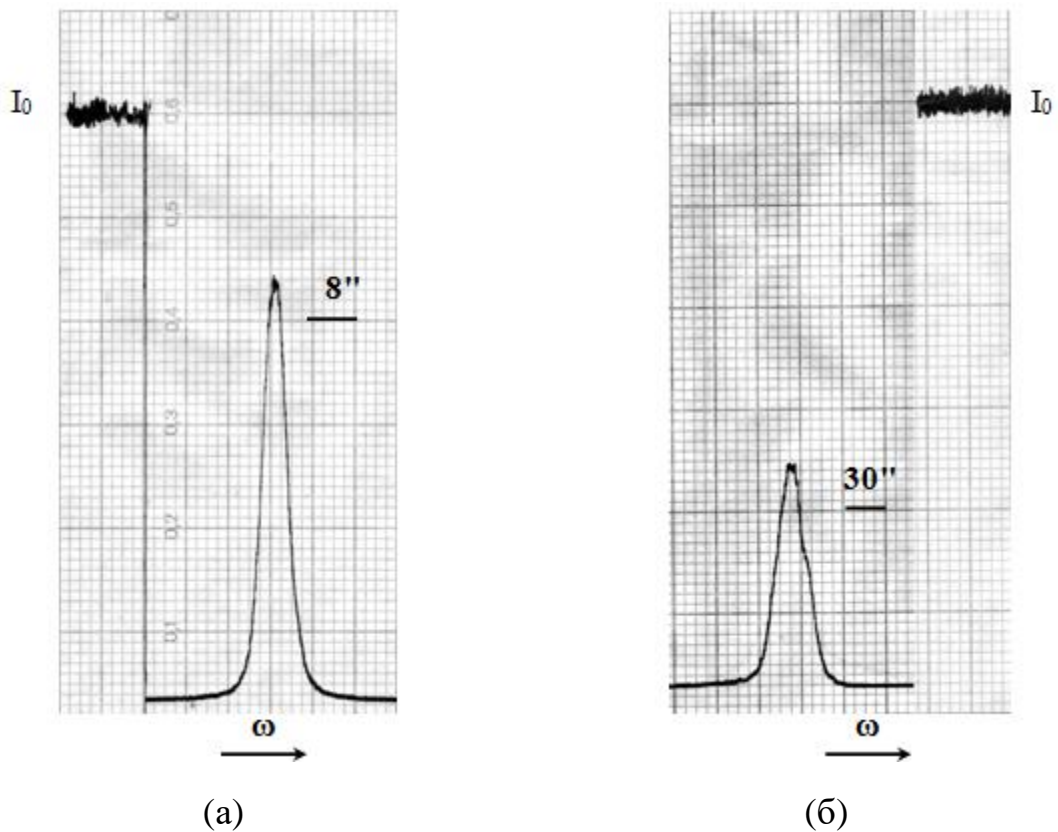


Рис.2.10.

Примеры экспериментальных кривых качания.  $I_0$  – интенсивность первичного пучка,  $\omega$  – угол падения излучения на образец. Двухкристалльная кривая качания для алмазной пластины ВОТ 59/98 – 3, вырезанной из кристалла, полученного методом НРНТ.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113, размер пятна на образце  $\sim 1 \times 1 \text{ мм}^2$ , полуширина кривой качания  $\Delta\omega_{1/2} = 4,9''$ , пиковый

коэффициент отражения  $R = 0,73$  (а). Двухкристальная кривая качания для алмазной CVD пластины.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113, размер пятна на образце  $\sim 1 \times 1$  мм<sup>2</sup>, полуширина кривой качания  $\Delta\omega_{1/2} \sim 30''$ , пиковый коэффициент отражения  $R \sim 0,38$  (б)

Существенное уширение кривой дифракционного отражения свидетельствует о более низком структурном совершенстве исследованной CVD пластины по сравнению с НРНТ подложкой.

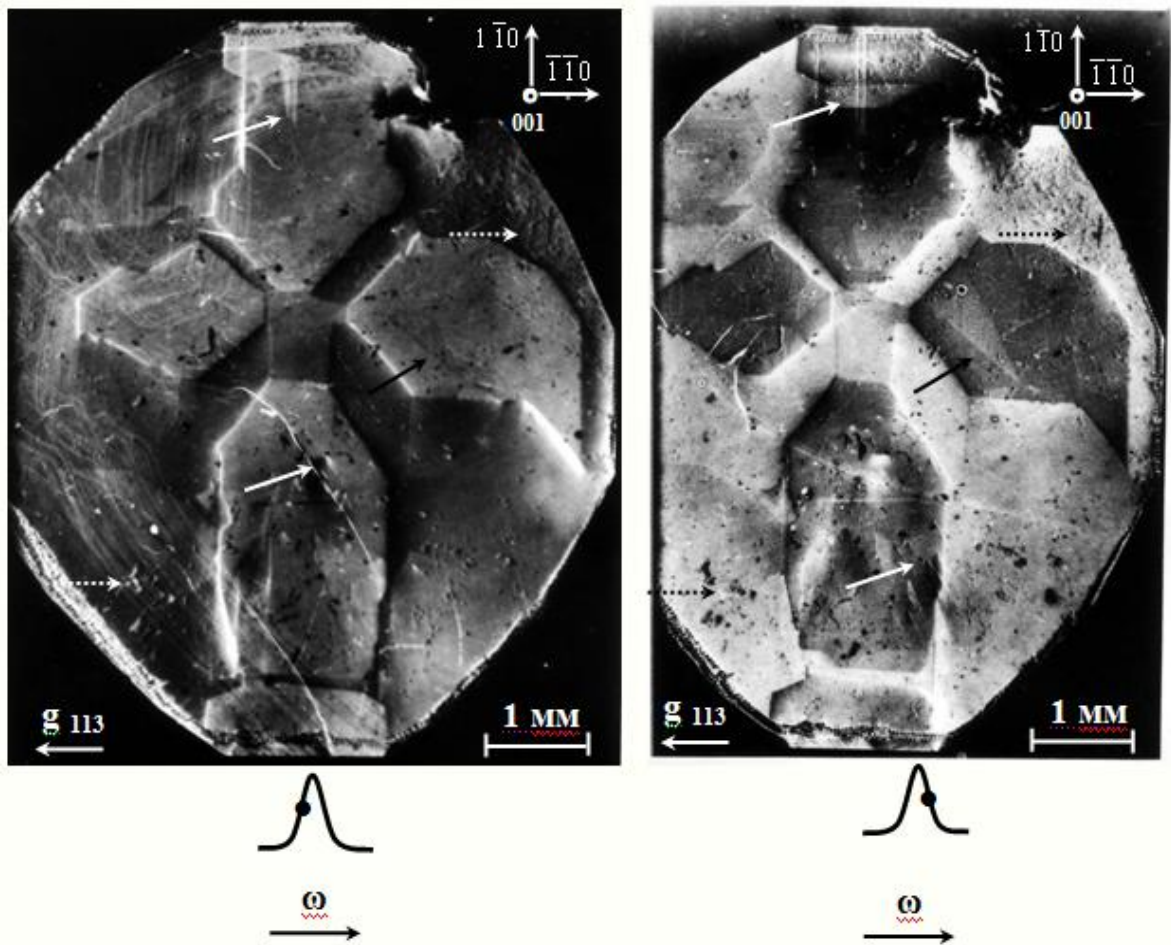


Рис. 2.11.

Примеры двухкристалльных рентгеновских топограмм. Двухкристалльные рентгеновские топограммы алмазной пластины ВОТ 59/98–3 ориентации (001).

Топограммы получены на противоположных склонах кривой качания (полуширина  $\Delta\omega_{1/2} = 4.9''$ ).  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, монохроматор Ge 333 (фактор асимметрии  $b \sim 0,01$ ), отражение 113,  $\omega_B$  геометрия дифракции, показана

проекция вектора дифракции на плоскость топограммы. Режимы съёмки: напряжение на трубке 30 кВ, ток трубки 10 мА, размер горизонтальной щели  $\Gamma = 6$  мм, размер вертикальной щели  $B = 4$  мм, экспозиция 20 мин

На топограммах выявляется ярко выраженная макронеоднородность распределения периода кристаллической решётки по площади пластины, обусловленная неоднородностью распределения примесей (преимущественно азота) в разных секторах роста. Особенности контраста свидетельствуют об увеличении периода решётки алмаза с ростом содержания азота. Кроме того выявляются дислокации, показанные белой стрелкой, дефекты упаковки, показанные чёрной стрелкой, границы между секторами роста. Присутствуют следы механических повреждений (пунктирная стрелка) и ряд других дефектов, возможно, некогерентных (без полей деформации) включений второй фазы.

Использовался метод Ланга в  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  излучении при однокристалльных рентгено топографических исследованиях в геометрии Лауэ (на просвет) с выявлением особенностей распределения дефектов в объёме кристаллов

На спектрометре Lab Ram HR800 были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света (КР) двухслойного алмаза  $^{13}\text{C}/^{nat}\text{C}$  в конфокальной схеме при возбуждении КР излучением с длиной волны 473 нм со стороны слоя алмаза  $^{13}\text{C}$ . Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром  $\sim 1$  мкм. Исследования были проведены в Институте радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, г. Фрязино.

## Выводы по Главе 2

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.

### ГЛАВА 3. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА С ПРИРОДНЫМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии исследованы структурные особенности гомоэпитаксиальных нелегированных пленок алмаза природного изотопного состава, выращенных с использованием подложек Ib. Несоответствие периодов преимущественно 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. % ( $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>).

Исследованы образцы с толщинами пленок 3 мкм (образец АО25) и 620 мкм (образец АО18). Приведены данные о структурных особенностях эпитаксиальных CVD пластин высокого оптического качества (прозрачных, бесцветных), отделённых от НРНТ подложки (образцы ВОТ62/96–1CVD, ВОТ64/21–2CVD и Е6) толщиной  $\sim$  (520–550) мкм.

#### 3.1 Образцы алмаза с природным изотопным составом

Кривые качания для образца АО25 с толщиной пленки  $t \sim 3$  мкм (толщина оценивалась по скорости роста), полученные в режиме с полным омыванием образца пучком, уширены (Рис.3.1) и состоят из нескольких перекрывающихся пиков, что, по-видимому, обусловлено неоднородностью подложки из Ib алмаза. Полуширина кривой качания в  $\omega_a$  геометрии дифракции ( $\Delta\omega_{A1/2} \sim 14,7''$ ) больше, чем в  $\omega_B$  геометрии ( $\Delta\omega_{B1/2} \sim 12,7''$ ), что говорит о том, что она определяется не дифракционными эффектами [41], а структурой самого образца.

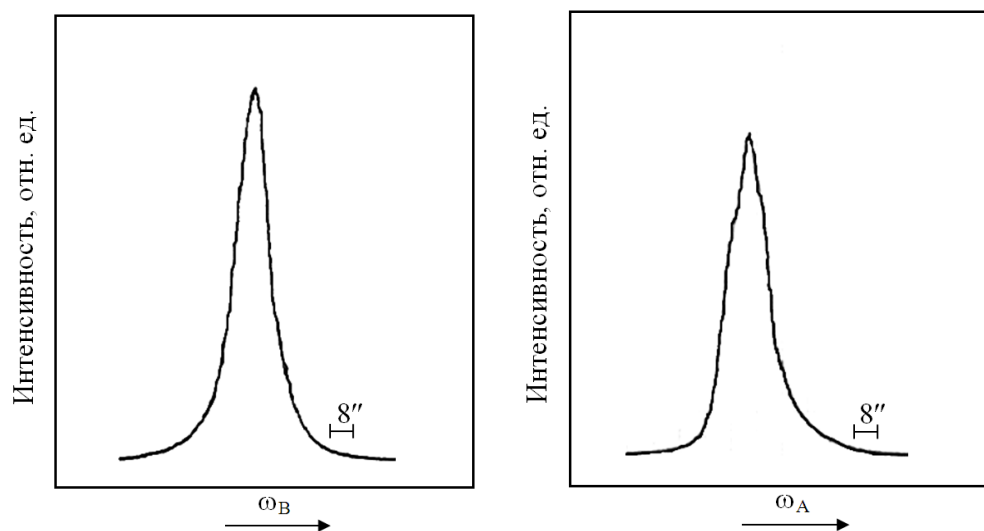


Рис. 3.1.

Кривые дифракционного отражения, полученные в топографическом режиме с использованием двух геометрий дифракции.  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение, отражение 113

При уменьшении исследуемой области на образце до размера  $\sim 1 \times 1 \text{ мм}^2$  (белый квадрат на Рис.3.2,а) значительно улучшились параметры кривых качания (Рис.3.2,б). Для  $\omega_A$  геометрии дифракции полуширина равна  $\Delta\omega_{A1/2} \sim 5,7''$  и  $\Delta\omega_{B1/2} \sim 4,9''$  для  $\omega_B$  геометрии. Причем, значение полуширины для  $\omega_B$  геометрии дифракции близко к расчетному значению (расчетные значения полуширины для используемой схемы эксперимента составляют  $\Delta\omega_{A1/2} \sim 2,53''$  и  $\Delta\omega_{B1/2} \sim 4,46''$ ) и соответствует величинам, полученным для лучших из исследованных нами НРНТ кристаллов алмаза. При этом отчетливо заметна асимметрия в нижней части кривой качания. Однако, большее значение полуширины в  $\omega_A$  геометрии, по сравнению с геометрией  $\omega_B$  (Рис.3.2,б), говорит о том, что полуширина кривой определяется преимущественно структурой образца, а не дифракционными эффектами, что возможно связано с перекрывающимися отражениями от пленки и подложки. Кривые дифракционного отражения от подложки и пленки не разделяются, но их наложение приводит к уширению и изменению формы в обеих геометриях дифракции. Отсутствие явного разделения пиков отражения от подложки и

пленки, которое можно ожидать на основании ранее проведенных измерений на поперечном срезе эпитаксиальной структуры (образец АО18) [1], возможно связано с более низкой концентрацией азота в подложке, а также с не оптимальной толщиной пленки и не очень хорошей структурой подложки.

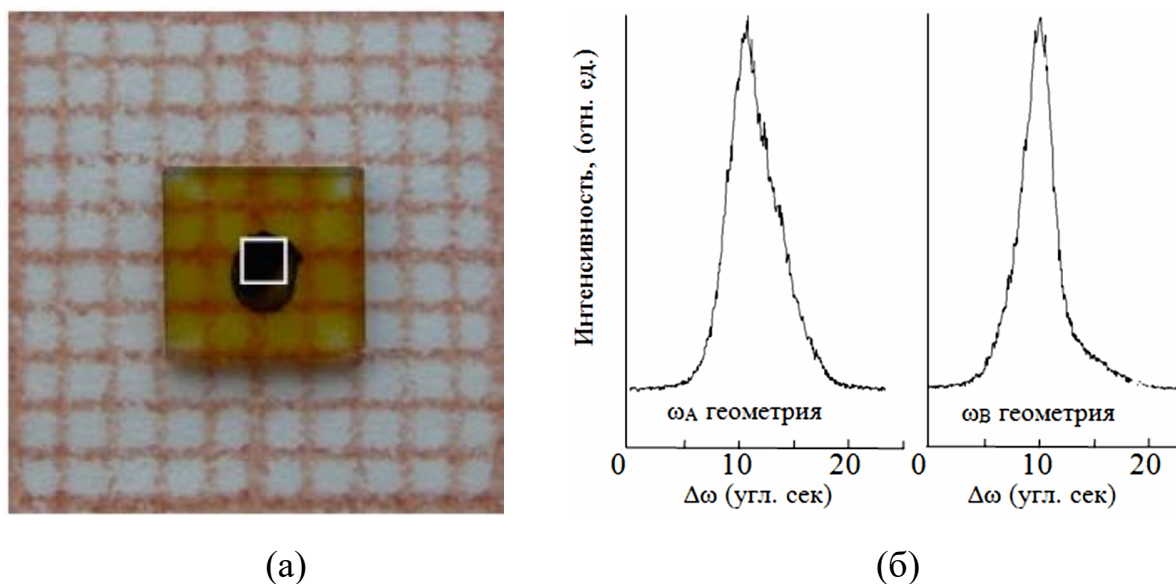


Рис.3.2.

