

ЛАТЕРАЛЬНОЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОЕ НАРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ СЛОЕВ В СВЧ-ПЛАЗМЕ СКВОЗЬ ПОРЫ В МАСКЕ ИЗ НАНОСФЕР SiO₂ НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Ю.М. Крылов¹⁾, Д.Н. Совык¹⁾, В.Г. Ральченко¹⁾, А.П. Большаков¹⁾, В.В. Артемов²⁾,
А.Л. Васильев²⁾, А.К. Мартынов¹⁾, И.А. Федорова¹⁾, В.М. Масалов³⁾, А.Ф. Попович^{1), 4)}

¹⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, Москва 119991, ГСП-1, Россия, krylov@nsc.gpi.ru, sovyk@nsc.gpi.ru,
vg_ralchenko@mail.ru, bolshak@ran.gpi.ru, art.martyanov@gmail.com,
vil2276@gmail.com, lex78@mail.ru.

²⁾Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
НИЦ «Курчатовский институт», Ленинский пр. 59, Москва 119333,
vladimir.artemov@gmail.com, a.vasiliev56@gmail.com

³⁾Институт физики твердого тела РАН,
ул. Академика Осипьяна 2, Черноголовка 142432, Московская обл., masalov@issp.ac.ru

⁴⁾Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
РАН, пл. Введенского 1, Фрязино 141190, Московская обл., Россия, lex78@mail.ru

Латеральное эпитаксиальное наращивание (epitaxial lateral overgrowth – ELO), основанное на росте кристаллических пленок сквозь узкие каналы в инертной маске, используется для снижения плотности дислокаций, распространяющихся от границы пленка-подложка, а частности при синтезе GaN. При боковом росте дислокации, направленные, как правило, по нормали к подложке, образуются реже. Мы реализовали процесс ELO при осаждении монокристаллического алмаза с использованием самоорганизующейся нанопористой маски из упорядоченных наносфер SiO₂ со структурой опала. Мaska, состоящая из двух монослоев сфер SiO₂ (диаметром ~240 нм), осаждена на подложки синтетического алмаза с ориентацией (100). Далее, эпитаксиальный рост алмаза проводили в СВЧ-плазме в смеси CH₄-H₂-O₂. Добавление кислорода в плазму минимизировало травление SiO₂ атомарным водородом плазмы. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии подтверждено, что сформированный сплошной (~4 мкм) слой CVD алмаза поверх маски, является монокристаллическим. Представлен анализ дислокационной структуры пленки, дополненный данными спектроскопии КР и фотолюминесценции. Новый метод ELO перспективен для создания низкодефектных монокристаллов алмаза для электроники и фотоники.

Ключевые слова: CVD алмаз; СВЧ-плазма; эпитаксия; опаловая маска; TEM; рамановская спектроскопия.

EPITAXIAL LATERAL OVERGROWTH OF SINGLE CRYSTAL DIAMOND LAYERS IN MICROWAVE PLASMA THROUGH POROUS MASK OF SiO₂ SPHERES ON DIAMOND SUBSTRATE

Y. Krylov¹⁾, D. Sovyk¹⁾, V. Ralchenko¹⁾, A. Bolshakov¹⁾, V. Artemov²⁾, A. Vasiliev²⁾,
A. Martyanov¹⁾, I. Fedorova¹⁾, V. Masalov³⁾, A. Popovich^{1), 4)}

¹⁾Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova Str.,
119991 Moscow, Russia, krylov@nsc.gpi.ru, vg_ralchenko@mail.ru, bolshak@ran.gpi.ru,
sovyk@inbox.ru, art.martyanov@gmail.com, vil2276@gmail.com, lex78@mail.ru

²⁾Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre «Crystallography
and Photonics», 59 Leninskiy Ave., 119333 Moscow, Russia,
vladimir.artemov@gmail.com, a.vasiliev56@gmail.com.

³⁾Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences,
2 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia,
masalov@issp.ac.ru.