Фотография образца АО25 ( $CVD^{nat}C$  /  $HPHT^{nat}C$  Ib) со стороны пленки (а) и двухкристальные кривые качания, полученные в двух геометриях дифракции (б): ориентация (001), боковые стороны образца соответствуют направлениям типа  $\langle 110 \rangle$ . Темной меткой отмечена сторона подложки. Белый квадрат показывает область размером  $\sim 1 \times 1$  мм<sup>2</sup>, в которой проводились дифрактометрические измерения. Остальная часть образца была закрыта свинцовой фольгой.  $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 113

Как показали рентгенотопографические исследования на просвет методом Ланга (Рис.3.3), в этой структуре отсутствуют дислокации несоответствия, поскольку толщина пленки меньше критической толщины их образования. Для величины несоответствия периодов,  $(\Delta a/a)_{relax} \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$ , характерной для структур с нелегированными пленками, выращенными на подложках из Ib

алмаза [1], критическая толщина псевдоморфной пленки, рассчитанная по уравнению Мэтьюза, составляет  $t_c \sim 4,1$  мкм.

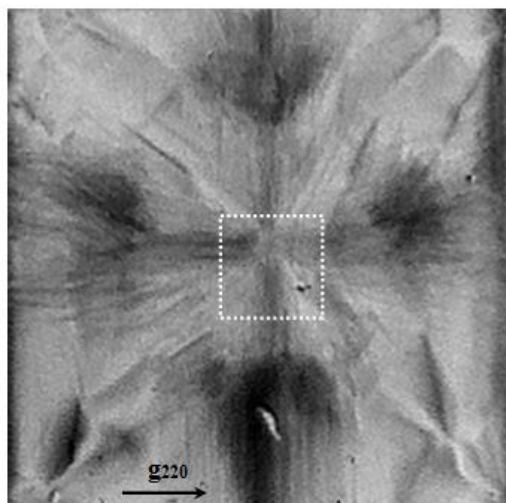


Рис.3.3.

Рентгеновская топограмма образца АО25 с толщиной пленки природного изотопного состава  $t \sim 3$  мкм, размер образца  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Метод Ланга, MoK<sub>α1</sub> излучение, отражение 220. Выявляются особенности распределения структурных дефектов в различных секторах роста. Дислокации несоответствия отсутствуют. Пунктиром отмечена область размером  $\sim 1 \times 1$  мм<sup>2</sup>, в которой проводились дифрактометрические измерения

Однако такой уровень несоответствия периодов крайне негативно сказывается при выращивании толстых пленок алмаза. На рис. 3.4 представлена двухкристальная топограмма поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры алмаза CVD/HPHT с толщиной плёнки 620 мкм, толщиной подложки 560 мкм и ориентацией подложки (001) (образец АО18), свидетельствующая об активном протекании релаксационных процессов в структуре с существенным повышением плотности дислокаций в пленке. Зарождение дислокаций происходит на разделе пленка–подложка. Изображения отдельных дислокаций не разрешаются на топограмме, это позволяет оценить нижний предел их плотности как  $10^6$  см<sup>-2</sup>.

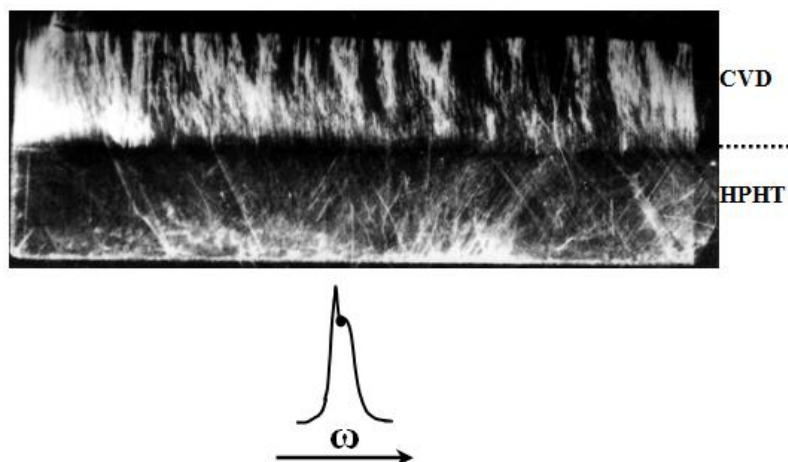


Рис.3.4.

Двухкристальная рентгеновская топограмма поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры образца алмаза АО18 CVD/HPHT (001).  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113,  $\omega_B$  геометрия дифракции. Точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции. Толщина плёнки 620 мкм

### 3.2 Образцы пленок алмаза, отделенные от подложки

Проведённые рентгенодифракционные исследования CVD плёнки высокого оптического качества, отделённой от подложки (образец В0Т62/96–1CVD с низкой концентрацией азота,  $C_N \sim 15$  ppb), показали следующие результаты.

С использованием асимметричного отражения 113, полуширина кривых качания составила  $\Delta\omega_{1/2} \sim (8 - 12)''$  (для наиболее совершенных из исследованных HPHT кристаллов она составляла в используемой схеме дифракции для  $\omega_B$  геометрии  $\sim 4,9''$ ). Кривые качания несимметричны и состоят из нескольких перекрывающихся пиков (Рис.3.5). Уширение кривых качания практически одинаково для  $\omega_A$  и  $\omega_B$  схем дифракции и связано не с динамическими дифракционными эффектами, а со структурой образца, что свидетельствует о

достаточно низком структурном совершенстве кристалла. Измерения с использованием двойной щели не выявили заметного изгиба образца.

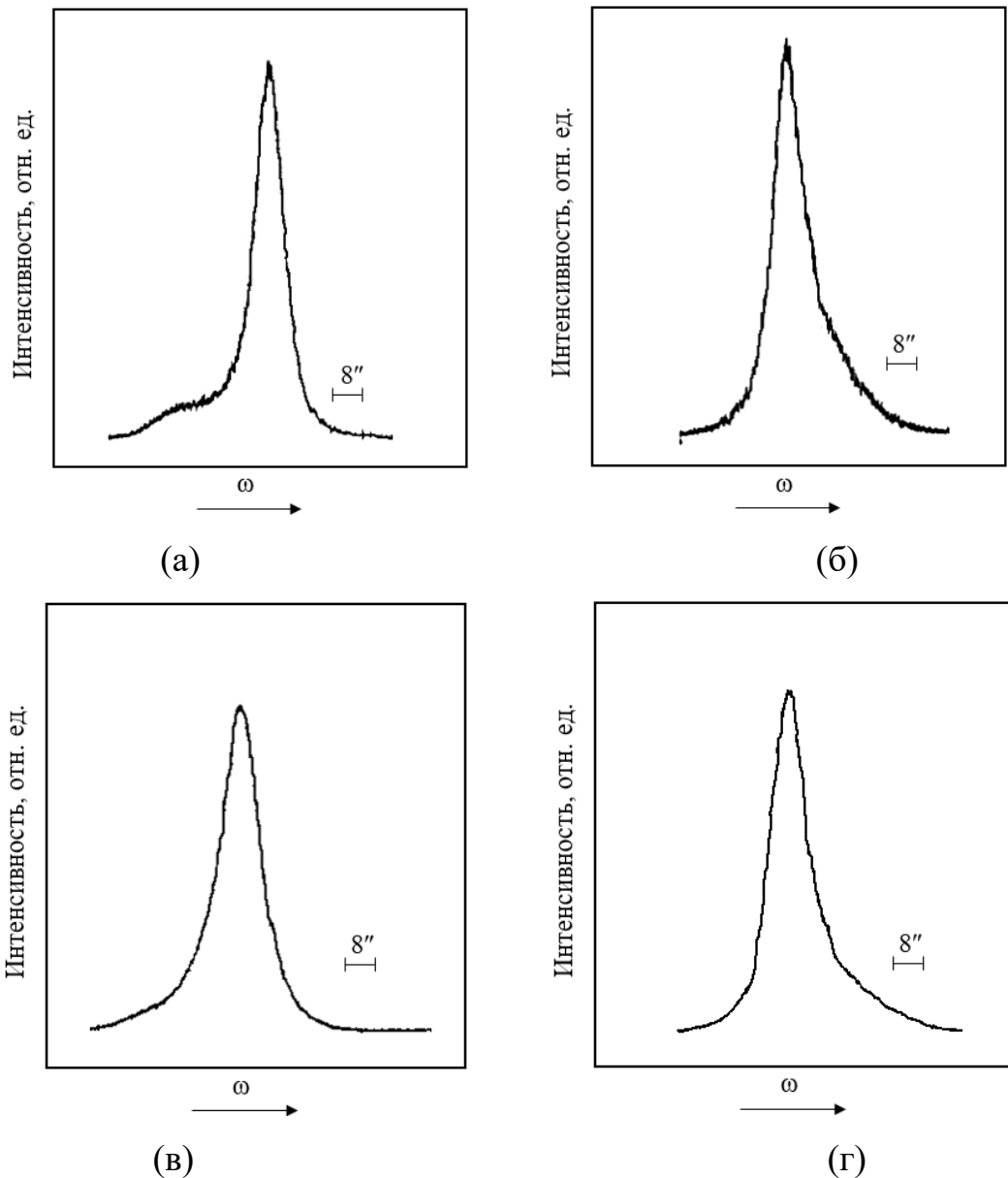


Рис.3.5.

Двухкристальные кривые качания для алмазной CVD пластины (образец В0Т62/96–1CVD),  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение, отражение 113, размер области исследования на образце  $\sim 1 \times 0,25 \text{ мм}^2$  (а, б). Топографический режим с полным омыванием образца пучком (в, г). Кривые (а), (в) получены в  $\omega_B$  геометрии дифракции с углом падения излучения на образец  $\omega_B = \theta - \varphi$ , кривые (б), (г) – в  $\omega_A$  геометрии ( $\omega_A = \theta + \varphi$ ). Асимметрия кривых качания при низкой концентрации примеси обусловлена, очевидно, наличием взаимно

разориентированных областей кристалла из-за высокой плотности дислокаций и относительно низким структурным совершенством подложек, используемых при получении пленок

Исследования этого образца методом рентгеновской топографии выявили развитую дислокационную структуру, которая сформировалась в результате релаксации упругих напряжений в процессе его получения (Рис.3.6). Изображения отдельных дислокаций не разрешаются на топограмме, что позволяет оценить нижний предел их плотности как  $10^6 \text{ см}^{-2}$ .

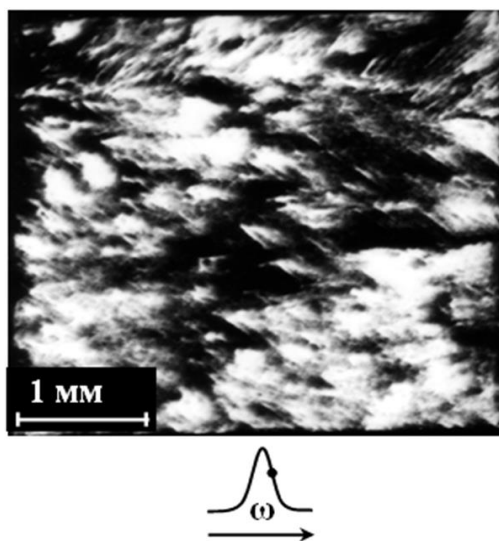


Рис.3.6.

Двухкристальная рентгеновская топограмма алмазной CVD пластины ориентации (001), отделенной от подложки. Образец B0T62/96-1CVD, полуширина кривой качания  $\Delta\omega_{1/2} = 8''$ , кривизна  $1/R \sim 0$ .  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113,  $\omega_B$  геометрия дифракции. Точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции. Съёмка: напряжение на трубке 30 кВ, ток трубки 10 мА, щели: вертикальная щель В – 6 мм, горизонтальная щель Г – 4 мм, регистрация на рентгеновскую плёнку, экспозиция 10 мин



Использование двухсторонних рентгеновских пленок для регистрации изображения в данном эксперименте несколько ухудшает разрешение на топограммах, однако, в целом, дает правильное представление о реальной структуре кристалла (Рис.3.7).

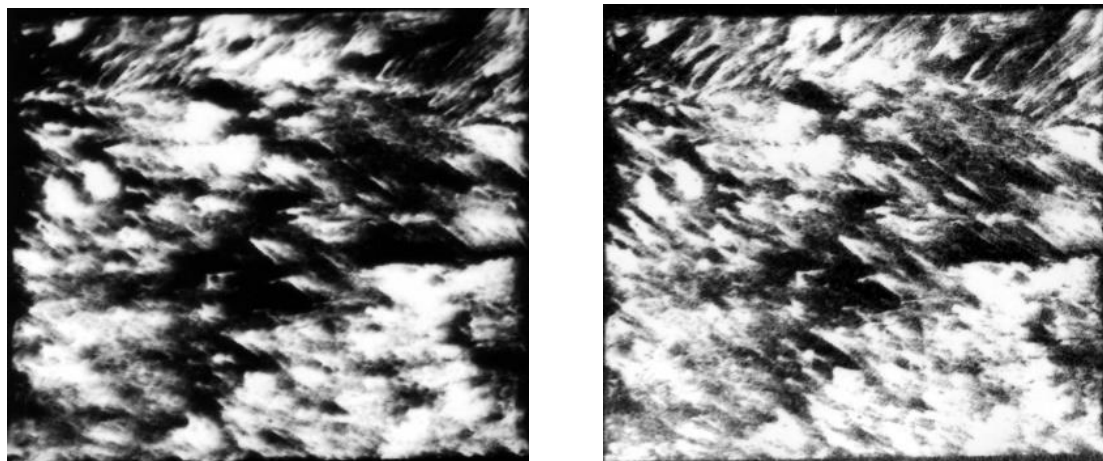


Рис.3.7.

Топограмма кристалла ВОТ62/96–1СVD. Слева, топограмма, представленная на Рис.3.6, справа та же топограмма после удаления одного слоя эмульсии двухсторонней рентгеновской плёнки

Кроме того, следует отметить значительный изгиб (радиус кривизны  $R \sim 4$  м.) ряда исследованных пластин, который обусловлен, очевидно, интенсивной неоднородной по толщине пластической деформацией плёнок. Полуширина кривой качания для изогнутых плёнок достигала  $\Delta\omega_{1/2} \sim 255''$ , а плотность дислокаций превышала  $10^6 \text{ см}^{-2}$  (образец ВОТ64/21–2СVD).