⁴⁾Fryazino branch of V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics

of the Russian Academy of Sciences,
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Moscow Region, Russia, lex78@mail.ru

We introduce a method of epitaxial lateral overgrowth (ELO) of monocrystalline diamond using a self-organized mesoporous mask made of silica spheres. The mask consists of two monolayers of face-centered cubic packed spheres of 240 nanometers diameter and pore size of 54-106 nm, with opaline structure. The sphere's bilayer was prepared by vertical deposition on a high-pressure high-temperature (HPHT) diamond substrate with (100) orientation. The diamond epitaxy was performed in a microwave plasma CVD reactor (2.45 GHz) under the following conditions: a gas mixture of 8% methane and 2% oxygen in hydrogen, magnetron power of 3.4 kW, pressure about 53 Torr, and the substrate temperature of ~750°C. The key features of the process include (i) the passage of active plasma radicals through voids in the SiO₂ mask, and (ii) forcing the diamond growth in a wavy mode, deflecting from vertical direction, in which dislocations mostly spread. The microstructure, elemental and phase composition of the overgrown CVD diamond (4 microns thick) were investigated with SEM, HRTEM, STEM, EBSD, EDX, Raman spectroscopy, and photoluminescence, and the film single crystallinity was confirmed. Spatial distribution of dislocations and other defects in the film was defined from TEM images. Also, as a side effect the diamond doping with Si (due to a slight etching of SiO₂ by plasma) manifested itself with a strong line of SiV color center at 738 nm in photoluminescence spectrum. The results show that the proposed ELO method, is promising for growth of low-defect diamond material, particularly for electronic and photonic applications.

Keywords: CVD diamond; epitaxy; microwave plasma; opal mask; TEM; Raman spectroscopy.

Введение

Алмаз, с его уникальным сочетанием физических свойств, привлекает в последнее время большое внимание в связи с применениями в электронике и фотонике [1,2]. Однако структурные дефекты, такие как дислокации и точечные дефекты, которые присутствуют даже в довольно чистых синтетических алмазах, осложняют использование алмазных монокристаллов в диодах, детекторах ионизирующего излучения, фотонных источниках в квантовых устройствах. Одним из источников дефектов в алмазных слоях, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (CVD процесс), являются дислокации, прорастающие от поверхности подложки, обычно, изготовленной из монокристалла алмаза, синтезированного методом высоких давлений и температур (HPHT).

Среди эффективных методов снижения плотности дислокаций рассматривается латеральное эпитаксиальное наращивание (epitaxial lateral overgrowth - ELO), при котором используется маска на поверхности подложки для блокировки распространения дефектов. Например, маски в виде периодических полос из металлов (Ir, Au, Ti, Pt, Mo/Pd, Ni) или диэлектриков (SiO₂), наносятся на подложку, оставляя открытые окна для эпитаксии CVD алмаза [3].

За счет трехмерного роста алмаз со временем покрывает маску, сохраняя структуру монокристальной. Этот метод уже показал свою эффективность в улучшении характеристик электронных устройств, таких как УФ-детекторы [3] и диоды Шоттки [4].

Мы исследовали возможности метода ELO с использованием маски нового типа в виде пленки из упорядоченных сферических наночастиц SiO₂ со структурой опала, и характеризовали полученный эпитаксиальный алмазный слой.

Методика эксперимента

На подложки HPHT алмаза с ориентацией (100) методом вертикального осаждения наносили опаловый слой из двух монослоев SiO₂ сфер диаметром 241±4 нм с ГЦК структурой. Подложку при этом вытягивали из суспензии с постоянной скоростью около 200 нм/с [4] с использованием акустического воздействия на суспензию (белый шум с частотой 1250 Гц). Водная суспензия из данных наночастиц была получена двустадийным методом гидролиза тетраэтоксисилана (TEOS) [4]. Затем образец отжигали при 700°C в вакууме для удаления примесей из пор.

Плазмохимический синтез алмаза проводился на установке «Ardis-300» в смеси CH₄ (8%) - O₂ (2%) - H₂, мощность СВЧ

излучения 3.4 кВт, давление 49-57 Торр, температура подложки 720-780°C, длительность роста – 6 часов. Толщина алмазного слоя над опалом – около 3 мкм.