Дифрактометрические и топографические данные для образца ВОТ 64/21–2 СVD.

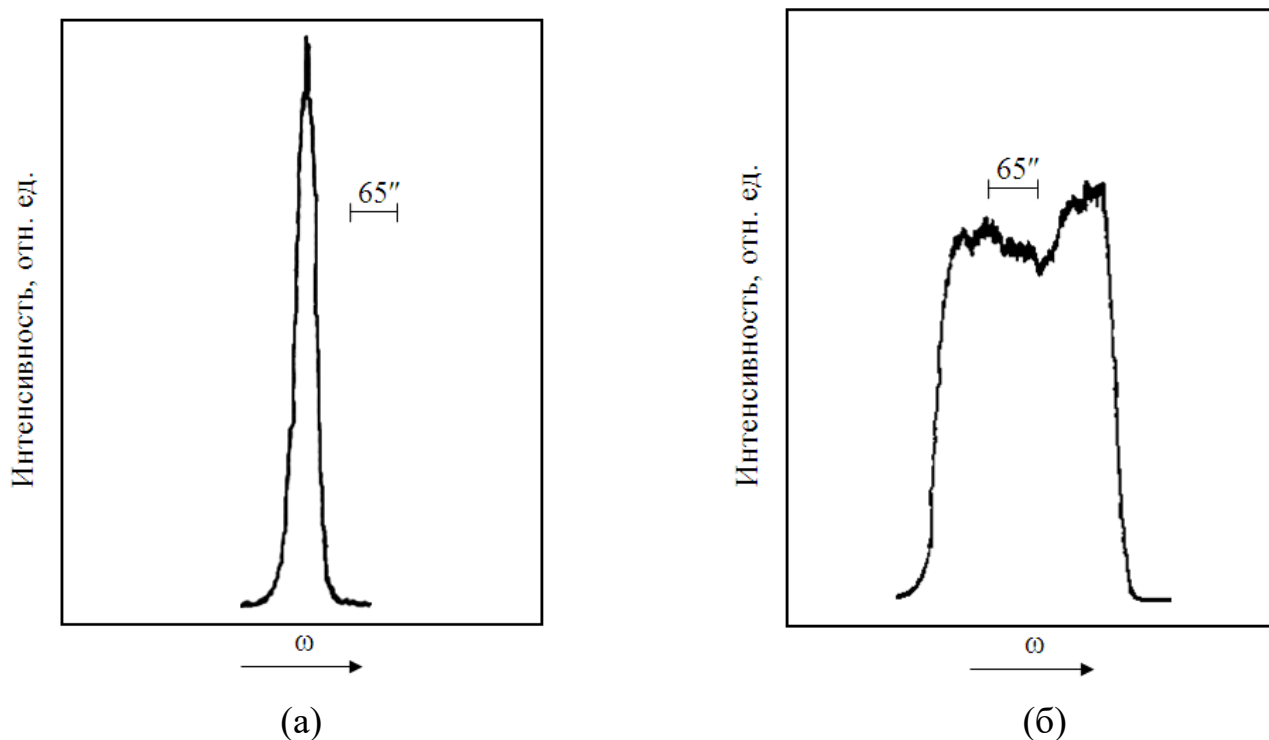


Рис.3.8.

Кривые качания для образца VOT 64/21-2 CVD, отражение 113,  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение,  $\text{Ge}_{511}$  монохроматор (фактор асимметрии  $b \sim 0,01$ ),  $\omega_B$  геометрия дифракции (угол падения излучения на образец  $\omega_B = 11,5^\circ$ ). а) – полуширина  $\Delta\omega_{1/2} = 29,4''$  (размер щелей Г – 0,5 мм, В – 0,25 мм); б) – полуширина  $\Delta\omega_{1/2} = 255''$  (топографический режим с полным омыванием образца пучком, размер щелей Г – 6 мм, В – 4 мм); Уширение кривой качания с увеличением размера облучаемой области, очевидно, связано с изгибом образца

На Рис.3.9 показана двухкристальная топограмма образца VOT64/21–2CVD. Топограмма получена с низким разрешением. Рабочая точка расположена вблизи дальнего склона кривой качания. При использовании широкого пучка, который полностью обтекает образец, в отражающее положение выходит узкая область кристалла, которая показана стрелкой. Это, предположительно, свидетельствует об изгибе образца.

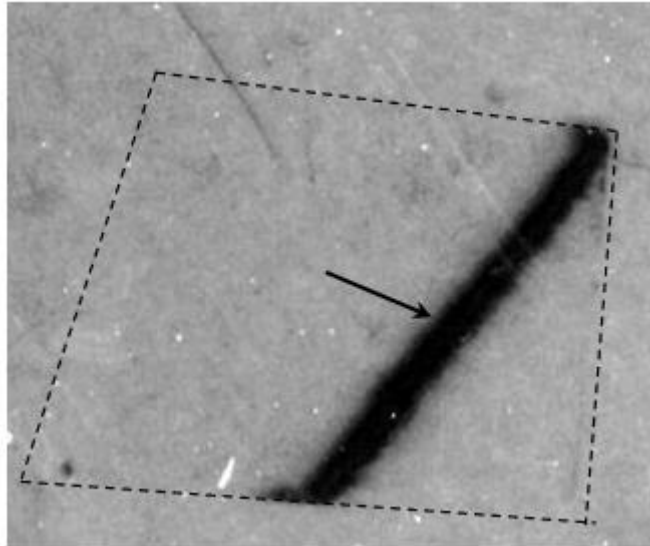


Рис.3.9.

Топограмма образца (CVD плёнки) VOT64/21–2CVD, отделённая от HPHT подложки, снятая с низким разрешением с использованием широкого пучка.

Пунктиром показана форма образца. В отражении участвует узкая область образца (черная стрелка) из-за значительного изгиба образца. Радиус кривизны по данным дифрактометрических измерений с двойной щелью составляет  $R =$

$$4,1 \text{ м}$$

На Рис.3.10 приведена серия топограмм, полученных в различных точках кривой качания от гомоэпитаксиальных структур алмаза с шагом  $0,04^\circ$  [37]. Эти данные так же свидетельствуют об изгибе образца.

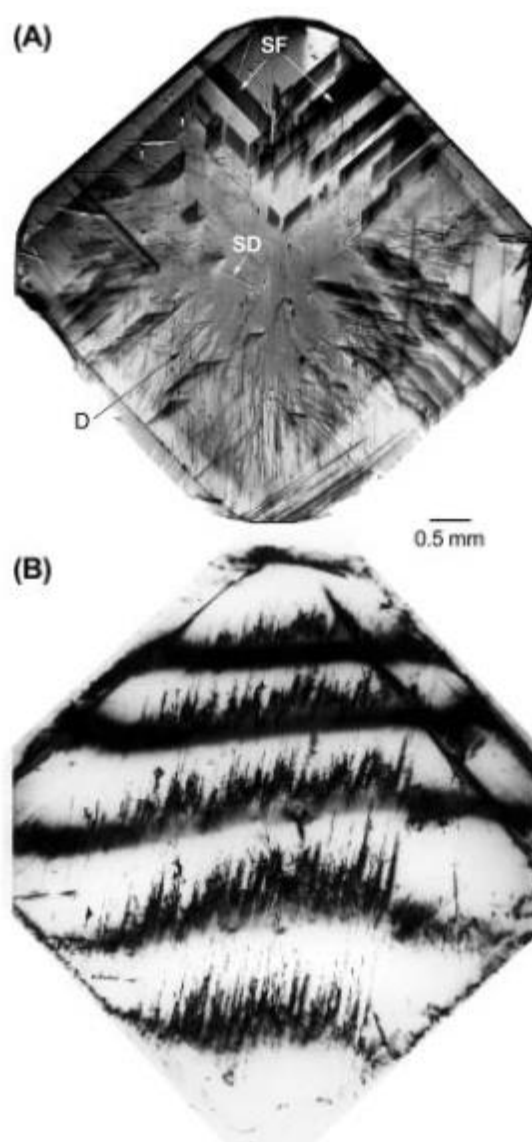


Рис.3.10.

Рентгеновская топограмма на прохождение по Лангу от алмазной подложки (А). Выявляются дислокации, дефекты упаковки и поверхностные повреждения. После выращивания гомоэпитаксиальной пленки методом CVD структура оказалась сильнонапряженной, как видно из (В). Высокая плотность дефектов маскирует нижерасположенную структуру подложки. Серия топограмм (В), полученных с шагом  $0,04^\circ$  (аналогичных представленных нами на Рис.3.9) свидетельствуют о значительном изгибе данной структуры

В более совершенных CVD плёнках, отделённых от НРНТ подложки, макродеформация (изгиб) отсутствовала, и кривые качания значительно сужались. В наиболее качественном образце Е6 (категория detectorgrade, производство компании ElementSix), из исследованных нами, полуширина кривой качания в  $\omega_B$  геометрии дифракции составила  $\Delta\omega_{1/2} = 4,9''$  (при размере пятна  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ ) с незначительным уширением до  $\Delta\omega_{1/2} \sim 7''$  при переходе к топографическому режиму. Такое значение полуширины близко к значениям полуширины для НРНТ кристаллов в данной схеме эксперимента [1].

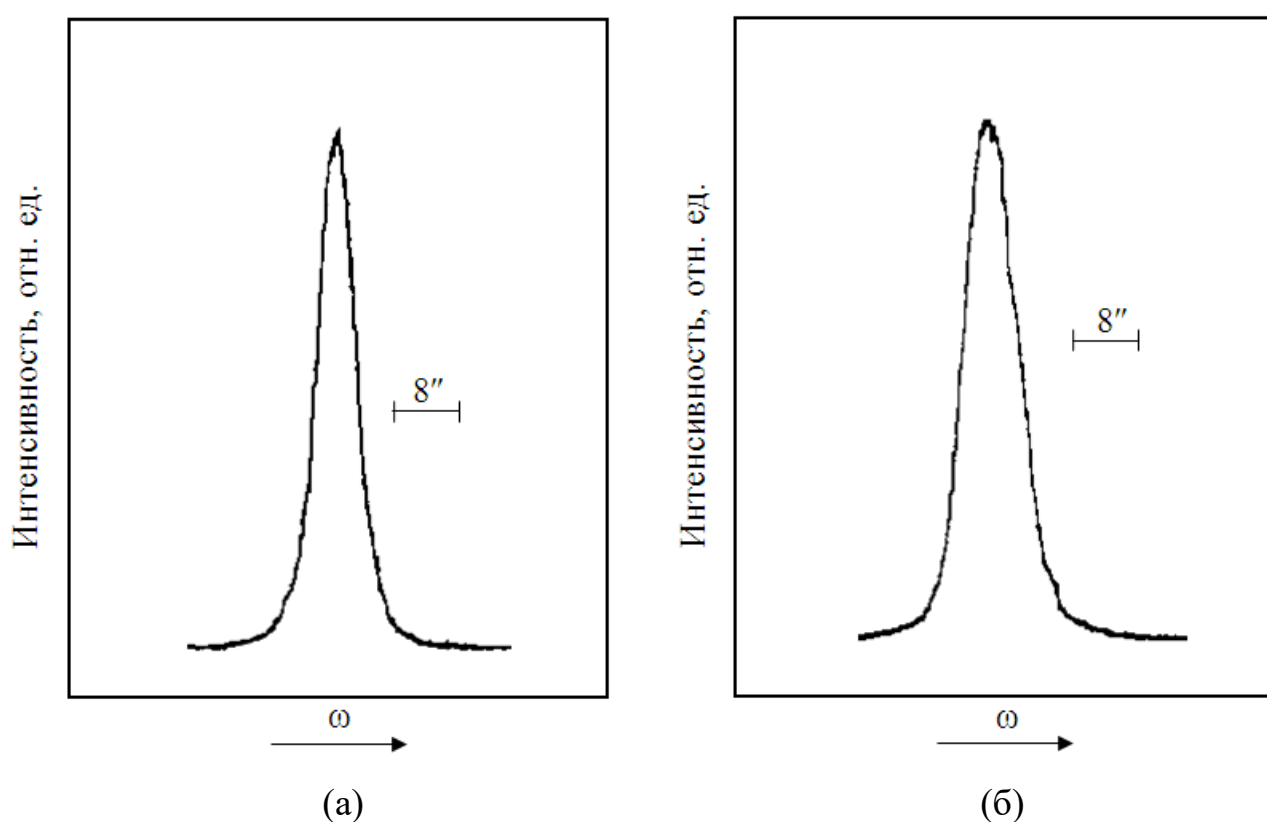


Рис.3.11.

Кривые качания для образца Е6, отражение 113,  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение,  $\text{Ge}_{511}$  монохроматор (фактор асимметрии  $b \sim 0,01$ ),  $\omega_B$  геометрия дифракции (угол падения излучения на образец  $\omega_B = 18,5^\circ$ ), размер щелей: (а) – Г – 1 мм, В – 1 мм; (б) – топографический режим с полным омытием образца пучком

На двухкристальных плосковолновых топограммах выявляются лишь дислокации с плотностью  $N_D < 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$  (Рис.3.12).

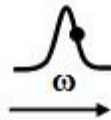
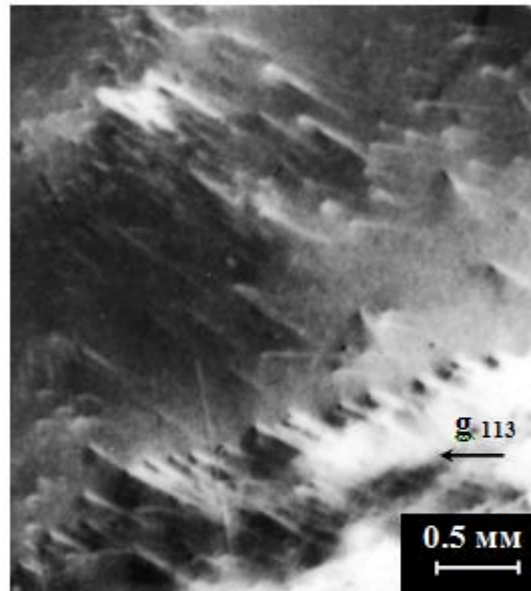


Рис.3.12.

Двухкристальная рентгеновская топограмма алмазной CVD пластины хорошего качества (образец Е6) с изображением дислокаций. Ориентация пластины (001),  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113,  $\omega_B$  геометрия дифракции. Показана проекция вектора дифракции на плоскость топограммы

### Выводы по Главе 3

Особенности реальной структуры и изменение периода кристаллических решеток в эпитаксиальных структурах алмаза с природным изотопическим составом исследованы неразрушающими методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии.

В эпитаксиальных структурах алмаза с природным изотопным составом по результатам проведенных измерений [1] несоответствие периодов кристаллических решеток составило  $\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$ . Такое 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 и существенно повышается плотность дислокаций в эпитаксиальных пленках.

## ГЛАВА 4. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

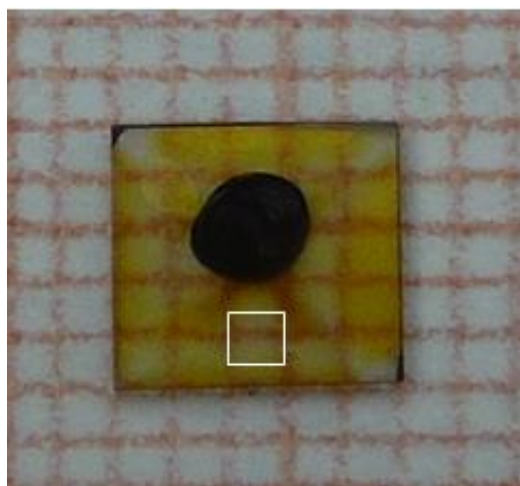
В пленках алмаза с модифицированным изотопическим составом, обогащенных по изотопу  $^{13}\text{C}$  (99,96%), выращенных с использованием подложек алмаза Ib, обнаружено, что период кристаллической решетки существенно уменьшился  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$ . В целом, полученные результаты согласуются с результатами прецизионных измерений периода решетки в изотопически модифицированных кристаллах алмаза группы Pa 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.

Для повышения структурного совершенства эпитаксиальных слоев необходимо использовать «безазотные» подложки алмаза группы Pa. При использовании таких подложек повысится точность дифрактометрических исследований степени влияния изотопного состава на период кристаллической решетки и реальную структуру кристаллов алмаза.

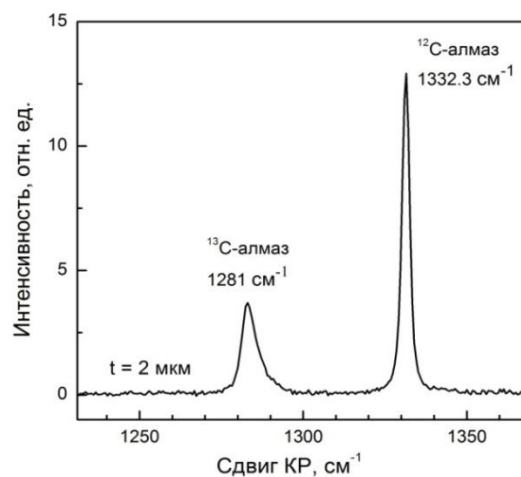
### 4.1 Образцы алмаза с модифицированным изотопическим составом

Исследована гомоэпитаксиальная структура алмаза  $^{13}\text{C}/^{nat}\text{C}$ , которая состоит из подложки Ib алмаза природного изотопного состава и эпитаксиальной пленки  $^{13}\text{C}$ , обогащенной по изотопу  $^{13}\text{C}$  до 99,96%. Толщина пленки 2 мкм, (Рис.4.1).





(a)



(б)

Рис.4.1.

Фотография образца ТШ-3 (CVD<sup>13</sup>C/НРНТ Ib) со стороны пленки (а). Ориентация (001). Боковые стороны соответствуют направлениям типа  $\langle 110 \rangle$ . Темной меткой отмечена сторона подложки. Белый квадрат показывает область дифрактометрических измерений размером  $\sim 1 \times 1$  мм<sup>2</sup>. Остальную часть кристалла закрывала свинцовая фольга. Показан спектр КР двухслойного синтетического алмаза <sup>13</sup>C/<sup>nat</sup>C со слоем обогащенного по изотопу <sup>13</sup>C алмаза, толщиной  $t = 2$  мкм на подложке из НРНТ алмаза <sup>nat</sup>C (б)

Наблюдается сдвинутая линия в спектре КР на частоте  $\omega_{13} = 1281$  см<sup>-1</sup> от пленки <sup>13</sup>C наряду с более сильной линией на частоте  $\omega_{12} = 1332,3$  см<sup>-1</sup> от подложки (Рис.4.1,б). Отношение частот  $\omega_{13}/\omega_{12} = 0,961$  равно отношению атомных масс  $(m_{12}/m_{13})^{1/2}$  изотопов углерода в согласии с простой моделью колебаний решетки.

Исследования в асимметричном отражении 113 с использованием двух геометрических схем дифракции [26] с углами падения излучения на образец  $\omega_A = \theta + \varphi$  и  $\omega_B = \theta - \varphi$ , (Рис.4.2) показали следующие результаты.

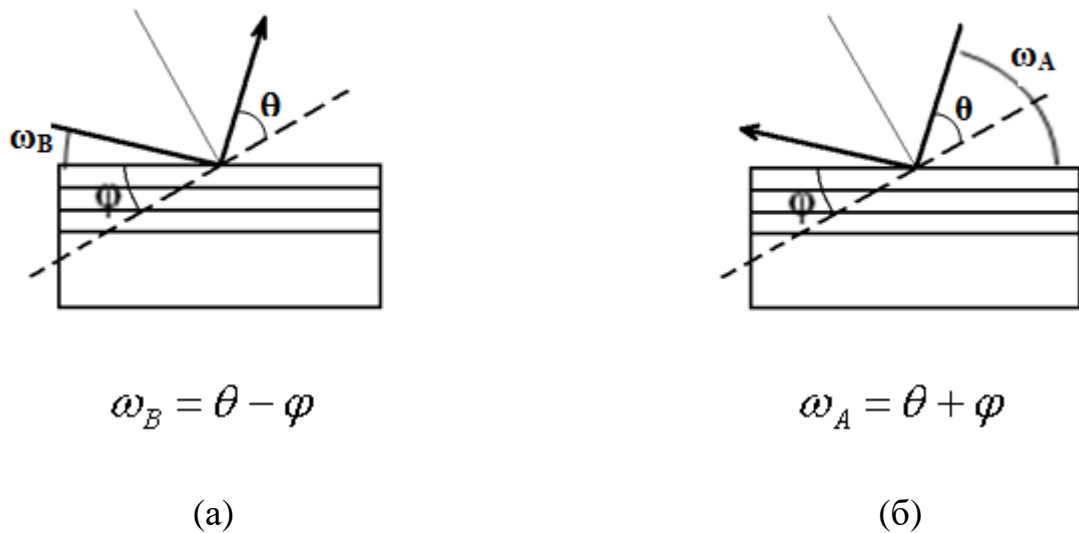


Рис.4.2.

Схемы геометрий дифракции, которые используются для определения несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки. Геометрия дифракции с углом падения излучения на образец  $\omega_B = \theta - \varphi$  (а); геометрия дифракции с углом падения излучения на образец  $\omega_A = \theta + \varphi$  (б), где  $\theta$  – угол Брэгга,  $\varphi$  – угол выхода отражающих плоскостей к поверхности образца. Фактор асимметрии отражения  $b = \sin(\theta - \varphi) / \sin(\theta + \varphi)$ , полуширины симметричного ( $\Delta\omega_{1/2}^S$ ) и асимметричного ( $\Delta\omega_{1/2}$ ) отражений связаны соотношением  $\Delta\omega_{1/2}^S = \Delta\omega_{1/2} \cdot \sqrt{b}$ . Расходимость отраженного пучка  $\omega_h$  связана с полушириной кривой отражения в симметричном случае аналогичным соотношением  $\omega_h = \Delta\omega_{1/2}^S \cdot \sqrt{b}$  [41]. Поэтому, сильно асимметричные отражения от кристаллов-монокроматоров используются для получения почти плоской

ВОЛНЫ

Для исследований в асимметричном отражении 113 от алмазного образца угол Брэгга  $\theta \sim 46,0^\circ$ , угол выхода отражающей плоскости к поверхности образца  $\varphi = 25,24^\circ$ , фактор асимметрии отражения равен  $b = 0,36$  для  $\omega_B$  схемы дифракции и  $b = 2,8$  для  $\omega_A$  схемы дифракции. Так, при исследовании высокосовершенных образцов полуширина кривой качания в  $\omega_B$  геометрии должна быть больше

полуширины симметричного отражения (из-за дифракционных эффектов), а в  $\omega_A$  геометрии – меньше.

Кривые дифракционного отражения, полученные в отражении 113 с полным омытием образца пучком, содержали два доминирующих пика. Пики сформировались отражениями от подложки и пленки и при этом были уширены. Определенный вклад в уширение кривых качания при измерениях в широком пучке вносит изгиб образца, обусловленный различием периодов кристаллических решеток подложки и пленки, однако при малых толщинах пленок он незначителен.

Также выявились дополнительные пики. Их появление связано с отражением от различных секторов роста в подложке, слегка отличающейся по составу, периоду решетки и взаимной ориентации.

При ограничении области отражения на образце (белый квадрат на Рис.4.1,а) значительно улучшились параметры кривых дифракционного отражения. Полуширины кривых качания подложки и пленки для  $\omega_A$  геометрии дифракции составили  $\Delta\omega_{A1/2}^S \sim 2,9''$  и  $\Delta\omega_{A1/2}^L \sim 4,0''$ , соответственно (Рис.4.3).

Полуширины кривых качания подложки и пленки для  $\omega_B$  геометрии дифракции составили  $\Delta\omega_{B1/2}^S \sim 5,3''$  и  $\Delta\omega_{B1/2}^L \sim 10,6''$ , соответственно (Рис.4.3). Поскольку период кристаллической решетки  $^{13}\text{C}$  алмаза меньше [2] отражение от пленки расположено со стороны больших углов и характеризуется большим значением полуширины кривой качания. Появление дополнительных пиков и изменение формы кривых дифракционного отражения объясняется неоднородностью подложек Ib алмаза [1].

Угловые расстояния между пиками отражения от подложки и пленки, которые получены в двух геометриях дифракции, составляют  $\Delta\omega_A = 12,3''$  и  $\Delta\omega_B = 38,4''$ . Полусумма этих расстояний дает изменение угла Брэгга [26] из-за несоответствия параметров решетки  $(\Delta\omega_A + \Delta\omega_B)/2 = \Delta\theta \sim 25,4''$ , а полуразность дает взаимную разориентацию отражающих плоскостей подложки и пленки [26]  $(\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)/2 = \Delta\phi \sim 13,1''$ .

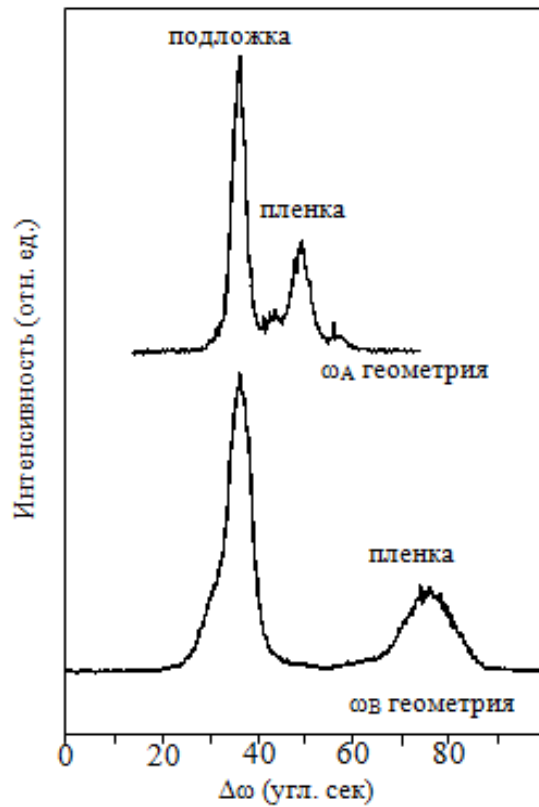


Рис.4.3.

Кривые дифракционного отражения, полученные от двух геометрий дифракции в области образца ТШ-3, которая отмечена белым квадратом на Рис.4.1,а.  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение. Отражение 113

Так, для относительного изменения межплоскостного расстояния (113) получаем  $(\Delta d/d)_{113} = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \sim -1,19 \cdot 10^{-4}$ . Используя известное соотношение [26]:

$$\Delta d/d = (\Delta d/d)_{\perp} \cdot \cos^2\varphi, \quad (4.1)$$

где  $(\Delta d/d)_{\perp}$  – изменение межплоскостных расстояний перпендикулярно поверхности пленки. Подставляя значения получим, что  $(\Delta d/d)_{\perp} \sim -1,45 \cdot 10^{-4}$ .

Изменение релаксированного периода решетки для структур, которые имеют чисто упругий характер деформации (Рис.4.4) равно:

$$(\Delta a/a)_{\text{relax}} = \gamma \cdot (\Delta d/d)_{\perp}, \quad (4.2)$$

где  $\gamma$  – корректировочный фактор [25]. Для ориентации подложки (001) корректировочный фактор равен:

$$\gamma_{001} = C_{11}/(C_{11} + 2C_{12}), \quad (4.3)$$

где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  – упругие постоянные. Значения упругих постоянных для алмаза  $^{13}\text{C}$  [42] используются для нахождения корректировочного фактора, который равен  $\gamma_{001} \sim 0,81$  для ориентации подложки (001). И для несоответствия периодов кристаллических решеток получаем  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim -1,2 \cdot 10^{-4}$ .

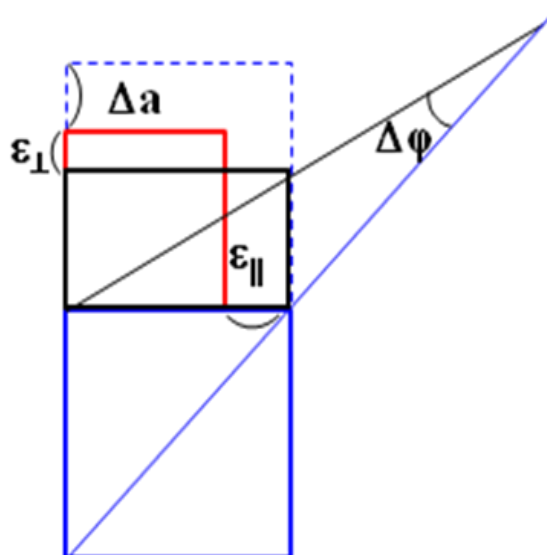


Рис.4.4.

Тетрагональные искажения кристаллической решетки пленки (черный прямоугольник), релаксированный период решетки пленки (красный квадрат), восстанавливаемый из измерений деформаций. Показана взаимная разориентация  $\Delta\phi$  идентичных плоскостей в подложке (синий квадрат) и пленке. Предполагается, что толщина пленки много меньше толщины подложки

При использовании симметричного отражения 004 с углом Брэгга  $\theta \sim 59,75^\circ$ , значительно отличающимся от брэгговского угла отражения от монохроматора, можно определить  $(\Delta d/d)_\perp$  из одного измерения. Однако, пики отражения от подложки и пленки разделяются хуже, чем в отражении 113, что связано с дисперсионным уширением кривых дифракционного отражения (Рис.4.5).