Результаты эксперимента

Исследование микроструктуры алмазной пленки методами SEM, HRTEM, STEM, EBSD, EDX показало, что сплошная алмазная пленка формируется на поверхности опала после того, как алмаз преодолевает извилистый путь по каналам между сферическими частицами опала (рис. 1). Карта дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на сравнительно большом участке 30×30 мкм выявила только кристаллографическую ориентацию (100) у пленки CVD алмаза. HRTEM и STEM выявили снижение плотности дислокаций с $4.5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ в пленке в области контакта с опалом до $1 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ на внешней границе алмазной пленки (при удалении от маски).

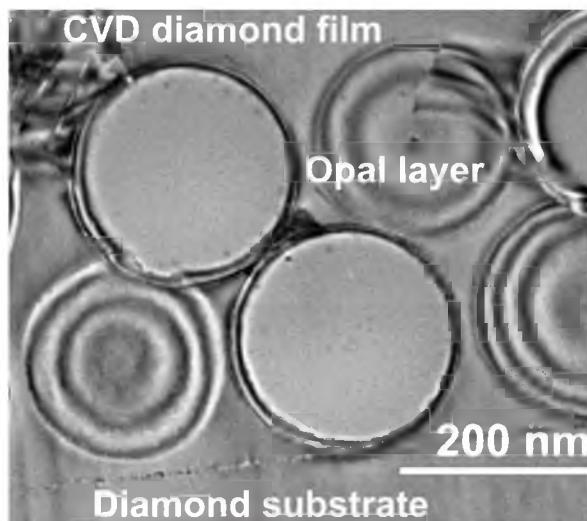


Рис. 1. Изображение TEM сечения системы пленка/подложка вблизи интерфейса, с двумя монослоями сфер SiO₂. Толщина пленки 3.1 мкм

Спектроскопия комбинационного рассеяния показала высокое качество эпитаксиального CVD слоя: в спектрах регистрируется лишь узкая линия ненапряжённого алмаза на частоте 1332.5 см⁻¹ с шириной на полувысоте 2.1 см⁻¹. В спектрах фотолюминесценции при возбуждении на длине волны 457.5 нм обнаружива-

ется интенсивная линия от центра окраски кремний-вакансия SiV (738 нм); кремний попадает в растущую решётку алмаза при подтраве SiO₂ маски в водородной плазме. Таким образом, происходит автолегирование алмаза кремнием, что может быть целенаправленно использовано в задачах фотоники.

Заключение

Упорядоченные монослои коллоидных наносфер SiO₂ впервые применены в качестве пористой маски для проведения процесса латерального эпитаксиального наращивания CVD-алмаза в СВЧ плазме на подложках из монокристаллов алмаза. Подтверждена монокристальная структура полученной алмазной пленки. Предложенный подход ELO перспективен для снижения концентрации дислокаций в CVD алмазе.

Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 23-42-00120.

Библиографические ссылки

1. Zhao F., He Y., Huang B., Zhang T., Zhu H. A review of diamond materials and applications in power semiconductor devices. *Materials* 2024; 17: 3437.
2. Arnault J.C., Saada S., Ralchenko V. Chemical vapor deposition single-crystal diamond a review. *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters* 2022; 16: 2100354.
3. Wang Y.F., Chang X., Liu Z., Fu J., Zhao D., Shao G., et al. Lateral overgrowth of diamond film on stripes patterned Ir/HPHT-diamond substrate. *Journal of Crystal Growth* 2018; 489: 51-56.
4. Ohmagari S., Yamada H., Tsubouchi N., Umezawa H., Chayahara A., Tanaka S., et al. Large reduction of threading dislocations in diamond by hot-filament chemical vapor deposition accompanying W incorporations. *Applied Physics Letters* 2018; 113: 032108.
5. Ralchenko V., Bolshakov A., Sovyk D., Artemov V., Vasiliev A., Krylov Yu., et al. Epitaxial lateral overgrowth of single crystal diamond through self-assembled highly ordered porous colloidal SiO₂ opal mask. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2025; 196: 109642.