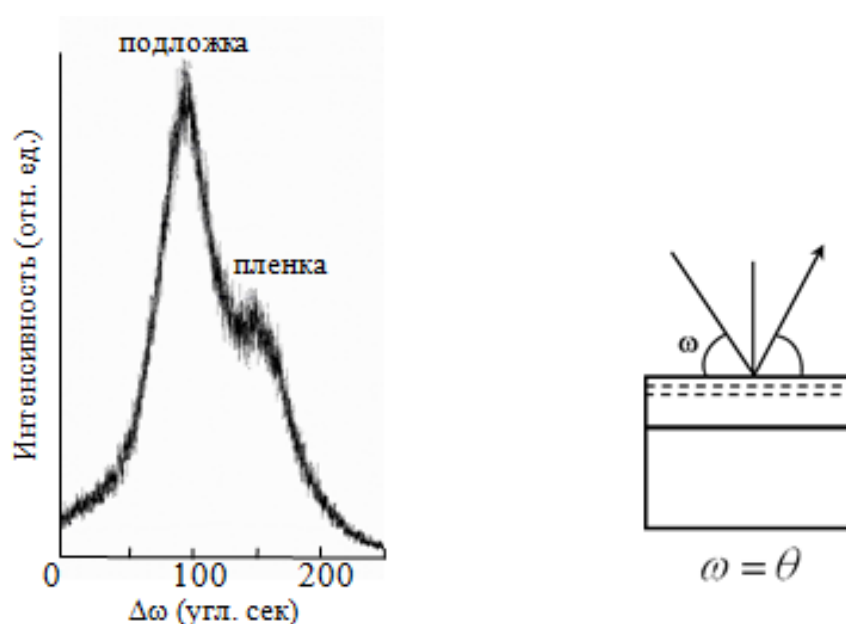


Рис.4.5.

Кривая дифракционного отражения образца ТШ-3 в области, отмеченной белым квадратом на Рис.4.1,а. Симметричное отражение 004 (справа). Угловое расстояние между пиками  $\Delta\omega \sim 50''$

По результатам этих измерений относительное изменение межплоскостных расстояний перпендикулярно поверхности пленки составляет  $(\Delta d/d)_\perp = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \sim -1,4 \cdot 10^{-4}$ . Изменение периода решетки в состоянии релаксации равно  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} = \gamma \cdot (\Delta d/d)_\perp \sim -1,14 \cdot 10^{-4}$ . Это практически, совпадает

с результатами, которые получены с использованием асимметричного отражения 113.

Таким образом, при использовании симметричного и 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  $^{13}\text{C}$  CVD – пленки. Полученные результаты несколько отличаются от результатов, полученных в [2], при исследовании НРНТ кристаллов IIa алмаза с модифицированным изотопическим составом и низким содержанием азота,  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ .

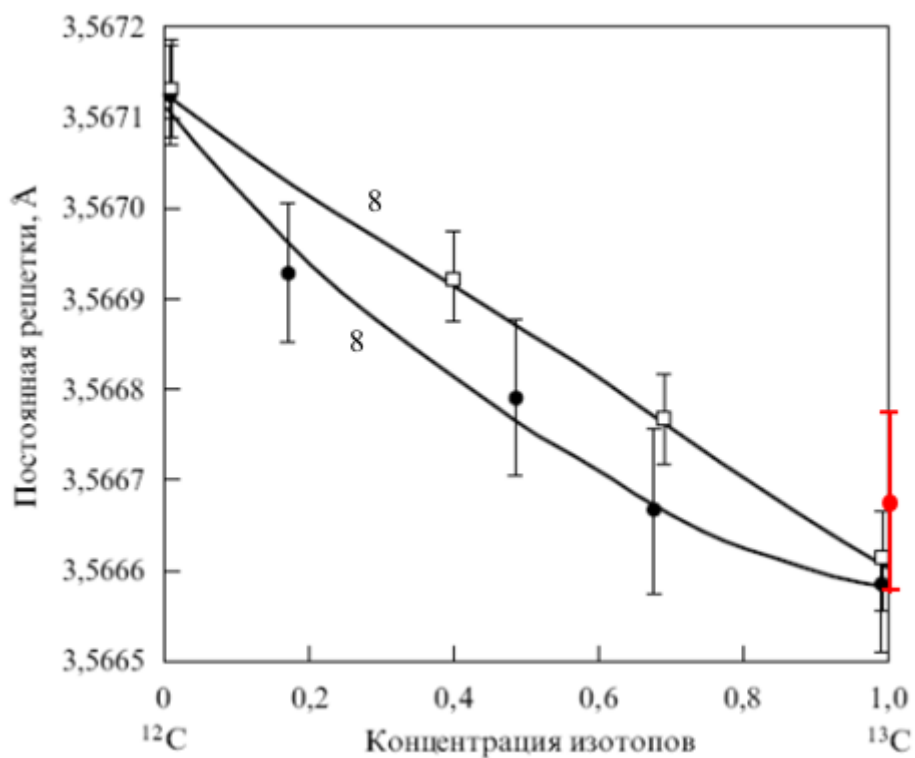


Рис.4.6.

Белыми и черными точками отмечены результаты, приведенные в [2], красной точкой отмечены результаты измерений, проведенных в настоящей работе

Одной из причин полученного расхождения является высокая неоднородность и относительно низкое структурное совершенство подложек из Ib алмаза [1], что значительно снижает точность измерений. Кроме того, на результаты измерений могут повлиять релаксационные процессы в пленке, приводящие к нарушению когерентного роста пленки и сопровождающиеся образованием дислокаций несоответствия (ДН) на интерфейсе пленка-подложка [25, 31].

#### Выводы по Главе 4

В пленках алмаза с модифицированным изотопическим составом, обогащенных по изотопу  $^{13}\text{C}$  (99,96%), выращенных с использованием подложек алмаза Ib, обнаружено, что период кристаллической решетки существенно уменьшился  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$ . В целом, полученные результаты согласуются с результатами прецизионных измерений периода решетки в изотопически модифицированных кристаллах алмаза группы Ia с низким содержанием азота,  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Обнаруженное различие связано, главным образом, с неоднородностью подложек Ib алмаза, что существенно затрудняет проведение прецизионных измерений и снижает их точность.

Использование «безазотных» подложек алмаза группы Ia позволит повысить структурное совершенство эпитаксиальных слоев и обеспечит как повышение точности дифрактометрических исследований влияния изотопного состава на период кристаллической решетки, так и реальную структуру кристаллов алмаза.

Полученные результаты могут быть полезны при оптимизации технологии осаждения многослойных структур алмаза – сверхрешеток  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  [43, 44] с интересными эффектами перераспределения экситонов в таких слоях.



## ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ГЕРМАНИЯ И АЛМАЗА

Установлено, что особенности при распределении дислокаций в эпитаксиальных структурах германия и, частично, алмаза находятся в соответствии с распределением упругих напряжений в двухслойных структурах. Появление остаточного изгиба подложек и пленок за счет неоднородной по толщине пластической деформации при движении дислокаций в знакопеременном поле упругих напряжений объясняется экспериментами на эпитаксиальных структурах германия. Обнаружено существенное различие релаксационных процессов в CVD-пленках алмаза и его кристаллографического аналога германия. Рассмотрены возможные причины появления остаточного изгиба CVD-пленок алмаза, отделенных от подложки.

### 5.1 Особенности релаксации упругих напряжений в эпитаксиальных структурах и расчет критических толщин псевдоморфных пленок алмаза

Согласно модели, предложенной в работе [31], дислокационный сегмент в эпитаксиальной пленке может перемещаться под действием упругих напряжений с образованием дислокации несоответствия. Критическая толщина пленки  $t_c$ , при которой начинается образование дислокаций несоответствия, находится из условия равенства работы внутренних напряжений при скольжении дислокации и энергии образовавшегося отрезка дислокации несоответствия.

В системе координат с осью  $z$ , параллельной линии пересечения плоскости скольжения  $A$  дислокации с поверхностью эпитаксиальной структуры (Рис.5.1), при перемещении дислокационного сегмента в пленке ( $i$ ,  $h$ ) вдоль оси  $z$  на расстояние  $\Delta z$  образуется отрезок дислокации несоответствия длиной  $\sim \Delta z$ . При этом работа внутренних напряжений,  $\Delta E_{\text{пл.}}^{(i,k)}$  совершаемая за счет уменьшения

энергии упругой деформации эпитаксиальной структуры, определяется выражением:

$$\Delta E_{nl}^{(i,k)} = \int_{\Delta A} \tau(x) b \Delta A \cong \Delta z b \cos \lambda \int_{h-t} \sigma_{nl}(x) dx, \quad (5.1)$$

где  $\tau$  – скалывающее напряжение в направлении скольжения,  $\Delta A$  – элемент плоскости скольжения, пройденный дислокацией в эпитаксиальной пленке (заштрихованная область на Рис.5.1),  $\sigma_{nl}$  – распределение напряжений в пленке,  $h$  – толщина эпитаксиальной структуры,  $t$  – толщина пленки,  $b$  – величина вектора Бюргерса,  $\lambda$  – угол между вектором Бюргерса и осью  $y$ .

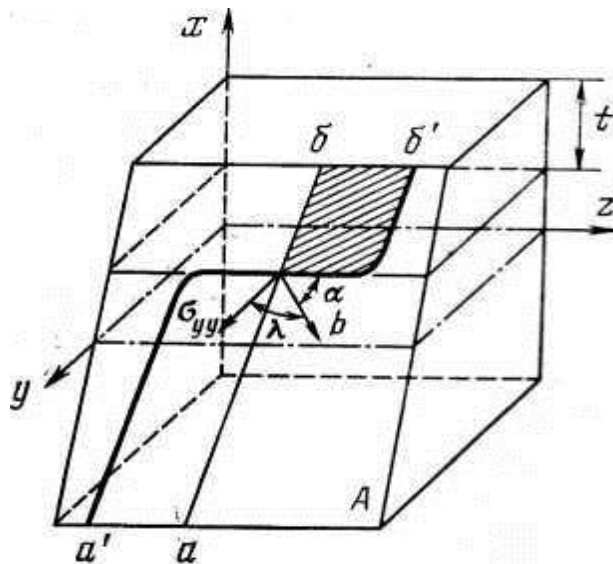


Рис.5.1.

Схематическое изображение образования дислокаций несоответствия в эпитаксиальной структуре из дислокаций, которые прорастают из подложки в эпитаксиальную пленку.  $ab$  – исходная дислокация,  $a'b'$  – конфигурация дислокации после скольжения дислокационных сегментов в пленке и в подложке с образовавшимся в границе раздела отрезком дислокации несоответствия.  $A$  – плоскость скольжения

Полученное, с учетом напряжений в пленке приравниваем к энергии образовавшегося в  $i$  отрезка дислокации несоответствия:

$$\Delta E_{дн}^i = \Delta z \frac{Gb^2(1-\nu \cdot \cos^2 \alpha)}{4\pi(1+\nu)} \ln\left(\frac{\beta R}{b}\right), \quad (5.2)$$

где  $\alpha$  – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации несоответствия,  $\beta$  – параметр ядра дислокации,  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $R$  – кратчайшее расстояние от дислокации несоответствия до свободной поверхности;  $R = t$  при  $t \leq c$ ,  $R = c$  при  $t > c$ , где  $t$  и  $c$  – толщины пленки и подложки соответственно.

В итоге, в [45] получено уравнение, связывающее критические параметры образования дислокаций несоответствия:

$$\frac{tc(t^2 - tc + c^2)}{(t+c)^3} = \frac{b(1-\nu \cdot \cos^2 \alpha)}{8\pi(1+\nu)f \cdot \cos \lambda} \ln\left(\frac{\beta R}{b}\right). \quad (5.3)$$

При  $t \ll c$  полученное уравнение переходит в уравнение Мэтьюза [31]. Решая уравнение (5.3) относительно  $t$ , получаем зависимость критической толщины пленки для образования дислокации несоответствия от величины несоответствия:

$$f = \frac{b(1-\nu \cdot \cos^2 \alpha)}{8\pi(1+\nu)t \cdot \cos \lambda} \ln\left(\frac{\beta t}{b}\right), \quad (5.4)$$

где  $f = \Delta a/a$  – величина несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки, взятая по модулю,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\alpha$  – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации несоответствия,  $\beta$  – параметр

ядра дислокации,  $t$  – критическая толщина пленки, находящейся в псевдоморфном состоянии,  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $\lambda$  – угол между вектором Бюргерса и лежащей в плоскости границы раздела нормалью к линии дислокации несоответствия (Рис.5.1).

Уравнение Мэтьюза позволяет оценить критические толщины псевдоморфных пленок, при которых процесс релаксации и образования дислокаций несоответствия становится энергетически выгодным. Однако на практике, как правило, наблюдается задержка релаксационных процессов, обусловленная кинетикой образования и скольжения дислокаций (Рис.5.2).

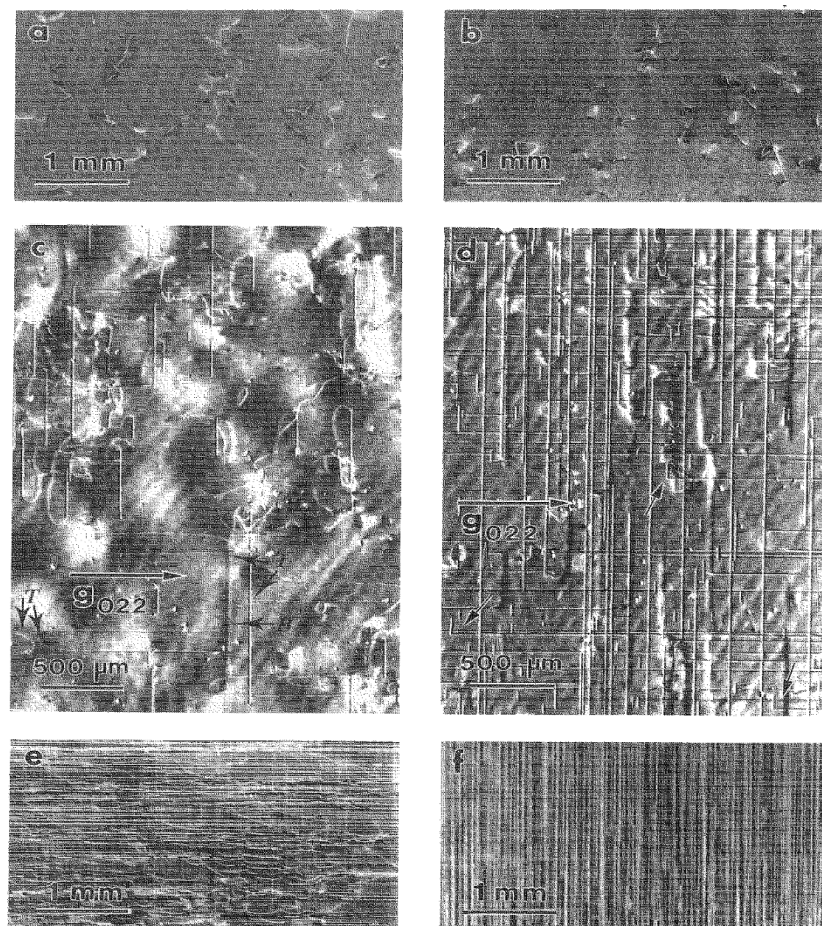


Рис.5.2.

Релаксация упругих напряжений в эпитаксиальной гетеросистеме GaAs/Ge (001). Рентгеновские топограммы на прохождение в отражении 022: а – подложка Ge; б – толщина пленки GaAs 0,9 мкм; с – 1,2 мкм; д – 2,0 мкм; е – 3,0 мкм; ф – 4,0 мкм

В частности, для гетеросистемы GaAs/Ge (001) имеем следующие результаты [46]: период кристаллической решетки германия  $a_{\text{Ge}} = 5,6576 \text{ \AA}$ , период кристаллической решетки арсенида галлия  $a_{\text{GaAs}} = 5,6533 \text{ \AA}$ , несоответствие периодов  $f = \Delta a/a \sim 7,6 \cdot 10^{-4}$ . Расчётное по уравнению Мэтьюза значение критической толщины псевдоморфной пленки составляет  $t_c \sim 0,3 \text{ мкм}$ , Экспериментально определенное значение толщины пленки, при которой наблюдается появление дислокаций несоответствия, составляет  $t_c \sim 1,2 \text{ мкм}$ , что в четыре раза превышает расчетное значение. Наблюдаемое расхождение обусловлено кинетикой зарождения и движения дислокаций.

Воспользуемся уравнением Мэтьюза (5.4) для оценки критической толщины псевдоморфных пленок алмаза.

Период кристаллической решётки гомоэпитаксиальной структуры алмаза составляет  $a = 3,5671 \text{ \AA}$  [2]. Вектора Бюргерса  $60^\circ$  – градусных ДН, взятый по модулю  $b = \sim 2,5 \text{ \AA}$ . Предполагается, что в эпитаксиальных структурах алмаза по аналогии со структурами германия, кристаллографического аналога алмаза, релаксация сопровождается образованием  $60^\circ$  – градусных ДН с вектором Бюргерса  $b = a/2[110]$  [47]. Коэффициент Пуассона  $\nu = 0,1$ . Для ориентации пластины (001)  $\cos \lambda = 0,5$ .  $\cos \alpha = \cos 60^\circ = 0,5$ . Параметр ядра дислокации  $\beta = 4$  [48].

На Рис.5.3 представлены зависимости критической толщины псевдоморфной пленки  $t_c$  от величины несоответствия  $f$  для эпитаксиальных структур алмаза, которые получены с использованием подложек различных ориентации. Показано, что критические толщины возрастают в последовательности ориентаций (110), (100), (111).

Критическая толщина при относительном изменении периода кристаллической решетки  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ , которое определено в [2] для, практически, чистого алмаза  $^{13}\text{C}$ , составляет  $t_c \sim 1,1 \text{ мкм}$  (пунктир на Рис.5.3). Поскольку исследуемая пленка имеет толщину  $2 \text{ мкм}$ , которая почти в два раза превышает критическое значение, то возможна интенсификация

релаксационных процессов, которое связано с ростом толщины напряженных пленок [46].

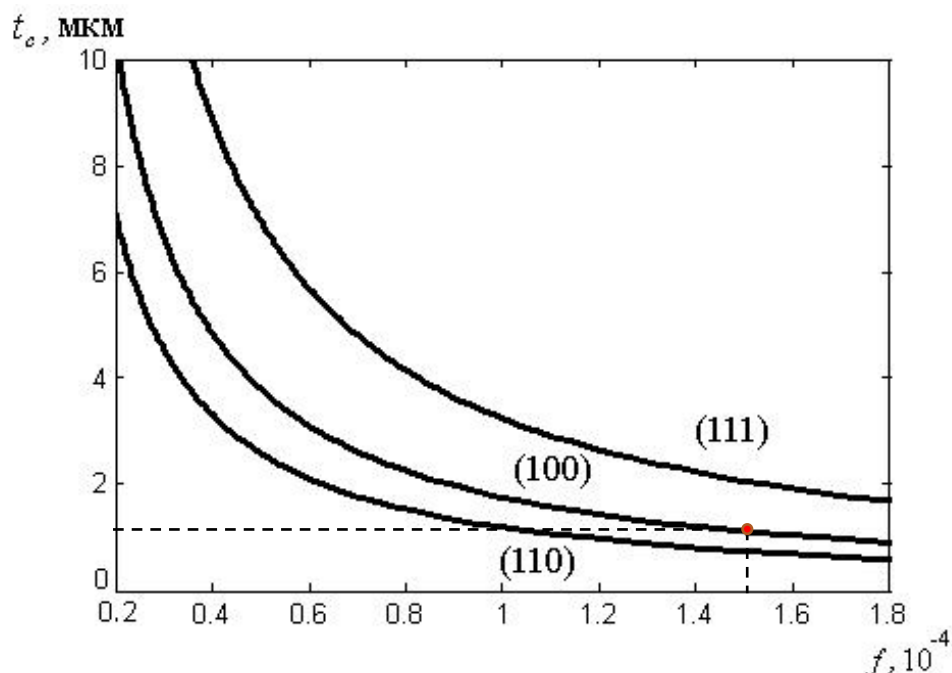


Рис.5.3.

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

Однако при рентгенотопографических исследованиях на просвет методом Ланга (Рис.5.4) ДН в этой структуре не выявлены, что согласуется с близостью результатов определения величины несоответствия с использованием симметричного и асимметричных отражений. Отсутствие ДН свидетельствует о задержке релаксационных процессов, а также о том, что пленка находится в метастабильном псевдоморфном состоянии. Задержка релаксационных процессов, как отмечено выше, обусловлена кинетикой образования и скольжения дислокаций [31, 46]. На рентгеновской топограмме выявляются лишь особенности распределения структурных дефектов, главным образом, дислокаций, в различных секторах роста монокристаллической подложки,

которые свидетельствуют о высокой степени неоднородности подложек из Ib алмаза. Следовательно, использованная в работе схема расчета величины несоответствия периодов решеток подложки и пленки – справедлива и не требует учета влияния пластической деформации пленки. Кроме того, следует отметить, что выявляемые на топограмме структурные неоднородности в области проведения дифрактометрических измерений (показана пунктиром), очевидно, являются причиной появления дополнительных слабо выраженных пиков на кривой качания (Рис.4.3).

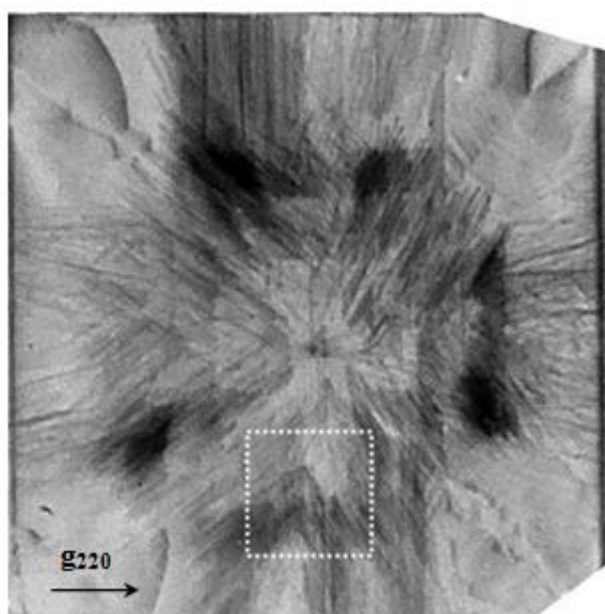


Рис. 5.4.

Рентгеновская топограмма образца ТШ-3, метод Ланга,  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 220. Размер образца  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ . Выявляются особенности распределения структурных дефектов в различных секторах роста. Дислокации несоответствия отсутствуют. Пунктиром отмечена область размером  $\sim 1 \times 1 \text{ мм}^2$ , в которой проводились дифрактометрические измерения

Распределение упругих напряжений в эпитаксиальных структурах с чисто упругим характером деформации, по аналогии с проведённым в работе [49]

анализом температурных напряжений в изотропных пластинах, можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{xx} = 0; \sigma_{yy}(x) = \sigma_{zz}(x) = \sigma(x),$$

$$\sigma(x) = -\frac{2G(1+\nu)}{1-\nu} \left[ f(x) - \frac{1}{2h} \int_{-h}^h f(x) dx - \frac{3x}{2h^3} \int_{-h}^h f(x) x dx \right], \quad (5.5)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $2h$  – общая толщина пластины,  $f(x)$  – собственная деформация.

Эпитаксиальные структуры с чисто упругим характером деформации (в области псевдоморфизма) имеют  $f(x) = \Delta a(x)/a$  – относительное изменение периода кристаллической решётки по толщине. В частности, если напряжение обусловлены неоднородным распределением концентрации  $C(x)$  легирующей примеси по толщине структуры, то  $f(x) = \beta \cdot C(x)$ , где  $\beta$  – коэффициент деформации решётки примесью. В пластически деформированных эпитаксиальных структурах  $f(x)$  представляет собой обобщённое несоответствие, сформировавшееся в системе плёнка – подложка в результате совместного деформирующего действия примеси и прошедшей пластической деформации [3]. Предполагается, что система изотропна и находится в условиях плоского напряжённого состояния. Плоскость уз системы координат совпадает с центральной по толщине плоскостью эпитаксиальной структуры. Направление  $x$  перпендикулярно поверхности плёнки.

Под действием упругих напряжений эпитаксиальная структура изгибается, причём малые изгибы считаются сферическими с радиусом кривизны [49]:

$$R = 2h^3 / 3 \int_{-h}^h f(x) x dx. \quad (5.6)$$



При однородном распределении примеси в эпитаксиальной плёнке и подложке со скачком концентрации на границе раздела плёнка – подложка напряжения в структуре согласно уравнению (5.5) распределены следующим образом (Рис.5.5):

Напряжения в плёнке:

$$\sigma_{пл}(x) = -\sigma_{max} \left[ 1 - \frac{t}{2h} - \frac{3tx}{2h^2} \left( 1 - \frac{t}{2h} \right) \right]; \quad (5.7)$$

Напряжения в подложке:

$$\sigma_{подл}(x) = \sigma_{max} \left[ \frac{t}{2h} + \frac{3tx}{2h^2} \left( 1 - \frac{t}{2h} \right) \right], \quad (5.8)$$

где

$$\sigma_{max} = 2G(1+\nu)f / (1-\nu). \quad (5.9)$$

В такой двухслойной структуре распределение напряжений имеет следующие особенности:

- Изменяется величина и знак напряжений при переходе через границу плёнка-подложка (i) с координатой  $x_i = h - t$ ;
- Изменяется знак напряжений при переходе через плоскость нулевой деформации подложки (нейтраль m) с координатой  $x_m = -h/3 (1 - t/2h)$ , которая определяется из условия  $\sigma_{подл}(x_m) = 0$ ;
- Изменяется знак напряжений при переходе через плоскость нулевой деформации в плёнке (нейтраль n) с координатой  $x_n = 2h^2 / 3t$ , которая удовлетворяет условию  $\sigma_{пл}(x_n) = 0$ . Нейтраль в плёнке начинает появляться при толщине плёнки  $t > c/2$  (c – толщина подложки).

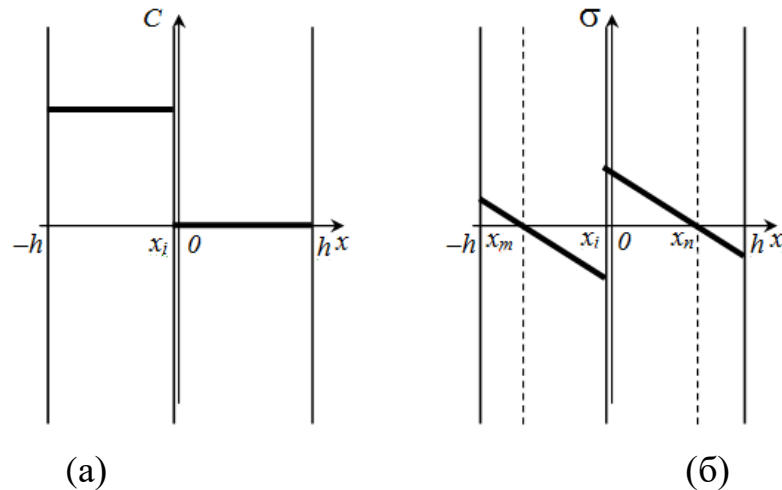


Рис.5.5.

Распределение концентрации примеси (а) и упругих напряжений (б) в двухслойной эпитаксиальной структуре. Толщины плёнки и подложки соответствуют эпитаксиальной структуре алмаза CVD/HPHT (образец A018)

Известно, что присутствие особых точек на профиле распределения упругих напряжений по толщине структуры приводит к ряду особенностей протекания пластической деформации и формирования дислокационной структуры в эпитаксиальных системах [45, 50]. Рис.5.6 иллюстрирует эволюцию дислокационной структуры в гомоэпитаксиальных структурах германия с ростом толщины плёнки.

При толщинах плёнки меньших критической [31]  $t < t_c$  наблюдаются только дислокации, наследуемые плёнкой из подложки. При  $t > t_c$  начинается процесс скольжения дислокаций в плёнке с образованием ДН. На микрофотографии скола появляются дислокационные ямки травления на границе плёнка – подложка, соответствующие выходам ДН. При превышении плёнкой второй критической толщины  $t > t_c^*$  [45, 51] наблюдаются прямолинейные дислокационные сегменты на интерфейсе и в глубине подложки. Их образование происходит преимущественно скольжением дислокаций в подложке в интервале

(i, m). На микрофотографии скола наряду с ДН наблюдаются дислокации в подложке, локализованные в окрестности нейтралей m.

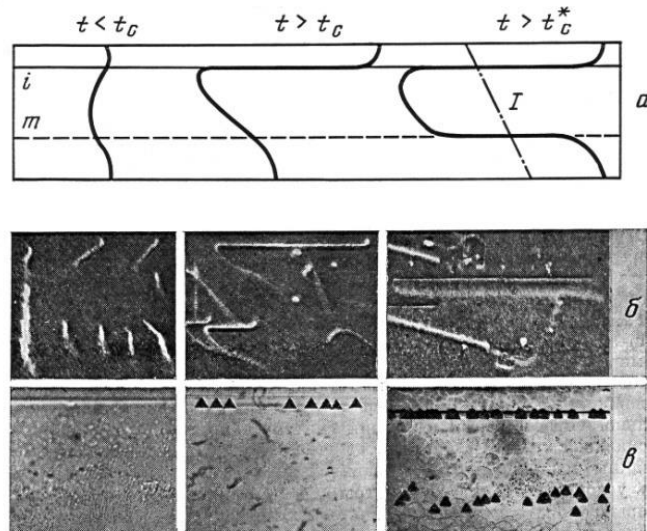


Рис.5.6.

Конфигурация дислокаций в гомоэпитаксиальных структурах Ge(B)/Ge на различных стадиях формирования дислокационной структуры (а), соответствующие рентгеновские топограммы (б) и микрофотографии сколов (в). I – след плоскости скола  $\{111\}$

При выращивании очень толстых плёнок (с толщиной, превышающей половину толщины подложки) появляется нейтраль n (область изменения знака напряжений) в плёнке (Рис.5.5). При превышении плёнкой критической толщины  $t_c^{**}$  [45] на микрофотографиях скола (Рис.5.7) дополнительно наблюдаются дислокационные ямки травления в плёнке, образованные выходами дислокационных сегментов в нейтралей n. При этом в результате перемещения нейтралей m в подложке в процессе роста толщины плёнки наблюдается формирование объёмной сетки дислокаций в подложке, выходы которых видны в нижней части (Рис.5.7,б).

Особенно наглядно появление нейтралей в плёнке проявляется в кристаллах со структурой сфалерита, где изменение знака деформации (при переходе через

нейтраль) приводит при пластической релаксации к изменению типа ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) образующихся дислокаций [52].

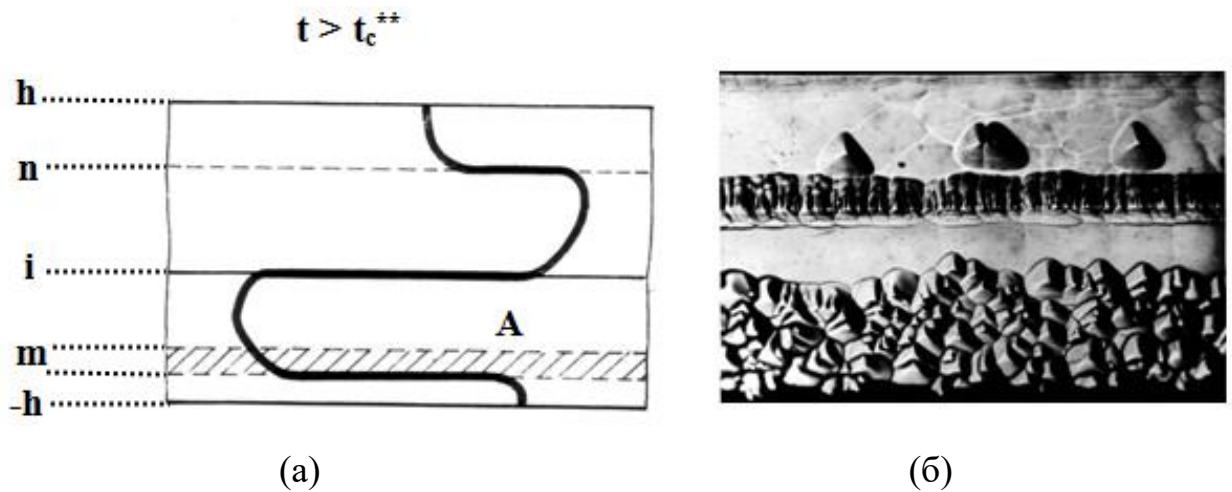


Рис.5.7.

Конфигурация дислокаций (а) и микрофотография скола (б) эпитаксиальной структуры германия при  $t > c/2$ . Заштрихована область перемещения нейтралей в подложке с ростом толщины плёнки

Таким образом, пластическая деформация, обусловленная генерацией и перемещением дислокаций в подложке и пленке на различных этапах эпитаксиального роста, частично «замораживает» состояние деформации эпитаксиальной структуры. В частности, в эпитаксиальных структурах с достаточно толстыми плёнками и интенсивной релаксацией макронапряжений наблюдается значительный остаточный (пластический) изгиб подложек после отделения (сравливания) плёнок [52].

В качестве примера рассмотрим наиболее интересный случай, когда в процессе пластической деформации в эпитаксиальной структуре формируются две сетки дислокаций: сетка дислокаций несоответствия на границе плёнка-подложка и сетка дислокаций в подложке в окрестности нейтралей системы. Такое распределение дислокаций наблюдается, в частности, в эпитаксиальной структуре Ge(B)/Ge со следующими параметрами: толщина плёнки  $t = 23$  мкм,

толщина подложки  $s = 440$  мкм, концентрация носителей заряда в плёнке составляет  $n \sim 9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Линейная плотность дислокаций несоответствия и количество дислокационных сегментов в нейтралли на единицу длины границы раздела составляет  $N_{\text{дн}} \sim 6,7 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  и  $N_{\text{д}} \sim 5,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

В соответствии со значениями ковалентных радиусов германия и бора ( $r_{\text{Ge}} = 1,22 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{B}} = 0,88 \text{ \AA}$  [53]) эпитаксиальная структура вогнута со стороны плёнки. Радиус кривизны составляет в среднем  $R \sim 13$  м, анизотропия кривизны не превышает 10%. На Рис.5.8 представлена экспериментальная зависимость кривизны эпитаксиальной структуры от её толщины  $\xi$  при послойном травливании со стороны плёнки. Остаточный изгиб подложки после травливания плёнки и сложный характер изменения кривизны подложки при дальнейшем послойном травлении свидетельствует о значительных пластических изменениях, которые произошли в первоначально однородной неизогнутой подложке. Соответствующая математическая обработка экспериментальной зависимости кривизны структуры от её толщины при послойном утонении (травливании) позволяет восстановить распределение собственной деформации  $f(x)$ , несущей информацию о пластических изменениях в подложке и плёнке [52]. Из-за неоднородного распределения дислокаций по толщине пленок аналогичные процессы должны проходить и в пленках со значительной толщиной.

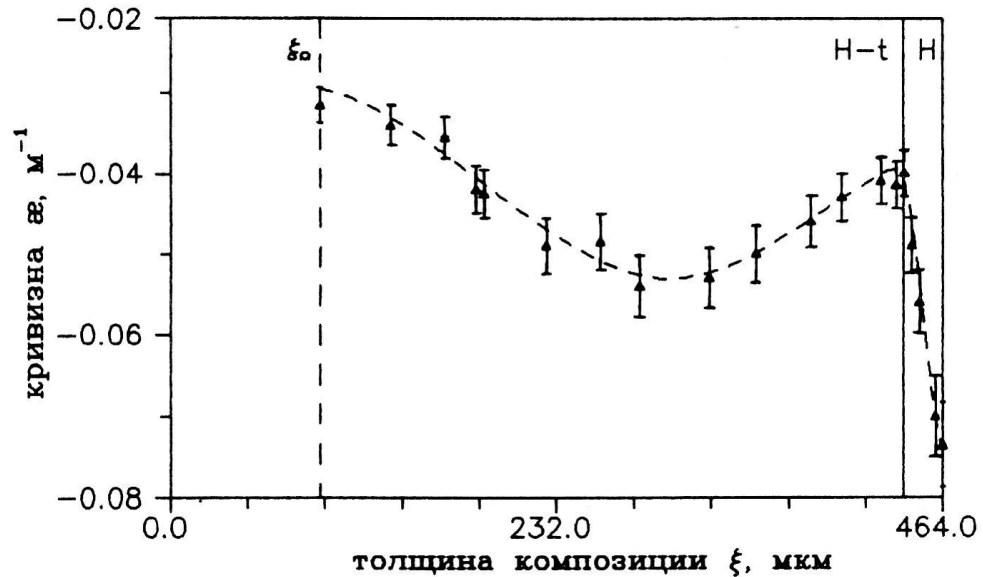


Рис.5.8.

Изменение кривизны  $R^{-1}(\xi)$  при послойном стравливании эпитаксиальной структуры Ge(B)/Ge со стороны плёнки.  $\xi_0$  – конечная толщина структуры после послойного стравливания

Результаты изучения особенностей протекания релаксационных процессов в эпитаксиальных структурах германия, являющегося кристаллографическим аналогом алмаза, можно использовать при анализе структурных особенностей и деформации гомоэпитаксиальных CVD-пленок алмаза.

На Рис.5.9 представлены топограммы поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры алмаза (образец A018, толщина пленки  $t = 620$  мкм, толщина подложки  $s = 560$  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.

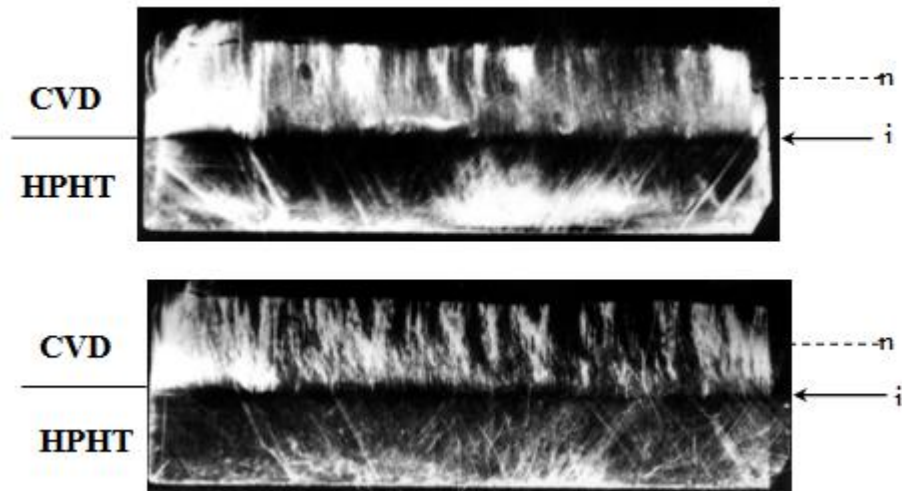


Рис.5.9.

Двухкристальные рентгеновские топограммы поперечного (110) среза гомоэпитаксиальной структуры алмаза CVD/HPHT (образец A018), полученные на противоположных склонах кривой качания.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, отражение 113. Стрелкой показана граница раздела пленка-подложка  $i$ . Пунктирами отмечено расчетное положение нейтралей  $n$  в пленке

Оценочные расчеты положения особых точек на профиле распределения упругих напряжений по толщине исследованной двухслойной структуры алмаза (образец A018), дали следующие результаты:

$X_n = 2h^2/3t = 374$  мкм – координата положения нейтралей в пленке, при пренебрежении релаксационными процессами. В этой области происходит изменение знака напряжений в пленке. Толщина пленки при этом примерно равна половине толщины подложки. В этой области должны наблюдаться особенности дислокационной структуры. В данном случае:  $c/2 = 280$  мкм. На рентгеновских топограммах (Рис.5.9), в области изменения знака напряжений в пленке (линии показаны пунктиром) действительно наблюдается слабо выраженная особенность в распределении дислокаций. При этом наблюдаемые особенности дислокационной структуры в CVD – пленках алмаза очень похожи на картину распределения дислокаций в эпитаксиальных структурах Ge(B)/Ge с толстыми плёнками (Рис.5.7).

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 эпитаксиальной структуры. После отделения пленки от подложки лазерной резкой плёнка должна остаться изогнутой выпуклой стороной к подложке. Такая ситуация наблюдалась, в частности, при исследовании образца VOT64/21-2CVD (эпитаксиальная плёнка алмаза, отделённая от подложки). При определении кривизны пластины по методике [40] с использованием двойной щели установлено, что радиус кривизны составляет  $R = 4,6$  м, последовательность выхода пучков в отражающее положение соответствует выпуклости плёнки со стороны, прилегавшей к подложке (Рис.5.10).

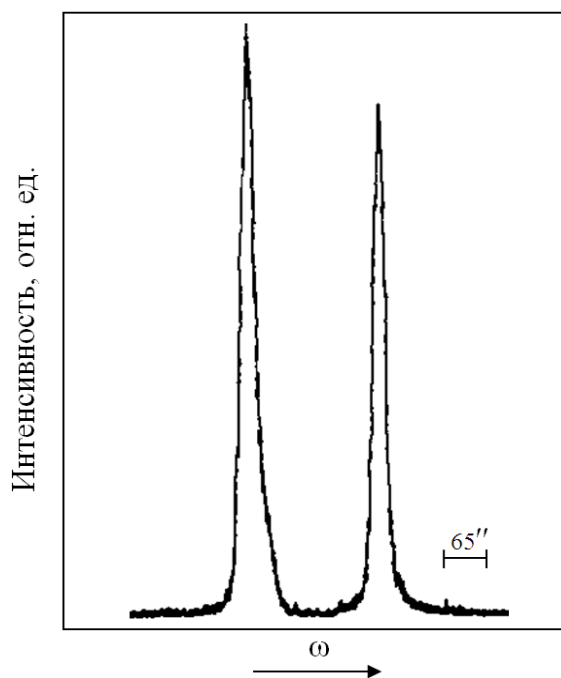


Рис.5.10.

Результаты измерения кривизны отделённой от подложки эпитаксиальной CVD плёнки алмаза (образец VOT64/21-2CVD) с использованием двойной щели ( $S_1$ ,  $S_2$ ). Расстояние между пиками соответствует радиусу кривизны  $R = 4,6$  м,



последовательность выхода пучков в отражающее положение соответствует выпуклости плёнки со стороны, прилегавшей к подложке

Формирование остаточного изгиба эпитаксиальных CVD – пленок алмаза, отделенных от подложки лазерной резкой, с радиусом кривизны до  $R \sim 1,5$  м наблюдался экспериментально в ряде работ [54, 55] (Рис.5.11). Изгиб регистрировали по изменению углового положения образца  $\omega$  при его линейном перемещении относительно падающего пучка.

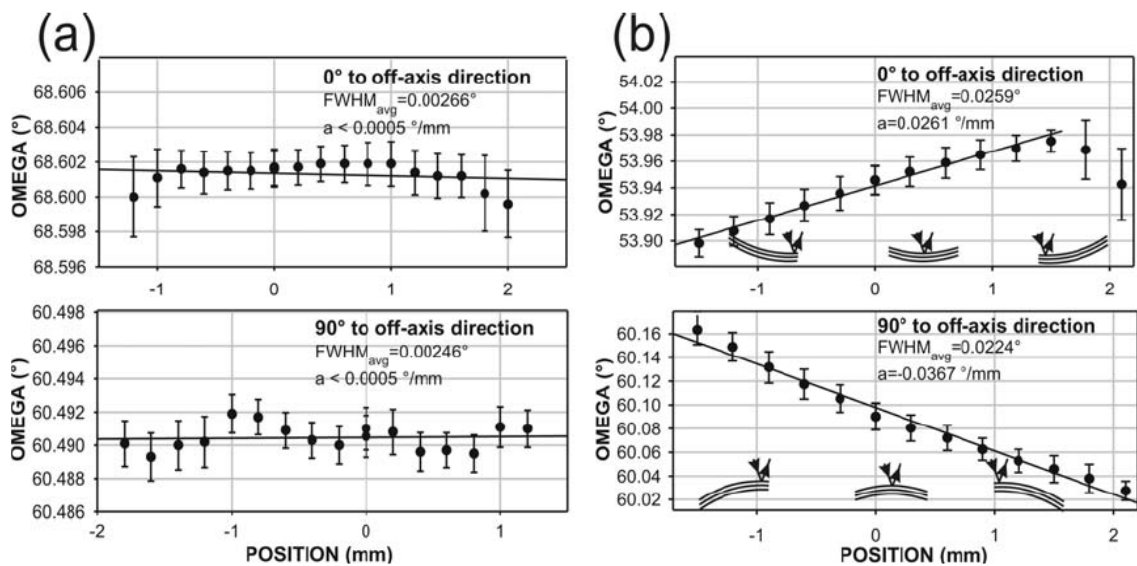


Рис.5.11.

Изменение ориентации кристаллической плоскости (004) алмаза и ширина кривых качания (соответствует размеру «усов» на экспериментальных точках) при перемещении рентгеновского пучка вдоль свободно лежащих CVD-пленок алмаза для различных направлений сканирования: а) – образец №1 и б) – образец №2. Иконки показывают изгиб кристаллографических плоскостей и положение рентгеновского пучка

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. В процессе релаксации упругих напряжений в эпитаксиальных структурах германия формируется сетка  $60^\circ$  – градусных дислокаций несоответствия [44] (Рис.5.12,а). Следов пластической деформации с образованием дислокаций несоответствия в эпитаксиальной структуре  $^{13}\text{C}/^{nat}\text{C}$  (001) (образец ПЗА-1) толщина пленки которого составляет  $\sim 80$  мкм, что почти на два порядка величины превышает критическое значение  $t_c \sim 1.1$  мкм [4], на рентгеновской топограмме (Рис.5.12,б) не наблюдается. Выявляются лишь следы механической обработки на обратной стороне подложки, идущие вдоль направления [100], являющегося направлением легкой полировки алмаза [32] (Рис.5.12,в). Причина этого, по-видимому, связана с тем, что температура эпитаксиального роста в  $950^\circ\text{C}$  мала, в сравнении с температурой плавления алмаза, поэтому дислокации малоподвижны и эффективная пластическая деформация, которая наблюдается в эпитаксиальной структуре германия, в пленке алмаза не происходит.

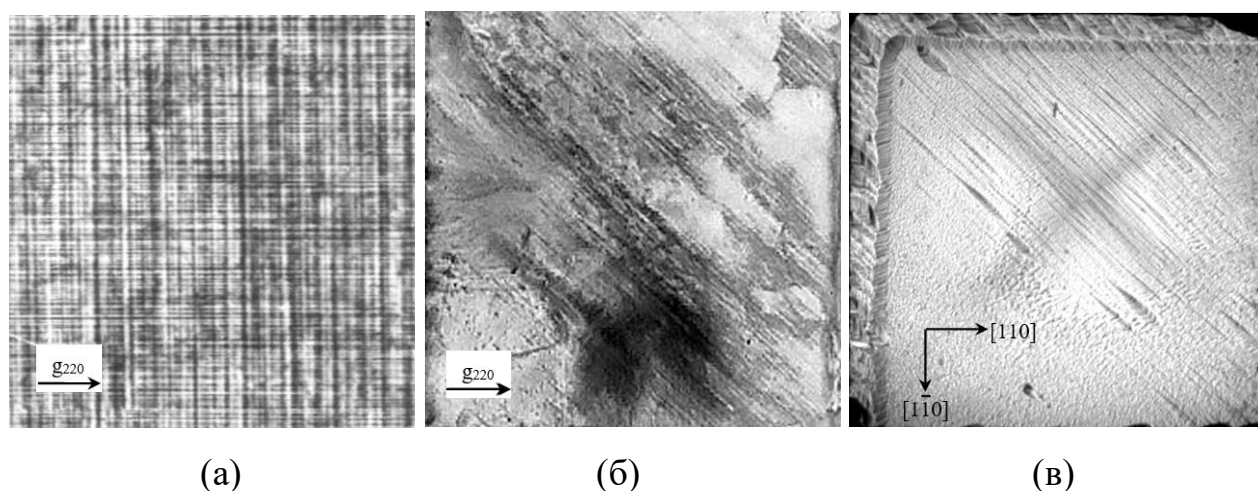


Рис.5.12.

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

## Выводы по Главе 5

Проведены сравнительные исследования особенностей деформации и реальной структуры гомоэпитаксиальных пленок алмаза и германия методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии. Установлено, что особенности распределения дислокаций в эпитаксиальных структурах германия и, частично, алмаза находятся в соответствии с распределением упругих напряжений в двухслойных структурах.

Эксперименты на ЭС германия по изменению их кривизны при послойном стравливании объясняют появление остаточного изгиба подложек и пленок за счет неоднородной по толщине пластической деформации при движении дислокаций в знакопеременном поле упругих напряжений.

Установлено существенное различие релаксационных процессов в CVD – пленках алмаза и его кристаллографического аналога германия. В процессе релаксации упругих напряжений в ЭС германия при толщинах пленок, превышающих критические, на межфазной границе формируется сетка 60 – градусных ДН. Следов пластической деформации с образованием ДН в исследованных ЭС алмаза толщины пленок, которых, почти на два порядка величины превышающими критические, не обнаружено.

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. Однако для окончательного ответа на эти вопросы требуется проведение более детальных исследований.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Показано, что в эпитаксиальных структурах алмаза с природным изотопическим составом по результатам проведенных измерений [1] несоответствие периодов составляет  $\Delta a/a \sim 4,8 \cdot 10^{-5}$ , что связано, 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 негативно сказывается при выращивании толстых пленок алмаза. Релаксация возникающих упругих напряжений в таких структурах приводит к формированию пучков дислокаций на границе плёнка–подложка и существенному повышению плотности дислокаций в эпитаксиальных пленках.

3. Обнаружено, что в изотопически модифицированных пленках алмаза  $^{13}\text{C}$  (99,96%), выращенных на подложках Ib алмаза наблюдается существенное уменьшение периода кристаллической решетки  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim (1,1 \div 1,2) \cdot 10^{-4}$ , что в целом, согласуется с результатами прецизионных измерений периода решетки в изотопически модифицированных кристаллах алмаза группы Pa с низким содержанием азота,  $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Наблюдаемое различие обусловлено, главным образом, неоднородностью подложек Ib алмаза, что затрудняет проведение измерений и снижает их точность.

4. Определены 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).

5. В результате сравнительного исследования 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 особенности в распределении дислокаций в толстых пленках.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Analysis of Synthetic Diamond Single Crystals by X-Ray Topography and Double-Crystal Diffractometry / I.A. Prokhorov [et al.] // *Crystallography Reports*. 2013. Vol. 58, No 7. P. 1010–1016.
2. Quantum Isotope Effect in Silicon at Low Temperatures / P.V. Enkovich [et al.] // *J. Exp. Theor. Phys.* 2019. Vol. 128. P. 207-211.
3. Дроздов Ю.Н. Рентгеновская дифрактометрия гетероэпитаксиальных слоев многослойных структур на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 2006. 404 с.
4. Srivastava G.P. Theory of Thermal Conduction in Nonmetals // *MRS Bulletin*. 2001. Vol. 26. P. 445–450.
5. Plekhanov V.G. Application of Isotopic Materials Science in Bulk and Low-Dimensional Structures. In: *Introduction to Isotopic Materials Science*. Springer Series in Materials Science // Cham. Springer. 2018. Vol. 248. P.139–278.
6. Optical Signatures of Silicon-Vacancy Spins in Diamond / T.C. Müller [et al.] // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3328.
7. 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.
8. Plekhanov V.G. Isotope Effects in Lattice Dynamics // *Phys. Usp.* 2003. Vol. 46. P. 689–715.
9. Boron Incorporation Issues in Diamond When TMB is Used as Precursor: Toward Extreme Doping Levels / P.N. Volpe [et al.] // *Diamond and Related Materials*. 2012. Vol. 22. P. 136–141.
10. Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond films / H. Umezawa [et al.] // *Physics*. 2012. Vol. 1. P. 22.

11. Doping-induced Anisotropic Lattice Strain in Homoepitaxial Heavily Boron-Doped Diamond / T. Wojewoda [et al.] // *Diamond and Related Materials*. 2008. Vol. 17. P. 1302-1306.
12. Electronic Structures of Heavily Boron-doped Superconducting Diamond Films / T. Yokoya [et al.] // *MRS Proceedings*. 2006. Vol. 956. P. 0956-J03-01.
13. Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Doping Level in Single-Crystalline Diamond Films / E. Bustarret [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 237005.
14. Electrical Transport in Heavily B-Doped Epitaxial Diamond and NCD / M. Nesladek [et al.] // *MRS Proceedings*. 2006. Vol. 956. P. 0956-J03-02.
15. Superconductivity in Polycrystalline Boron-Doped Diamond Synthesized at 20 GPa and 2700 K / N. Dubrovinskaia [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 033903.
16. Fabrication and Fundamental Characterizations of Tiled Clones of Single-Crystal Diamond with 1-inch Size / H. Yamada [et al.] // *Diamond and Related Materials*. 2012. Vol. 24. P. 29–33.
17. X-ray Topography Studies of Dislocations in Single Crystal CVD Diamond / M.P. Gaukroger [et al.] // *Diamond & Related Materials*. 2008. Vol. 17. P. 262–269.
18. Growth of Large Size Diamond Single Crystals by Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition: Recent Achievements and Remaining Challenges / A. Tallaire [et al.] // *Coptes Rendus Physique*. 2014. Vol. 14. P. 169–184.
19. Ральченко В.Г., Конов В.И. CVD-алмазы: применение в электронике // *Электроника: Наука, технологии, бизнес*. 2007. № 4. С. 58–67.
20. Методы двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии в анализе реальной структуры кристаллов / Д.А. Романов [и др.] // *Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов: Тез. докл. VIII межд. конф. Москва*. 2019. С. 193.
21. 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.

22. Рентгенодифракционные исследования эпитаксиальных CVD пленок алмаза с модифицированным изотопическим составом / Д.А. Романов [и др.] // Научно-технические проблемы приборостроения и развитие инновационной деятельности в вузе: Матер. Всеросс. научно-технической конф. Калуга. 2015. Т. 3. С. 120.

23. The Defect Structure of Ion-Implanted  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  Superlattices / B. Cooman [et al.] // MRS Proceedings. 1985. Vol. 56. P. 333.

24. Tu K. Elastic Constants Tables and Conversions // Electronic Thin-Film Reliability. 2010. Vol. 16. P. 373–379.

25. Effect of GaAs Substrate Misorientation on  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  Crystalline Quality and Photovoltaic Performance / M.C. Tseng [et al.] // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518, No. 24. P. 7213–7217.

26. Ломов А.А. Развитие рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии высокого разрешения для исследования многослойных гетероструктур: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Москва. 2006. 369 с.

27. HPHT Growth and X-Ray Characterization of High-Quality Type IIa Diamond / R.C. Burns [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 14.

28. Nitrogen and Hydrogen in Thick Diamond Films Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition at Variable  $\text{H}_2$  Flow Rates / L. Nistor [et al.] // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 8741.

29. Hydrogen, Boron and Nitrogen Atoms in Diamond: A Quantum Mechanical Vibrational Analysis / F.S. Salustro [et al.] // Theor. Chem. Acc. 2018. Vol. 137. P. 154.

30. Lang A.R. Dilatation, density and nitrogen content 1 in type Ia diamonds: previous work and proposed experiments // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26. P. 2239.



31. Bolkhovityanov Yu.B., Sokolov L.V. Ge-on-Si Films Obtained by Epitaxial Growing: Edge Dislocations and their Participation in Plastic Relaxation // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. Vol. 27, No. 4. P. 043001-1-12.
32. Характеризация структурных параметров кристаллов методами рентгеновской дифрактометрии и топографии / Д.А. Романов [и др.] // *Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Матер. региональной научно-технической конф. Калуга.* 2018. Т. 2. С. 216.
33. Сравнительные рентгенодифракционные исследования эпитаксиальных CVD пленок германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // *Рентгеновская оптика – 2016: Докл. конф. Черногловка.* 2016. С. 74–76.
34. Bowen D.K., Tanner B.K. *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography.* London: Taylor and Francis Publ., 2002. 256 p.
35. Lider V.V. X-Ray Diffraction Topography Methods (Review) // *Phys. Solid State.* 2021. Vol. 63. P. 189–214.
36. Суворов Э.В. Методы исследования реальной структуры и состава материалов: Учебно-методический комплекс дисциплины. М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. 163 с.
37. Синтез монокристаллов алмаза в СВЧ-плазме / А.П. Большаков [и др.] // *Прикладная физика.* 2011. № 6. С. 104.
38. High-Rate Growth of Single Crystal Diamond in Microwave Plasma in  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  Gas Mixtures in Presence of Intensive Soot Formation / V.G. Ralchenko [et al.] // *Diamond and Related Materials.* 2016. Vol. 62. P. 49–57.
39. Разработка детекторов ионизирующих излучений для ядерной энергетики на основе искусственного алмазного материала / В.Н. Амосов [и др.] // *Приборы и техника эксперимента.* 2010. № 2. С. 44–51.
40. 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.

41. X-ray Diffraction Characterization of Epitaxial CVD Diamond Films with Natural and Isotopically Modified Compositions / D.A. Romanov [et al.] // Crystallography Reports. 2016. Vol. 61, No. 6. P. 979–986.
42. CVD-алмаз<sup>13</sup> – новый ВКР- активный кристалл / А.А. Каминский [и др.] // ДАН. 2015. Т. 465, № 6. С. 665.
43. Watanabe H., Nebel C.E., Shikata S. Isotopic Homojunction Band Engineering From Diamond // Science. 2009. Vol. 324. P. 1425.
44. Watanabe H., Shikata S. Superlattice Structures from Diamond // Diamond Relat. Mater. 2011. Vol. 20. P. 980.
45. Особенности релаксационных процессов в CVD пленках германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // Структурные основы модифицирования материалов: Тез. Докл. XV Международного семинара. Обнинск. 2019. С. 49–50.
46. Very First Relaxation Steps in Low Temperature Buffer Layers SiGe/Si Heterostructures Studied by X-Ray Topography / N. Burle [et al.] // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 133. P. 77–82.
47. Теоретическое и экспериментальное определение начальной стадии пластической релаксации напряжений несоответствия в гетеросистеме подложка (111)–островки пленки / И.Д. Лошкарев [и др.] // Известия РАН, серия физическая. 2012. Т. 76, № 3. С. 425–428.
48. Malygin G.A. Dislocation Self-Organization Processes and Crystal Plasticity // Phys. Usp. 1999. Vol. 42. P. 887–916.
49. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1979. 560 с.
50. Особенности пластической деформации эпитаксиальных CVD пленок германия и алмаза / Д.А. Романов [и др.] // Научно-технологические и машиностроительные инновационные технологии в вузе: Матер. региональной научно-технической конф. Калуга. 2016. Т. 2. С. 219–225.
51. Труханов Е.М., Колесников А.В., Лошкарев И.Д. Дальнедействующие напряжения в эпитаксиальной пленке, созданные

дислокациями несоответствия // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. № 1. С. 24–31.

52. Определение остаточных напряжений в пластически деформированных эпитаксиальных композициях / И.А. Прохоров [и др.] // Кристаллография. 1992. Т. 37, № 5. С. 1287–1297.

53. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1976. 477 с.

54. Structural Defects in Homoepitaxial Diamond Layers Grown on Off-Axis Ib HPHT Substrates / T. Bauer [et al.] // Phys. Status. Solidi. A. 2006. Vol. 203, No. 12. P. 3056–3062.

55. Bauer Th., Schreck M., Stritzker B. Homoepitaxial Diamond Layers on Off-Axis Ib HPHT Substrates: Growth of Thick Films and Characterisation by High-Resolution X-Ray Diffraction // Diamond Relat. Mater. 2006. No. 15. P. 472 – 478.

56. Growth Striations and Dislocations in Highly Doped Semiconductor Single Crystals / I.A. Prokhorov [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2008. Vol. 310. P. 5477–5482.

57. Рентгенотопографические исследования микросегрегации в кристаллах / И.А. Прохоров И.А. [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 5. С. 42–46.

58. Unusual Type of Extended Defects in Synthetic High Pressure–High Temperature Diamond / A.A. Shiryaev [et al.] // Cryst. Eng. Comm. 2018. Vol. 20, No. 47. P. 7700-7705.

59. First observation of electronic structure of the even parity boron acceptor states in diamond / V.N. Denisov [et al.] // Physics Letters A. 2012. Vol. 376, No. 44. P. 2812–2815.

60. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity / S.N. Polyakov [et al.] // Nanoscale Res. Lett. 2016. Vol. 11, No 1. P. 1-9.

61. Critical Boron-Doping Levels for Generation of Dislocations in Synthetic Diamond / M.P. Alegre [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 173103.

62. Shchukin V.A., Ledentsov N.N., Bimberg D. Growth and Characterization Techniques // Epitaxy of Nanostructures. Nano-Science and Technology. 2004. Vol. 1. P. 15–55.